

20 NOV. 1978

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 469791	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
12 MAYO 1978	



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 27 21 985.8	14 de mayo de 1.977	República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G 16/83, 71/04	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE POLIADICION DE POLIISOCIANATO.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Artur Reischl, Wolfgang Wenzel.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de productos de poliadicción de poliisocianato nuevos, sin espumar, conteniendo grupos uretano y/o úrea, llevando tanto grupos catiónicos homopolarmente ligados como también aniónicos, a los productos de poliadicción obtenidos según este procedimiento, así como a su empleo para el recubrimiento de estructuras laminares flexibles y no flexibles.

Ya se conocen procedimientos para la obtención de productos de poliadicción de poliisocianato conteniendo grupos uretano y/o úrea iónicamente modificados. Patente alemana 880.485, DAS 1.044.404, patente US 3.036.998, patente alemana 1.178.586, 1.184.946, DAS 1.237.306, DAS 1.495.745, DOS 1.595.602, DOS 1.770.068, DOS 2.019.324, DOS 2.035.732, DOS 2.446.440, DOS 2.345.256, DOS 2.345.527, DOS 2.427.274, patente US 3.479.310 y Angewandte Chemie 82, 35 (1970).

Los procedimientos descritos en esta literatura señalada se basan en el principio de incorporar grupos iónicos en una cadena macromolecular de una molécula de poliuretano-poliúrea por medio de ciertos dioles introducidos en el prepólímero, o por medio de aminas modificadas que actúan como prolongadores de cadena para los prepolímeros de los cuales cada uno contiene como mínimo dos funciones NCO en posición final. La fase continua de las dispersiones de poliuretano conocidas es bien agua, agua-disolventes orgánicos en mezcla, o un medio orgánico puro, por ejemplo, un disolvente o un poliéter-poliol o poliéster-poliol. En las dispersiones iónicas usuales en el mercado se trata bien de dispersiones aniónicas o bien catiónicas con todas las ventajas y desventajas conocidas de los respectivos grupos iónicos. Así muestran las disper-

siones catiónicas, por ejemplo, excelentes propiedades de adhesión sobre los más distintos materiales, pero en comparación con las dispersiones aniónicas tienen una estabilidad al electrolito y al almacenamiento relativamente más reducida. Sería por lo tanto de máximo interés combinar las propiedades deseadas de ambos sistemas diferentemente cargados. No han faltado ensayos en este sentido.

La idea evidente de combinar las ventajosas propiedades inherentes a los dos diferentes sistemas mezclando, por ejemplo, dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos con dispersiones acuosas de poliuretanos catiónicos fracasa debido a su incompatibilidad, que se menciona, por ejemplo, en DOS 1.237.306, DOS 1.570.602 ó DOS 2.141.807. Solo cuando se emplea simultáneamente un disolvente orgánico miscible con agua, en el que en caso dado se disuelva una parte del constituyente sólido, es en algunos casos posible formar un simplex de dispersión catiónica y aniónica preparadas independientemente, (DOS 2.427.247).

También es conocido que los poliuretanos se pueden reticular iónicamente mediante formación de un sistema de reticulación iónico que, en el caso de las dispersiones acuosas de poliuretano se obtiene por formación de una sal interna entre los grupos capaces de formación de sal, tales como los átomos de nitrógeno terciarios incorporados en una cadena macromolecular y grupos ácido libres (DAS 1.237.30,6, patente británica 1.076.688, publicación alemana DOS 1.495.847). Mediante este efecto de reticulación se eleva, conforme a lo esperado, la resistencia y elasticidad de los correspondientes productos de procedimiento.

Asímismo se conocen procedimientos para obtener

poliuretanos con estructuras de betaina que se pueden mantener como tales o transformar con bases inorgánicas u orgánicas en sales de poliuretanos con propiedades aniónicas, o también, a opción, con agentes de cuaternización o formadores de sal ácidos en sales de poliuretanos con propiedades catiónicas (DAS 1.237.306, DOS 2.237.114, DOS 2.536.678, patente US 3.903.032, patente US 3.997.490 y Angewandte Chemie 82, 53 ff. (1970)).

Los poliuretanos iónicos que llevan centros de iones de carga, descritos en la literatura mencionada, preferentemente dispersados en agua, no se pueden realizar las combinaciones de propiedades deseadas. El origen de ello parece ser la intensa interacción de los grupos de iones de diferente carga dentro de la estructura betaina, que en parte cubre las propiedades ligadas al tipo de ión. Una solución a este problema se considera en general como básicamente imposible, ya que, por ejemplo, la formación de simplex, por combinación de dispersión acuosa catiónica con dispersión acuosa aniónica tropieza con dificultades insuperables y solo se puede lograr con ayuda de disolventes orgánicos compatibles con agua.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que, sin embargo, es posible sintetizar productos de poliadición de poliisocianato iónicos, no espumables, llevando grupos uretano y/o úrea, que contienen tanto grupos catiónicos enlazados en forma homopolar así como también grupos aniónicos enlazados en forma homopolar, que son solubles o bien dispersables en agua y/o disolventes o bien agentes de dispersión orgánicos y que, finalmente, reúnen en sí las conocidas ventajas de los poliuretanos aniónicos y catiónicos conocidos.

En los productos de poliadición hallados según la

5 presente invención no se trata ni de productos iónicamente reticulados, ni de sistemas en forma de betaina; más bién se presentan verdaderos amfolitos cuyas propiedades se determinan tanto por las agrupaciones aniónicas como también por las agrupaciones catiónicas. Contrario a todo lo esmerado se púdo apreciar además que estos amfolitos de la presente invención si bien tienen la hidrofilia necesaria para su dispersión en agua, sin embargo después de la aplicación son tan hidrófobos que se destacan en comparación con las películas de dispersiones análogas puramente catiónicas o puramente aniónicas por un esponjamiento en agua especialmente bajo. En esto se diferencian también especialmente de las películas de las dispersiones que contienen betaina, que muestran más bien una peor estabilidad al agua en comparación con las películas de las dispersiones aniónicas o catiónicas.

15 Sorprendentemente, los productos de poliadición según la presente invención son también mucho más adecuados que, por ejemplo, las dispersiones simplex conteniendo dimetilformamida, para los procesos de coagulación según las publicaciones alemanas DOS 1.270.276, DOS 1,694.171, DOS 2.345.356 ó DOS 2.427.274, ya que influncian mucho menos desfavorablemente el proceso industrialmente esencial de la extracción por lavado del disolvente orgánico que las dispersiones simplex según el actual estado de la técnica. El disolvente orgánico, por ejemplo, la dimetilformamida, se puede extraer prácticamente en forma cuantitativa con mucha menos agua en un proceso de lavado, lo que no es posible con los agentes auxiliares de coagulación de carácter simplex.

25 Las dispersiones acuosas de los productos de poliadición de la presente invención muestran, por lo demás,

30

debido a su contenido en grupos catiónicos, una capacidad de adhesión excelente sobre los más distintos materiales, tales como por ejemplo vidrio, metal, materiales sintéticos, textiles, cuero. Debido a su contenido en grupos aniónicos es su estabilidad al electrolito en un múltiplo superior que la estabilidad al electrolito de las dispersiones análogas puramente catiónicas.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato, no espumados, conteniendo grupo uretano y/o grupos úrea, conteniendo simultáneamente grupos aniónicos químicamente fijado y grupos catiónicos químicamente fijados, por reacción de

- a) poliisocianatos orgánicos, en caso dado empleando simultáneamente monoisocianatos orgánicos, con
- b) compuestos orgánicos que contengan como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato en el sentido de la reacción de adición de isocianato, en caso dado empleándose simultáneamente compuestos orgánicos que contengan grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato en el sentido de la reacción de adición de isocianato, empleándose como componente a) y/o b) compuestos que contengan grupos iónicos y/o grupos transformables en grupos iónicos, caracterizado porque como compuestos que contienen grupos iónicos o grupos transformables en grupos iónicos se emplean tanto
  - (i) los compuestos que llevan grupos aniónicos y/o grupos transformables en grupos aniónicos, así como también
  - (ii) los compuestos que contienen grupos catiónicos y/o grupos transformables en grupos catiónicos, donde una vez

efectuada la sintetización del producto de poliadicción los grupos transformables en grupos iónicos en caso dado presentes se transforman, como mínimo parcialmente, en forma en sí conocida, por neutralización o cuaternización, en grupos iónicos y donde, finalmente, la clase y las proporciones cuantitativas de los componentes de sintetización, así como, en caso dado, el grado de neutralización y cuaternización se selecciona de manera que en el producto de procedimiento finalmente obtenido se presente una proporción de equivalencia entre grupos catiónicos y aniónicos de 5:1 hasta 1:10 con un contenido total en grupos iónicos de 2-300 miliequivalentes por 100 g de sólido, y porque entre los grupos catiónicos y aniónicos químicamente fijados en el producto del procedimiento se presenta en cada caso, como mínimo, una agrupación uretano o úrea.

Objeto de la presente invención son también los productos de poliadicción de poliisocianato, sin espumar, conteniendo agrupaciones de uretano y/o úrea, caracterizados por contener 2-300 miliequivalentes por 100 g de grupos iónicos homopolarmente ligados, que se componen de grupos catiónicos y aniónicos en una proporción de equivalencia de 5:1 hasta 1:10, estando los grupos catiónicos separados de los grupos aniónicos como mínimo por una agrupación uretano y/o úrea.

Objeto de la presente invención es finalmente también el empleo de los productos de poliadicción de la presente invención en forma disuelta o dispersada en agua y/o disolventes o agentes de dispersión orgánicos para el recubrimiento de estructuras laminares flexibles o no flexibles.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear poliisocianatos no iónicos arbitrarios. Preferentemente se emplean diisocianatos de fórmula  $Q(NCO)_2$  donde

Q significa un resto hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 6 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de tales diisocianatos a emplear con preferencia son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetilisocianatometilciclohexano, isofofondiisocianato, 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianato-difenilpropano-(2,2), p-xililendiisocianato ó  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-m- ó p-xililendiisocianato, así como las mezclas de estos compuestos.

Naturalmente también es posible emplear en el procedimiento de la presente invención los poliisocianatos de mayor funcionalidad en sí conocidos en la química de los poliuretanos, o también los poliisocianatos modificados, en sí conocidos, que llevan, por ejemplo, grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretano y/o grupos biuret.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear, en caso dado, simultáneamente también monoisocianatos, tales como por ejemplo fenilisocianato, hexilisocianato ó dodecilisocianato, donde, sin embargo, mediante el empleo simultáneo de componentes de sintetización superiores a difuncional, se ha de evitar una rotura de cadena prematura.

Los compuestos no-iónicos en caso dado a emplear simultáneamente en el procedimiento de la presente invención,

conteniendo como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato son los compuestos orgánicos conteniendo en total dos grupos amino, grupos tiol, grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo, del peso molecular 62 - 10.000, preferentemente 500 hasta 6000. Con preferencia se emplean los correspondientes compuestos dihidróxi. El empleo simultáneo de compuestos trifuncionales o de mayor funcionalidad en el sentido de la reacción de poliadicción de isocianato, en reducidas proporciones para lograr un determinado de ramificación, es posible al igual que la utilización posible ya mencionada de poliisocianatos trifuncionales o de mayor funcionalidad para la misma finalidad. También se pueden emplear simultáneamente alcoholes monovalentes, tales como por ejemplo n-butanol, ó n-dodecanol en reducidas cantidades, sin embargo solo bajo las condiciones ya mencionadas en relación con los monoisocianatos.

Grupos hidroxilo a emplear preferentemente son los hidroxipoliésteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos, los hidroxipoliéteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos y/o hidroxipoliésteramida. Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y en caso dado adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores, o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica, y en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo,

por átomos de halógeno y/o insaturados. Como ejemplos de estos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloro-ftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol-ciclohexan-  
dimetanol-(1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicóxido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona, ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo,  $\omega$ -hidroxicapróico.

También los poliéteres que entran en consideración según la presente invención, preferentemente llevando dos grupos hidroxilo, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epíclorhidrina consigo

mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$ , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o fenoles, tales como, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), 4,4'-dihidroxidifenilpropano, o agua.

También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se forman, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536). Los poliéteres de mayor funcionalidad a emplear simultáneamente en caso dado en forma proporcional se obtienen en forma análoga por alcoxilación en sí conocida de moléculas de partida de mayor funcionalidad, por ejemplo, amoniaco, etanolamina, etilendiamina o sucrosa.

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos, o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en estos productos de politioéteres mixtos, politioéterésteres y politioeterésteramidas.

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

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales

como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con diarilcarbonatos, por ejemplo, difenilcarbonato o fosgeno.

5 Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, los condensados obtenidos de ácidos carboxílicos polivalentes saturados e insaturados o bien de sus anhídridos y aminalcoholes polivalentes saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, principalmente los condensados lineales. También se pueden utilizar los compuestos polihi-

10 droxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea.

Naturalmente también se pueden emplear simultáneamente glicoles sencillos, tales como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o hexametilenglicol.

Representantes de los compuestos a utilizar en

15 el procedimiento de la presente invención se describen, por ejemplo, en High Polymers, Vol XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54, y tomo II, 1-64, páginas 5-6 y 198-199, así

20 como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 hasta 71.

Además de estos componentes clásicos de sintetización de la química de los poliuretanos que no contienen

25 grupos iónicos (potenciales), en caso dado a emplear, se utilizan en el procedimiento de la presente invención simultáneamente, como ulteriores componentes de sintetización, compuestos que contienen como mínimo uno, preferentemente dos grupos reactivos, con respecto a los grupos isocianato, y, además, grupos

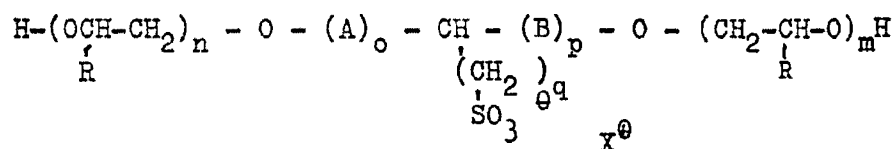
30 iónicos o grupos iónicos potenciales, transformables por

una simple reacción de neutralización o cuaternización en grupos iónicos. Entre estos se encuentran, por ejemplo, los isocianatos modificados con grupos iónicos (potenciales) tal y como se describen en las publicaciones alemanas DOS 1.939.911 DOS 2.227.111, DOS 2.359.613 y en la publicación alemana DOS 2.359.614, por ejemplo, los poliisocianatos aromáticos que llevan grupos ácido sulfónico libres, tal y como se obtienen por sulfonación de poliisocianatos aromáticos, tal como especialmente 2,4-diisocianato tolueno ó 4,4'-diisocianatodifenilmetano. También se pueden emplear simultáneamente los diisocianatos que reaccionan como agentes de cuaternización con respecto a las aminas, tal como por ejemplo clorohexilisocianato, m-clorometilfenilisocianato, cloruro 2,4-diisocianato-benzílico ó isocianatos que llevan grupos éster del ácido alquil-sulfónico, tal como por ejemplo 4-isocianato-bencenosulfonato de metilo, como compuestos con grupos iónicos potenciales en el procedimiento de la presente invención, ya que por su reacción con, por ejemplo, aminas terciarias se introducen asimismo en el producto de poliadición grupos catiónicos homopolarmente ligados.

Preferentemente se efectúa sin embargo en la realización del procedimiento de la presente invención la introducción de los grupos catiónicos y aniónicos mediante el empleo simultáneo de compuestos que lleven grupos catiónicos (potenciales) con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato y compuestos que lleven grupos aniónicos (potenciales) con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato. A este grupo de compuestos pertenecen por ejemplo, los poliéteres que llevan nitrógeno terciario, preferentemente con dos grupos hidroxilo en posición final, tal

y como se obtienen, por ejemplo, por alcoxilación de aminas que llevan dos átomos de hidrógeno enlazados al nitrógeno de la amina, tal como por ejemplo N-metilamina, anilina, N,N'-dimetilhidrazina, en forma en sí conocida. Tales poliéteres presentan por lo general un peso molecular que se encuentra entre 500 y 6000. Preferentemente se introducen, sin embargo, los grupos iónicos mediante el empleo simultáneo de compuestos de peso molecular comparativamente bajo con grupos iónicos (potenciales) y grupos reactivos respecto a los grupos isocianato. Ejemplos de estos se señalan en la patente US 3.479.310, publicación alemana DOS 2.437.218 ó DOS 2.426.401. También se pueden emplear simultáneamente como componentes de sintetización iónicos las diaminas que llevan grupos tioéter, por ejemplo, 2-aminofenil-(3-aminopropil)-tioéter ó dihidróxifosfonatos tal como por ejemplo la sal sódica del 2,3-dihidroxi-propanfosfonato de etilo, o la correspondiente sal sódica del ácido fosfónico sin esterificar.

Entre los componentes de sintetización iónicos (potenciales) preferentes se encuentran las N-alquildialcanolaminas, tales como por ejemplo N-metildietanolamina, N-etildietanolamina ó N-propildipropanolamina, los diaminosulfonatos de la clase descrita en la patente Canadiense 928.323, tal como por ejemplo, la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico, el ácido dimetilolpropiónico y los dioles de sulfonato de fórmula general

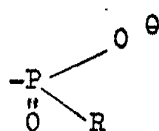
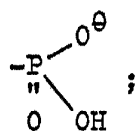
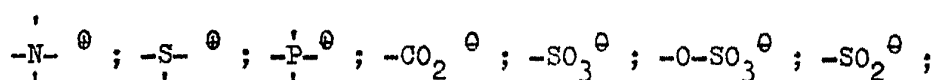


donde A y B significan restos hidrocarburo alifáticos divalen-

tes, iguales o diferentes, con 1 a 6 átomos de carbono, R significa hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 4 átomos de carbono o un resto fenilo,  $X^{\ominus}$  significa un catión de metal alcalino o un grupo amonio, en caso dado sustituido, n y m representan números iguales o diferentes de 0 hasta 30, o y p representan 0 ó 1 y q representa un número entero de 0 a 2.

La transformación de los grupos iónicos potenciales en caso dado incorporados inicialmente en el producto de poliadición a grupos iónicos se realiza en forma en sí conocida por neutralización de los grupos aniónicos y catiónicos potenciales por cuaternización de átomos de nitrógeno amínicos terciarios o bien de átomos de fósforo fosfínicos terciarios que se pueden presentar en los productos de poliadición de la presente invención cuando en lugar de las aminas terciarias mencionadas como ejemplo con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, en estas aminas terciarias se incorporaron fosfinas terciarias análogas, o por transformación de grupos tioéter, en caso dado presentes, en las correspondientes sales de sulfonio con agentes de cuaternización. Agentes de neutralización y cuaternización adecuados se describen en la patente US 2.479.310, columna 6.

En los productos de poliadición de la presente invención se encuentran por lo tanto especialmente los siguientes centros iónicos:



(R = resto alcoxi inferior)

De estos grupos iónicos tienen preferencia  $-\overset{+}{N}-$ ;  $-CO_2^-$ ;  $-SO_3^-$ , donde el grupo amónico cuaternario está incorporado preferentemente en la cadena principal del producto de poliadicción, si bien también son posibles grupos amonio enlazados en forma homopolar, en posición lateral, tal y como se pueden formar, por ejemplo, por reacción de átomos de halógeno lábiles incorporados en la cadena, que a su vez se incorporaron mediante el empleo de poliisocianatos o compuestos polihidroxílicos llevando átomos de hidrógeno lábiles, con aminas terciarias, tal como por ejemplo trietilamina, o por incorporación de, por ejemplo, glicoles llevando nitrógeno de amina terciario en posición lateral, tal como el 2-etil-2-dimetilaminometil-1,3-propandiol y ulterior cuaternización del nitrógeno terciario incorporado. Un método especialmente elegante para la incorporación de grupos tanto aniónicos como también catiónicos en los productos de poliadicción consiste, por ejemplo, en sintetizar un producto de poliadicción que lleve tanto grupos ácido sulfónico o grupos ácido carboxílico libres y átomos de halógeno lábiles, preferentemente átomos de cloro, que una vez efectuada la reacción de poliadicción se hace reaccionar con una amina terciaria, tal como por ejemplo trietilamina, donde se puede lograr simultáneamente una transformación de los grupos ácido en el correspondiente grupo de sal aniónica y una transformación del átomo de halógeno lábil en un grupo amonio cuaternario. Otra posibilidad para la introducción de grupos amonio cuaternarios en los productos de poliadicción de la presente invención consiste además, según el principio de la publicación alemana DAS 1.300.275 el emplear simultáneamente en la sintetización de los productos de poliadicción alcoholes monovalentes que lleven átomos de halógeno lá-

biles o bien grupos de ácido sulfónico, y alcoholes monovalentes que lleven grupos amino terciarios, presentándose los grupos amonio cuaternarios que se forman in situ, así introducidos en la cadena principal del producto de poliadicción.

5 La proporción de equivalencia de los cationes incorporados en los productos de poliadicción de la presente invención y los aniones homopolarmente incorporados se encuentra en la zona entre 5:1 hasta 1:10, encontrándose el contenido total de iones por lo general entre 2 y 300 miliequivalentes  
10 preferentemente entre 5 y 100 miliequivalentes por 100 g de sólidos.

Preferentemente se efectúa la incorporación de los grupos iónicos en los productos de poliadicción según la presente invención según los métodos 1) - 3) a continuación,  
15 pudiéndose hacer uso durante la sintetización de los productos de poliadicción también sucesivamente varios de estos métodos:

1. Los grupos iónicos (potenciales) se incorporan en el prepolímero a través de dioles iónicamente modificados (potencialmente) adecuados;
- 20 2. Los grupos iónicos (potenciales) se incorporan mediante aminas modificadas adecuadas con dos grupos amino primarios y/o secundarios en el producto de poliadicción;
3. Los grupos aniónicos o bien catiónicos (potenciales) se incorporan mediante ulterior modificación de un producto de  
25 poliadicción que lleve grupos catiónicos (potenciales) o bien aniónicos (potenciales), mediante un agente de modificación que lleve grupos NCO libres y grupos aniónicos (potenciales) o catiónicos (potenciales), cuidándose de que en el producto de poliadicción a modificar se encuentren grupos reactivos  
30 con respecto a los grupos NCO. De esta manera es posible sin-

tetizar productos de poliadición en los cuales los segmentos exclusivamente modificados en forma aniónica, más largos, están enlazados con segmentos modificados exclusivamente en forma catiónica, más largos.

5                    En los productos de poliadición de la presente invención se encuentran siempre simultáneamente cationes y aniones homopolarmente enlazados, y esto ni en forma de betainas ni en forma de un sistema intermolecularmente reticulado en forma iónica, esto significa, que no existen contraiones enlazados homopolarmente correspondientes a ambas clases de 10 iones enlazados homopolarmente.

La obtención según la presente invención de los productos de poliadición se puede desarrollar según procedimientos continuos y discontinuos, que dependen de la clase 15 del producto final, especialmente de si el anforito presente es un sólido, una solución o una dispersión en agua o una mezcla de agua y disolventes orgánicos o en un medio orgánico. Por regla general se prepara como producto intermedio según procedimientos conocidos en la química de los poliuretanos un prepolímero que ya tiene un carácter anfótero ó catiónico o aniónico. 20

Los productos de poliadición de la presente invención son en la práctica de especial interés como soluciones o dispersiones acuosas, soluciones o dispersiones en 25 mezclas de agua y disolventes orgánicos miscibles con agua o como soluciones o bien dispersiones en compuestos polihidroxílicos orgánicos. Es por lo tanto especialmente conveniente que la obtención de los productos de prepoliación de la presente invención vayan acompañados por la disolución o dispersión de 30 los mismos en los medios mencionados.

Tienen un interés práctico especialmente preferente las dispersiones acuosas de los productos de poliadicción de la presente invención, ya que estas dispersiones reúnen las ventajas conocidas de las dispersiones de poliuretano acuosas aniónicas o bien catiónicas.

En los productos de poliadicción de la presente invención disueltos o dispersados o bien a disolver o a dispersar en agua se encuentra la proporción equivalente entre aniones y cationes en la zona de 10:1 y 1:1, preferentemente 5:1 y 1:1, mientras el contenido en iones total asciende a 2-300, preferentemente 5-100 miliequivalentes por 100 g de sólido. En la preparación de las soluciones o bien dispersiones acuosas de los productos de poliadicción de la presente invención se incorporan antes de la dispersión los aniones como tales o en forma de grupos aniónicos potenciales en el producto de poliadicción, debieran presentarse sin embargo, antes de la disolución o dispersión, en forma de sal. Los grupos catiónicos se incorporan preferentemente primero en forma de grupos catiónicos potenciales, especialmente en forma de átomos de nitrógeno terciarios en el producto de poliadicción y se pueden transformar antes, durante o también después de la disolución o bien dispersión en la forma iónica. En principio también sería imaginable, pero no preferente, sintetizar por ejemplo un prepolímero de NCO llevando los grupos aminoterciarios, prolongar éste en fase acuosa con una diamina aniónica de la clase mencionada como ejemplo para transformar a continuación los grupos amino terciarios presentes por neutralización o bien cuaternización en los correspondientes grupos amonio. Esta variante por lo general solo se logra empleando grupos agitadores de velocidad especialmente alta durante la neutralización o bien

cuaternización.

Para la obtención de las soluciones o bien dispersiones de los productos de poliadición según la presente invención en agua se procede por lo tanto, por lo general, según una de las dos variantes siguientes:

1. Se prepara un producto de poliadición conteniendo centros aniónicos y centros catiónicos potenciales. Este se dispersa en agua y a continuación se transforma los grupos catiónicos potenciales presentes por neutralización con un ácido en grupos catiónicos. Aquí también es posible incorporar como mínimo una parte de los grupos aniónicos durante el proceso de dispersión haciendo reaccionar un prepolímero de NCO, que contiene grupos catiónicos potenciales y en caso dado grupos aniónicos, con una solución acuosa de un agente prolongador de cadenas que lleve grupos aniónicos (por ejemplo, diaminoalcansulfonatos de la clase arriba descrita como ejemplo). La proporción de equivalencia entre los grupos aniónicos y los grupos catiónicos debiera seleccionarse en esta variante 1) siempre de manera que también con una neutralización total de los grupos catiónicos potenciales esté presente un exceso en grupos aniónicos. La proporción de equivalencia entre aniones y cationes se encuentra por lo tanto en la zona entre 10:1 y 1,5:1, preferentemente entre 5:1 y 1,5:1.
2. Los grupos iónicos se introducen antes del proceso de disolución o bien de dispersión como tales en el producto de poliadición a disolver o bien a dispersar, o bien en un prepolímero de NCO que conduce al producto de poliadición. En el primero de los casos se efectúa a continuación la disolución o bien dispersión del producto de poliadición, mien

5 tras en el segundo de los casos la disolución o bien dis-  
persión del prepolímero de NCO va acompañada de su prolon-  
gación de cadena al producto de poliadición según la pre-  
sente invención, lo que se realiza, por ejemplo, empleando  
soluciones acuosas de agentes prolongadores de cadena de  
diamina en caso dado iónicamente modificadas, tal como por  
ejemplo dietilamina, hidrazina ó diaminoalcansulfonatos  
de la clase mencionada como ejemplo. Según esta variante  
2) también es posible reducir la proporción de equivalen-  
10 cia total entre aniones y cationes hasta a 1:1. Con una  
proporción de equivalencia entre 1,5:1 y 1:1 deberán estar  
sin embargo presentes ambas clases de iones como tales, y  
esto, como ya se ha mencionado, ni como betaina, ni como  
15 sistema intermolecularmente modificados en forma iónica.

En los productos de poliadición según la pre-  
sente invención se pueden incorporar, además de los centros  
hidrófilos, iónicos, mencionados también grupos hidrófilos no  
iónicos, empleándose, por ejemplo, los productos de partida y  
20 procedimientos según las publicaciones alemanas DOS 2.314.512,  
DOS 2.314.413, o bien de las solicitudes de patente alemana  
P 25 51 094.5, P 26 37 690.9 ó P 26 51 506.0. En los productos  
del procedimiento de la presente invención contribuyen los gru-  
pos iónicos sin embargo siempre a la hidrofilia del sistema  
25 total de la parte principal. La cuestión de sí en los sistemas  
acuosos mencionados se trata de soluciones o de dispersiones  
depende en primer lugar de la concentración de los centros hi-  
drófilos mencionados y se puede adaptar mediante variación co-  
rrespondiente de las proporciones cuantitativas de los produc-  
tos de partida fácilmente a las necesidades en cada caso.

30 En la preparación de las soluciones o bien dis-

persiones acuosas de los productos del procedimiento de la presente invención se pueden emplear, por lo demás, los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica introduciéndose sin embargo siempre en lugar de los centros aniónicos o catiónicos incorporados en estos procedimientos del actual estado de la técnica tanto centros aniónicos como también catiónicos en el producto de poliadición. Esto significa especialmente que la preparación de las soluciones o bien dispersiones se puede realizar según el procedimiento de disolvente tal y como se describe, por ejemplo, en la patente US 3.479.310 ó británica 1.076.688 o según el así llamado procedimiento de dispersión de fusión según la patente US 3.756.992 ó, finalmente, según el procedimiento de la solicitud de patente alemana P 25 43 091.5, correspondiente a la solicitud US 727.088. También se pueden emplear los procedimientos del actual estado de la técnica mencionados al principio para la obtención de los poliuretanos iónicos teniendo en consideración los criterios esenciales según la presente invención para la obtención de las soluciones o dispersiones en agua de los productos de poliadición de la presente invención. Con las dispersiones o soluciones acuosas de los productos de poliadición de la presente invención se pueden mezclar los agentes auxiliares y aditivos usuales, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.479.310, columna 8, línea 40 - columna 9, línea 10.

Las soluciones o bien dispersiones acuosas de los productos de poliadición de la presente invención son especialmente adecuadas para el recubrimiento de sustratos flexibles o no flexibles, arbitrarios, tales como por ejemplo textiles, cuero, madera, metal, materiales sintéticos, vidrio y

otros materiales. La aplicación se efectúa por lo general mediante rasqueta, pulverización o por vía electroforética. Otro terreno de aplicación interesante para las soluciones o bien dispersiones acuosas es el recubrimiento de pigmentos o también de vidrio en forma de aprestos acuosos. Las dispersiones acuosas se pueden emplear, además, también como adhesivos.

Como ya se ha mencionado, también las soluciones o bien dispersiones de los productos de poliadición según la presente invención en mezclas con agua o con disolventes orgánicos miscibles con agua tienen una considerable importancia práctica. Tales soluciones o bien dispersiones son especialmente adecuadas como agentes auxiliares de coagulación, por ejemplo, en el proceso de coagulación según la publicación alemana DOS 1.270.276, DOS 1.694.171, DOS 2.345.256 ó DOS 2.427.244.

En estas soluciones o bien dispersiones que en caso dado se presentan en forma gelatinosa, se encuentra como fase continua una mezcla de agua con disolventes miscibles con agua en una proporción volumétrica entre agua y disolvente de 1:99 hasta 90:10, preferentemente 1:99 hasta 25-75, y con especial preferencia 4:96 hasta 8:92. Disolventes preferentes son dimetil-formamida, tetrahidrofurano, acetona, metiletilcetona o tetrametilúrea. La dimetilformamida tiene especial preferencia. En caso de emplear los productos de poliadición de la presente invención como solución o bien dispersión en las mezclas mencionadas se recomienda, asegurar en su sintetización bien un exceso en aniones o un exceso de cationes dentro del margen arriba mencionado de 10:1 hasta 1:5, ya que con una proporción de equivalencia de 1:1 por lo general se obtienen sistemas muy altamente viscosos. Por lo general, las variantes

del procedimiento para la obtención de los productos de poliadición según la presente invención que se han de disolver o dispersar en mezclas de agua y de los disolventes mencionados, tiene solo un papel subordinado. Los productos de poliadición se sintetizan de los materiales de partida mencionados como ejemplo, pudiendose efectuar la transformación de los grupos iónicoa potenciales, en caso dado presentes, en grupos iónicos tanto en una mezcla de agua/disolvente como también antes de la introducción de los productos de poliadición en esta mezcla. La preparación de los productos de poliadición se puede realizar, por lo demás, en sustancias o también en solución, preferentemente en uno de los disolventes mencionados como ejemplo. Una variante especialmente sencilla consiste, por ejemplo, en preparar en dimetilformamida un prepolímero de NCO que lleve nitrógeno de amina terciario, obtener de éste por cuaternización el correspondiente prepolímero llevando grupos catiónicos y prolongar entonces éste con una solución acuosa de una diamina aniómicamente modificada. Aquí se forma directamente una solución o bien dispersión de un producto de poliadición según la presente invención en mezcla con agua y dimetilformamida. La pregunta si finalmente se encuentran soluciones o dispersiones o bien geles de los productos de poliadición de la presente invención es una cuestión del contenido en grupos hidrófilos y también una cuestión de la proporción de disolvente en la mezcla de agua/disolvente.

Otro importante terreno de aplicación para los productos de poliadición según la presente invención es su transformación en una solución o bien dispersión en compuesto polihidroxílicos orgánicos, tal y como se emplea en forma conocida para la obtención de poliuretanos y tal como se ha mencionado

ya más arriba como ejemplo de componentes de sintetización no iónicos para los productos de poliadición de la presente invención.

5                   Tales soluciones o bien dispersiones de los  
productos de poliadición en compuestos polihidroxílicos orgánicos representan materiales de partida especialmente valiosos para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano ya que le imprimen a los materiales sintéticos de poliuretano las ventajosas propiedades inherentes a ellos. Así, por  
10                   ejemplo, los materiales espumados de poliuretano obtenidos de tales soluciones o bien dispersiones son por lo general mucho más hidrófilos que los materiales de poliuretano obtenidos de los correspondientes compuestos polihidroxílicos sin los productos de poliadición de la presente invención. Los productos  
15                   de poliadición según la presente invención conteniendo soluciones o bien dispersiones con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato son, por lo demás, también valiosos productos de partida para la obtención de adhesivos de uno y de dos componentes o lacas a base de poliuretano.  
20                   Los productos del procedimiento de la presente invención se pueden emplear, por lo demás, también en forma de sus dispersiones acuosas para la obtención de materiales espumados de poliuretano iónicamente modificados empleándose como agente propulsor químico las dispersiones acuosas en lugar del agua  
25                   frecuentemente empleada para la fabricación de material espumado de poliuretano.

                  La obtención de las soluciones o bien dispersiones de los productos de poliadición según la presente invención en compuestos polihidroxílicos se puede realizar esencialmente según dos principios:  
30

1. Una dispersión o solución acuosa, preparada como arriba expuesto, de un producto de poliadición según la presente invención se mezcla según las enseñanzas de la solicitud de patente alemana P 25 50 860.5 con un compuesto polihidroxílico que hierva a más de  $100^{\circ}\text{C}$  y a continuación o simultáneamente se retira el agua destilativamente. Esta variante está sometida naturalmente a la limitación arriba mencionada respecto a la proporción de equivalencia de anión y catión en las dispersiones acuosas.
2. La sintetización de los productos de poliadición según la presente invención se puede realizar también en el compuesto polihidroxílico orgánico, como medio de reacción, si se cuida de que los grupos hidroxilo del medio de reacción no tengan oportunidad para reaccionar con el componente poliisocianato empleado para la sintetización de los productos de poliadición de la presente invención. Esto se puede lograr, por ejemplo, preparando inicialmente un prepolímero de NCO bajo ausencia del medio de reacción de un componente poliisocianato y otro componente de síntesis, por ejemplo, N-metildietanolamina, en caso dado empleando otros compuestos no iónicos conteniendo átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato del tipo más arriba ejemplificado y, a continuación, prolongando la cadena del prepolímero de NCO así formado empleando una mezcla de un compuesto polihidroxílico orgánico y como mínimo un prolongador de cadena de diamina. Aquí se logra que los grupos NCO del prepolímero reaccionen selectivamente con los grupos amino mucho más reactivos del prolongador de cadena y no con los grupos hidroxilo del medio de reacción. En caso de que en este principio se emplee una diamina aniónicamente

modificada como prolongador de cadena y los átomos de nitrógeno de la amina terciaria se cuaternizan después de efectuada la prolongación de cadena, por ejemplo, con sulfato dimetilico, se obtiene inmediatamente una solución o bien dispersión de un producto de poliadición según la presente invención en un compuesto polihidroxílico orgánico. En este procedimiento se puede emplear también simultáneamente agua como agente auxiliar de la disolución, que, una vez realizada la reacción, se separa por destilación.

En esta variante del procedimiento descrita en último lugar se trata solo de una de las muchas posibilidades para la obtención de los productos de poliadición de la presente invención en forma disuelta o dispersada, en compuestos polihidroxílicos. Fundamentalmente se pueden adaptar aquí los procedimientos conocidos según el actual estado de la técnica teniendo en consideración los puntos de vista esenciales para la presente invención. Esto significa que se puede trabajar, por ejemplo, en analogía a las solicitudes de patentes alemanas P 25 50 797.5, P 26 38 759.7 ó según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.513.815, naturalmente empleando simultáneamente componentes de sintetización iónicos de la clase mencionada más arriba como ejemplo, de manera que se obtengan productos de poliadición según la presente invención conteniendo tanto grupos aniónicos como también catiónicos. En toso estos procedimientos mencionados bajo 2) no es crítica la proporción de equivalencia entre anión y catión y se puede encontrar dentro de los amplios límites arriba mencionados.

En todas las variantes del procedimiento de la presente invención se pueden emplear por lo demás simultáneamente los catalizadores usuales en la química de los poliu-

retanos. La proporción de equivalencia entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato de todos los componentes de sintetización que participan en la sintetización de los productos de poliadición de la presente invención se encuentra por lo general entre 0,8:1 y 1,2:1.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Ejemplo 1.-

Preparado: 368,0 g de poliéster de ácido adípico-ácido ftálico-etilenglicol (índice OH: 66,8) (PE)  
 30,5 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO<sub>3</sub> (peso molecular 305) (AD),  
 2,7 g de trimetilolpropano (TMP)  
 88,1 g de hexameten-(1,6)-diisocianato (H)  
 3,0 g de N-metildietanolamina (MDA)  
 20,2 g de úrea  
 3,15g de sulfato dimetílico (DMS)  
 1000 g de agua desionizada  
 65 g de formaldehído (al 30% en agua).

##### Método:

El poliéster (PE) se deshidrata durante 30 minutos en vacío a 120°C y después se enfría a 90°C. Se agrega el producto de adición (AD), y el TMP y se agita durante 5 minutos. Solo a 80°C se agrega el diisocianato (H) y después de otros 5 minutos el (MPA). La reacción es exotérmica. La temperatura sube a 95°C. Se agita entonces durante unos 20 minutos a 100°C, a continuación se calienta rápidamente a 130°C y se agrega la úrea. Después de 60 minutos ha bajado el contenido en NCO a un 0%. Se calienta a 100°C y en el transcurso de 10 min.

se introduce y agita el DMS. A continuación se agrega lentamente agua calentada a 80°C bajo alta velocidad de agitación. Finalmente se gotea la solución de formaldehído y el producto de reacción se sigue agitando durante aproximadamente una hora con lo que la temperatura baja lentamente a temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión estable, de partícula fina, con un contenido en sólidos de un 32% y una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 41 segundos. La proporción de equivalencia anión:cación asciende  $\sim$  4:1. El sólido contiene 4,7 m-equivalentes de catión/100 g de sólidos y 18,7 m-equivalentes de anión/100 g de sólidos. La dispersión es adecuada como imprimación para el cuero y se caracteriza en su aplicación como imprimación con respecto a las dispersiones aniónicas comparables por una estabilidad a la flexión mejorada y una adhesión en húmedo mejorada. El esponjamiento en agua de las películas retrocede a aproximadamente un 10-20% con respecto a la de las dispersiones aniónicas comparables.

EJEMPLO 2.-

Preparado: 270 g de poliéster de ácido adípico-etilenglicol  
(peso molecular 2030) (PE)  
60 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etilenglicol (peso molecular 1711) (PAA)  
56,4 g de 4,4'-difenilmetandiisocianato (44)  
1,43g de N-metil-dietanolamina (MDA)  
1200 cc de acetona  
1,51g de sulfato dimetílico (DMS)  
17,5 g de etilen-diamino-2-etan-sulfonato sódico  
(al 45% en agua) (AAS)  
600 cc de agua.

Realización: (PE) y (PAA) se secan durante 30 minutos a 120°C

en el vacío a la trompa de agua y se enfria a 65°C. Se agrega  
 (44) y se mezcla intensamente. Después de 5 minutos se agrega  
 el (MDA). La mezcla reacciona hasta hallar un valor pH de un  
 0,97% (unos 40 minutos). Se introduce y agita continuamente  
 5 la acetona. La solución acetónica de baja viscosidad presente  
 se hace reaccionar con DMS a 50°C durante 10 minutos. A conti-  
 nuación se prolonga el prepolímero catiónico, acetónico, con  
 (AAS). Después de un tiempo de reacción de 5 minutos se agre-  
 gan 600 cc de agua. La acetona se separa inmediatamente por  
 10 destilación. Se forma una dispersión de reflejos azulados, no  
 sedimentante, con un contenido en sólidos de aproximadamente  
 un 45% y una proporción anión:cación de 3,5:1 (7:2). El sólido  
 contiene 3 m-equivalentes de cación y 10,4 m-equivalentes de  
 anión/100 g de sólido. La viscosidad en la copa Ford (tobera  
 15 de 4 mm) de la dispersión asciende a 12 segundos. Su pH as-  
 ciende a 7,6. La dispersión es adecuada para la coagulación  
 por inmersión, siendo de destacar especialmente el reducido es-  
 ponjamiento en agua de la película (13% de esponja/mianto en  
 volúmen). Asciende solo aproximadamente a un un tercio de las  
 20 dispersiones aniónicas comparables.

### EJEMPLO 3.-

Preparado: 70,0 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-  
 etilenglicol (peso molecular 1700) (PAA)  
 240,3 g de poliéster de ácido ftálico-etilenglicol  
 25 (peso molecular 2000) (PAP)  
 36,8 g de producto de adición propoxilado de 2-but-  
 tendiol-1,4 y NaHSO<sub>3</sub> (índice OH 263, índice  
 de iodo 7,0% al 80% en tolueno)(AD),  
 58,2 g de hexametildisocianato-(1,6) (H)  
 30 8,1 g de N-metildietanolamina (N-MDA)

11,4 g de isoforonodiamina (IPDA)

0,7 g de hidrato de hidrazina

4,0 g de cloroacetamida

4,0 g de ácido fosfórico (al 85%)

5 285,0 g de acetona

1065,0 g de agua

20,0 g de formaldehido (al 30% en agua).

Realización:

10 Los polioles (PAA), (PAP) y (AD) se deshidratan a 110°C en vacío bajo agitación durante 45 minutos y después se enfria a 80°C. Se agrega entonces el diisocianato (H) y se agita a 80°C hasta que se hallé un valor NCO de 2,4-2,5% (unas 2 horas). Después se agregan a 50°C 145 g de acetona y después de agitar durante 5 minutos el diol (N-MDA). Después de agitar 15 durante 1,5 horas a 60°C se agregan 140 g de acetona y a continuación se introduce y agita una mezcla de (IPDA), hidrato de hidrazina y 15 g de agua. Después de otra media hora se agrega la cloroacetamida y el ácido fosfórico y se agita intensamente a 50°C durante 30 minutos. Después se agregan bajo rápida agi- 20 tación 1050 g de agua y 5 minutos más tarde el formaldehido. Finalmente se separa la acetona por destilación.

Se forma una dispersión de reflejos azulados no sedimentante, con un contenido en sólidos de un 27,9% y una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 12,3 segun- 25 dos. El pH asciende a 6,2. La dispersión contiene 15,65 miliequivalentes de grupos  $\text{SO}_3^-$  y 15,65 miliequivalentes de nitrógeno cuaternario por 100 g de sólidos. Su tamaño de partículas asciende a 210-440 m/μ. 50 cc de una dispersión al 10% se pueden agitar con 35 cc de solución al 10% de NaCl sin que coagu- 30 le. La dispersión se puede secar a películas duras, que se ad-

hieren bien sobre vidrio.

EJEMPLO 4.-

Preparado: 570,0 g de éter de óxido polipropilénico iniciado con bisfenol A (peso molecular 570) (PA)  
 142,4 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO<sub>3</sub> (peso molecular 435, al 80% en tolueno) (AD)  
 7,74 g de N-metildietanolamina (N-MDA)  
 334 ,0 g de hexametilendiisocianato-(1,6) (H)  
 84,0 g de úrea

Realización:

El poliéter (PA) y el producto de adición (AD) se deshidratan durante una hora a 110°C bajo agitación en vacío y a continuación se enfría a 80°C. Se agrega el (N-MDA) y 5 minutos más tarde asimismo a 80°C, el diisocianato (H). Se eleva la temperatura a 100°C y se agita hasta alcanzar un valor NCO de un 4,85% (35 minutos). Se calienta a 120°C y mientras tanto se agrega la úrea. La temperatura se eleva exotérmicamente hasta 135°C. A 135°C se agita hasta que en la fusión no se puedan demostrar más grupos NCO libres. La fusión caliente se vierte sobre un papel recubierto de teflón.

Cuando el sólido a enfriado a temperatura ambiente se puede desmenuzar mecánicamente. El sólido se reblandece a unos 105°C. A 130°C se presenta una fusión. El peso molecular medio calculado asciende a 1585. 100 g de sólidos contienen 20,7 miliequivalentes de grupos SO<sub>3</sub><sup>θ</sup> y 5,9 miliequivalentes de unidades de nitrógeno terciario que, por formación de sal, se pueden transformar en grupos catiónicos.

El sólido se "disuelve" espontáneamente si se le introduce en un agitador magnético en agua fría bajo ligera

agitación. Una dispersión acuosa del formaldehído en proporción formaldehído:grupo final biuret = 1,33 tiene con un contenido en sólidos de un 31% un tiempo de salida de la copa Ford (tobera de 4 mm) de 14,4 segundos. La dispersión se ajusta con  $H_3PO_4$  al 10% a un pH de 7. La dispersión neutralizada, conteniendo cuerpos sólidos PUR amfolíticos presentan en la luz translúcida un efecto de Tyndall. Las películas estiradas de esta dispersión son claras y duras y adecuadas como apresto para el tratamiento de cuero.

EJEMPLO 5.- Producto de adición previo para el ejemplo 6.

Preparado: 175 g de toluilendiisocianato isómeros 2,4/  
2,6 80:2 (T 80)

11,9 g de N-metildietanolamina (N-MDA)

Realización:

En un receptáculo se enfría el (T 80) a 15°C. Bajo lenta agitación se gotea el (N-MDA) (calentado a 15°C) en el transcurso de 5 minutos. Se calienta así la mezcla de reacción a 25°C. Después de 5 minutos se halla un valor NCO de 39,2% que, después de otros 40 minutos, ha bajado a 38,6%. Después de un día asciende el valor NCO a un 36,1%. Del producto se presenta como aceite amarillo, claro, de baja viscosidad.

EJEMPLO 6: Dispersión de poliéter.

Preparado: 932,0 g de un éter de óxido propilénico-óxido polietilénico, iniciado con trimetilolpropano (PO:A0 = 83:17) (índice OH 34)  
(PA)

40,8 g de etilendiamino-2-etansulfonato sódico  
(al 46,5% en agua) (AAS)

40,4 g de hidrato de hidrazina (al 99% en agua)  
(Hyd)

97,4 g de agua desionizada

185,9 g del aceite del ejemplo 5

Realización:

5 En una copa de sulfonación se introduce una  
mezcla del poliéter (PA) y de las dos aminas (AAS) y (Hyd), y  
agua a 70°C. En el transcurso de 10 minutos se gotea el pro-  
ducto de adición previo del ejemplo 5 con lo que la tempera-  
tura sube a 110°C. A continuación se separa el agua por des-  
tilación en vacío a 60°C. Se obtiene una dispersión con una  
10 viscosidad  $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$  de 2034 cP que después de un día ha subido  
a  $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$  2473 cP. En un ensayo en la centrífuga (15 minutos,  
3000 r.p.m.) no se aprecia ninguna sedimentación.

EJEMPLO 7.- Cuaternización del producto del ejemplo 6

Preparado: 581,3 g del producto final del ejemplo 6

15 6,2 g de sulfato dimetilico (DMS)

Realización:

La dispersión del ejemplo 6 se calienta a 50°C.  
después se agrega el DMS. La mezcla se agita durante 30 minu-  
tos a 50°C. Se obtiene una dispersión con una viscosidad ini-  
20 cial de  $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$  2221 cP, que después de un día se estabiliza en  
 $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$  2424cP. El tamaño de las partículas del sólido ascien-  
de a 1-2  $\mu$ . La proporción de equivalencia entre catión y anión  
asciende a 1:1, encontrándose en cada caso 38,7 m-equivalentes/  
100 g de sólido.

25 EJEMPLO 8.- Solución en monoetilenglicol.

Preparado: 932,0 g de monoetilenglicol (ME)

14,5 g de metil-bis-(3-aminopropil)-amina (M-BAA)

40,8 g de etilendiamino-2-etansulfónato sódico  
(al 46,5% en agua) (AAS)

30 40,4 g de hidrato de hidrazina (al 99% en agua)  
(Hyd),

174,0 g de tolulendiisocianato isómeros 2,4/2,6  
80:20 (T 80)

11,4 g de sulfato dimetílico (DMS)

Realización:

5 A temperatura ambiente se gotea a una mezcla  
de (ME), (M-BAA), (AAS) y (Hyd) en el transcurso de 10 minutos  
el (T 80) con lo que la temperatura se eleva a 39°C. Se presen-  
ta una dispersión de partículas bastas. A continuación se se-  
paran por destilación en vacío la reducida cantidad de agua. Se  
10 obtiene una solución clara que a 65°C se mezcla con (DMS) y  
se sigue agitando durante unos 30 minutos. La solución clara  
formada tiene una viscosidad de  $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$  140 cP. Esta contiene  
por 100 g de sólidos 38 m-equivalentes de catión y 42 m-equi-  
valentes de anión.

15 EJEMPLO 9.- Dispersión en agua/dimetilformamida

Etapas previas: 32,00 kg de poliéster de ácido ftálico -ácido  
adípico-etilenglicol (índice OH 64) (PAA)  
10,58 kg de hexametilendiisocianato-(1,6) (H)  
0,945 kg de N-metildietanolamina (N-MDA)  
20 44,48 kg de dimetilformamida (DMF)  
0,995kg de sulfato dimetílico (DMS)

Realización:

El poliéster (PAA) se deshidrata durante 30 mi-  
nutos a 130°C en vacío. A 100°C se agregan 7,6 kg de diisociana-  
25 to (H). Después de un período de reacción de una hora a 100-103°C  
se enfría a 63°C y se halla un valor NCO de un 5,69%. A conti-  
nuación se agrega el N-MDA y se agita durante una hora a unos  
65°C. Después se diluye con 23 kg de DMF. Después de agitar  
durante 10 minutos se agrega (DMS) en 1,5 kg de DMF y se agita  
30 durante 30 minutos a 65°C. A continuación se introducen y agi-

tan nuevamente 17 kg de DMF. Se halló un valor NCO del 1,97%.  
 En este prepolímero se introducen y agitan 2,98 kg de diisocianato (H) en 2,98 kg de DMF. Se halló un valor NCO del 4,0%.  
Prolongación de la etapa previa con aminas en un mezclador de flujo doble.

5

Preparado: 500 g/min de la etapa previa en DMF

X g/min de dietilentriamina en agua (al 9,2%)  
 (DAT)

Y g/min de etilendiamino-2-etansulfonato sódico  
 (al 46,5% en agua) (AAS)

10

220 g/min de mezcla de DMF/agua (93:7)

En una instalación mezcladora de flujo doble (mezclador 1:5000 cc de volúmen; mezclador 2 : 250 cc de volúmen, en cada caso con agitador de pásas) se prepara la dispersión de amfolito como sigue:

15

En el mezclador 1 se mezcla el prepolímero de la etapa previa con la mezcla de DMF/agua y el (DAT) en agua a unas 3000 r.p.m. La dispersión formada se prolonga en el mezclador 2 con (AAS). Ambos mezcladores se enfrían en el envolvente con salmuera (unos  $-10^{\circ}\text{C}$ ) para evacuar la temperatura de reacción. El pH de la dispersión final asciende a 7. La viscosidad en la copa Ford asciende con un 29,8% de sólidos a 10 segundos (tobera nº 6). En graduaciones diferentes se ajustaron las siguientes proporciones catión:anión:

20

25

catión:anión de X g de DAT-L	+	Y g de AAS-L	Copa Ford;
			Tobera de
			6 mm

a)	4:1	139 g de DAT-L	+ 4,7 g de AAS-L	10 seg.
	2:1	131 g de DAT-L	+ 9,4 g de AAS-L	11 seg.
	1:1	114 g de DAT-L	+18,8 g de AAS-1	15 seg.

30

a) Contiene 16,7 m-equivalentes de catión y 4,3 m-equivalentes

dad de área relativamente pequeña.

EJEMPLO 11.- Amfolito en aceite de ricino

Primeramente se prepara un prepolímero como sigue:

5 A 15°C se mezclan 174 g de toluilendiisocianato (2,4/2,6 -isómero 80/20 en el baño de hielo con 11,9 g de N-metildietanolamina, con lo que la temperatura sube a 25°C. Se obtiene una solución amarillenta, clara, de baja viscosidad, que tiene un valor NCO de un 39,2%, que después de  
10 un día ha bajado a un 36,1%.

Preparación de la dispersión:

En una mezcla de 932 g de aceite de ricino, 40,8 g de etilendiamino-2-etansulfonato sódico (al 46,5% en agua) y 40,4 g de hidrato de hidrazina se agregan a temperatura ambiente 97,4 g de agua desionizada. La mezcla se calienta a 70°C y el producto de adición previo arriba descrito se  
15 agrega en el transcurso de 15 minutos bajo intensa agitación, con lo que la temperatura sube a 98°C. Después de agitar durante otros 15 minutos se separa el agua por destilación bajo débil vacío a unos 80°C. Después de haber retirado el agua se  
20 introducen y agitan 12,4 g de sulfato dimetílico. Se obtiene una dispersión de amfolito en aceite de ricino con un tamaño de las partículas de polihidrazodicarbonamida de 1-2  $\mu$ . La viscosidad asciende a 25°C a 3163 cP. En sólido contiene en cada  
25 caso 40 m-equivalentes de anión y de catión en 100 g de sólido.

EJEMPLO 12.-

Productos de partida:

70,0 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adipico-etilenglicol (índice OH 64,1) (PAA)

30 240,3g de poliéster de ácido ftálico-etilengli-

gol (índice OH 56,1) (PE)

30,9 g de ácido 1,4-dihidroxi-buten-2-sulfónico propoxilado (índice OH 267,5, índice iodo 3,0) (AD)

5

59,68 g de hexametildiisocianato-(1,6) (H)

8,33 g de N-metildietanolamina (N-MDA)

3,72 g de isoforondiamina (IPDA)

1,10 g de hidrato de hidrazina (Hy)

2,00 g de agua desalada

10

2 gotas de octoato de estaño-II

500 g de acetona

15

Los poliésteres (PAA) y (PE) y el ácido (AD) se deshidratan durante 30 minutos bajo agitación a 110°C y se enfria a 80°C y se hace reaccionar con el diisocianato (H). La temperatura sube exotérmicamente hasta a 95°C. Después de 15 minutos se ha alcanzado un valor NCO de un 2,4%. Bajo enfriamiento se introducen y agitan 140 g de acetona. A 50°C se agrega el (N-MDA) y se agita (75 minutos) hasta hallar un valor NCO del 0,9%. Se agregan otros 140 g de acetona y a continuación se agitan con una mezcla de (IPDA), (Hy) y agua hasta que ya no se hallen más isocianato. La solución acetónica se diluye con otros 220 g de acetona. El sólido de la solución contiene en cada caso 16,9 m-equivalentes de anión y catión en 100 g en forma de una reticulación iónica.

25

50 g de la solución de prepolímero se ajusta con NaOH concentrada a un pH de 14 de manera que se presenten grupos aniónicos y catiónicos potenciales (grupos terc.-amino) y después se vuelve a re-titrar con  $H_3PO_4$  concentrado a un pH de 7. A continuación se dispersa con un agitador magnético a

30

temperatura ambiente en 6 cc de agua. Inmediatamente después

de introducir y agitar en el agua se retiró destilativamente la acetona. Se obtiene una dispersión finamente particulada en agua.

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.

REIVINDICACIONES

- 1,- Procedimiento para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato conteniendo grupos uretano y/o úrea, sin espumar, presentándose simultáneamente grupos aniónicos químicamente fijados y grupos catiónicos químicamente fijados, por reacción de
- 5 a) poliisocianatos orgánicos, en caso dado bajo empleo simultáneo de monoisocianatos orgánicos con
- b) compuestos orgánicos que contienen como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, en el sentido de la reacción de adición de isocianato, en caso dado empleando simultáneamente compuestos orgánicos que contengan grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato en el sentido de la reacción de adición de isocianato,
- 10 donde como componente a) y/o b) se emplean (simultáneamente) compuestos que contengan grupos iónicos y/o grupos transformables en grupos iónicos, caracterizado porque como compuestos que contienen grupos iónicos o grupos transformables en grupos iónicos se emplean tanto
- 15 (i) compuestos que contengan grupos aniónicos y/o grupos transformables en grupos aniónicos, como también
- (ii) compuestos que contengan grupos catiónicos y/o grupos transformables en grupos catiónicos transformándose después de efectuada la síntetización del producto de poli-
- 20 adición los grupos transformables en grupos iónicos, en caso dado presentes, como mínimo parcialmente, en forma en sí conocida por neutralización o cuaternización en grupos iónicos, y donde finalmente la clase y las proporciones cuantitativas de los componentes de sintetización, así como en caso dado el
- 25

5 grado de neutralización y de cuaternización se seleccionan de manera que en el producto del procedimiento finalmente obtenido se presente una proporción de equivalencia entre grupos catiónicos y grupos aniónicos de 5:1 hasta 1:10 con un contenido total en grupos iónicos de 2-300 miliequivalentes por 100 g de sólido, y porque entre los grupos catiónicos y aniónicos fijados químicamente en el producto del procedimiento se presentan en cada caso como mínimo una agrupación uretano o úrea.

10 2.- Procedimiento para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato, 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.

15 Madrid, 12 MAYO 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ AGUDO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Díaz

