



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

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	-		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			- 6 JUN. 1978		

5 DIC. 1978
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 25 589.6	7 de junio de 1.977	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 0 8 G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES Y DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIURETAN-POLIUREAS.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Josef Pedain, Dr. Klaus Nachtkamp, Dr. Klaus Noll, Dr. Jürgen Grammel,		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

Ya se conocen procedimientos para la obtención de dispersiones acuosas estables de poliuretano-poliúrea (por ejemplo patentes alemanas 1.184.946, y 1.178.586, publicación alemana DAS 1.237.306, publicaciones alemanas DOS 5 1.495.745, 1.595.602, 1.770.068, 2.019.324, veáse también D. Dieterich et al. Angew. Chem. 82, 53 (1970)). Las dispersiones descritas se basan en el principio de incorporar una cadena macromolecular en la molécula de una poliurean- poliúrea. Estos centros hidrófilos o así llamados emulsio- 10 nantes internos son en las dispersiones conocidas grupos iónicos o funciones éter. Los grupos iónicos o bien se incorporan en el prepolímero en forma de dioles especiales o se emplean como aminas modificadas para la prolongación de cadena de los prepolímeros que poseen cada uno, como 15 mínimo dos funciones NCO en posición final.

Las películas de poliuretano de alta calidad, que alcanzan por ejemplo el nivel de valor necesario para el recubrimiento de textiles, se obtienen hasta ahora de dispersiones que se han obtenido bajo empleo de disolventes orgánicos en la poliadición. Mediante la poliadición 20 en solución es posible sintetizar un poliuretano de alto peso molecular en fase homogénea antes de que éste se disperse en agua. El constituyente sólido de las partículas dispersadas es por lo tanto también altamente homogéneo. 25 Este proceso altamente desarrollado, que comprende tanto seg-

mentos emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, tiene la desventaja de que el disolvente orgánico se ha de separar por destilación y rectificar mediante un proceso complicado y costoso. Esto resulta en un rendimiento volumen/ tiempo malo en el proceso de fabricación. El disolvente orgánico como medio de reacción aumenta el peligro de explosión y de incendio durante el proceso de fabricación. Al intentar lograr la obtención de tales productos sin el empleo simultáneo de disolventes orgánicos se obtienen, en el mejor de los casos, unas dispersiones de partículas relativamente bastas cuya capacidad de formación de película y cuadro de propiedades mecánicas no son suficientes para una serie de terrenos de aplicación.

Por otra parte también se han dado a conocer procedimientos para la obtención libre de disolventes de dispersiones de poliuretano, tal como por ejemplo el así llamado procedimiento de dispersión en fusión (publicación alemana DOS 1.770.068, D. Dieterich y H. Reiff, *Angew. makromol. Chem.*, 76, 85 (1972)). En este procedimiento un oligouretano que ha sido modificado con grupos iónicos y que contiene grupos finales amino acilados se transforma en los correspondientes oligouretanos conteniendo grupos finales metilol enlazados a grupos amino acilados. Este oligouretano se prolonga entonces en la cadena mediante un tratamiento térmico que implica una reacción de condensación de los grupos finales

metilol reactivos. Esta prolongación de cadena se puede realizar en presencia de agua obteniéndose así directamente una dispersión acuosa de un poliuretano. Este procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de poliuretanos catiónicamente modificados o de poliuretanos conteniendo grupos carboxilato aniónicos. La combinación necesaria de la reacción de poliadición de isocianato con la reacción de prolongación de cadena mencionada a través de grupos metilol enlazados a grupos acilamino en posición final y capaces de reacciones de policondensación hace que este procedimiento sea más difícil y complicado que la poliadición de isocianato convencional por el procedimiento de prepolímero en el cual prepolímeros de isocianato se hacen reaccionar con agentes prolongadores de cadena convencionales tales como agua o diaminas. Este gasto adicional se puede justificar en el procedimiento de la publicación alemana DOS 1.770.068, debido a que así ha sido posible, por primera vez, obtener dispersiones de poliuretano sin la ayuda de agitadores especiales y sin la ayuda de agitadores especiales y sin la ayuda de emulsionantes o disolventes.

En la publicación alemana DOS 2.446.440 se describe otro procedimiento que permite la obtención libre de disolventes de poliuretano en dispersión acuosa. Según éste un prepolímero conteniendo grupos sulfonato y grupos isocianato se hacen reaccionar sin la ayuda de disolventes

con un compuesto que contenga átomos de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato y que sea como mínimo difuncional en la reacción de poliadicción de isocianato.

5 En este procedimiento se efectua la reacción del prepolímero de NCO con el compuesto reactivo con respecto a los grupos NCO durante el proceso de dispersión, es decir, después de haber disuelto previamente el prolongador de cadena en el agua de la dispersión o después de la dispersión del prepolímero en agua. El procecimiento mencionado permite la obtención de poliuretanos de alta calidad, conteniendo 10 grupos sulfonato, en dispersión acuosa. Tiene sin embargo la desventaja de que está limitado a los poliuretanos que llevan grupos sulfonato y como agentes prolongadores de cadena solo se pueden emplear agua o poliamidas solubles en agua. 15

Otra característica de este procedimiento es, además, que la prolongación de cadena, es decir, la sintetización a una poliuretánúrea de alto peso molecular se efectua en fase heterogénea. El agente prolongador de cadena, diamina, 20 agua se encuentra en la fase líquida y penetra solo después de un período de tiempo determinado hasta el centro de las partículas dispersadas. Es evidente que el agente prolongador de cadena, es decir, la diamina disuelta en agua, primeramente termina de reaccionar en las zonas 25 externas de las partículas dispersadas. La concentración del pro-

longador de cadena disminuye continuamente hacia el centro de la partícula. Se obtienen por lo tanto según este procedimiento unas dispersiones cuyas partículas sólidas no son homogéneas. Las poliuretánúreas resultantes presentan en comparación con los productos obtenidos en solución homogénea una resistencia mecánica más reducida y parcialmente una estabilidad a la hidrólisis empeorada.

Además, prácticamente no es posible preparar según el procedimiento mencionado dispersiones altamente concentradas con un contenido en sólidos superior a un 40%, ya que con concentraciones de sólidos más altas las distintas partículas dispersadas se enlazan con el agente prolongador de cadena que se encuentra esencialmente entre las partículas formando aglomerados mayores. Esto conduce a unas viscosidades muy altas, inadecuadas para la elaboración y hasta a un empastamiento de las dispersiones acuosas. Otra desventaja del procedimiento descrito es que las poliaminas insolubles o de difícil solubilidad en agua no se pueden emplear como prolongadores de cadena. Justamente con tales poliaminas, tal como, por ejemplo, con diamino-diciclohexilmetano, se pueden obtener sin embargo poliuretánúreas con excelentes propiedades mecánicas.

El cometido de la presente invención era por lo tanto poner a disposición un procedimiento libre de disolvente

o bien pobre en disolvente que permita la obtención de poliuretanos en fase acuosa con propiedades mejoradas, debiéndose alcanzar la mejora especialmente debido a que el sólido de alto peso molecular repartido en el medio acuoso líquido se obtenga por poliadición en fase lo más homogénea posible.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden obtener poliuretanos de calidad excepcionalmente alta en dispersión o solución acuosa si prepolímeros que, adicionalmente a grupos finales NCO contengan un resto que los haga hidrófilos y/o un emulsionante externo, antes de la dispersión en agua se mezclan con un agente prolongador de cadena de poliamina en forma como mínimo parcialmente bloqueada y a continuación se dispersa en agua.

El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de soluciones o dispersiones acuosas de poliuretan-poliúrea por reacción en fase acuosa de prepolímeros que contengan grupos hidrofílicos químicamente incorporados y/o emulsionantes externos que no estén químicamente enlazados así como también como mínimo dos grupos isocianato libres con compuestos orgánicos conteniendo como mínimo dos grupos amino primarios y/o secundarios, caracterizado porque el prepolímero de isocianato que ha sido hidrofílicamente modificado y/o que contiene un emulsionante externo se mezcla, bajo ausencia

de agua, con compuestos que contienen como máximo un grupo amino primario o secundario libre y, como mínimo, un grupo bloqueado que libere un grupo amino primario o secundario libre en presencia de agua y un total de como mínimo dos grupos amino primarios y/o secundarios parcialmente bloqueados, y la de esta mezcla se mezcla a continuación con agua.

Objeto de la invención son también las dispersiones o soluciones que se obtienen según este procedimiento. Finalmente, la presente invención también se refiere al empleo de las dispersiones o soluciones obtenibles según este procedimiento para el recubrimiento de sustratos flexibles.

Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son los prepolímeros de NCO que llevan como mínimo dos grupos isocianato en posición final. Preferentemente se emplean prepolímeros de NCO difuncionales. En los prepolímeros de NCO a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata preferentemente de aquellos que contienen una o varias agrupaciones hidrófilas que acondicionan su solubilidad o bien dispersabilidad en agua. Sin embargo, también es posible emplear en el procedimiento de la presente invención prepolímeros de NCO en sí hidrófobos siempre que mediante el empleo simultáneo de emulsionantes externos se cuide de su solubilidad o bien dispersabilidad en agua. Naturalmente también es posible

elevar la hidrofília de los prepolímeros de NCO que contienen grupos hidrófilos incorporados mediante el empleo adicional simultáneo de emulsionantes externos.

5 De estas exposiciones se desprende que la constitución química exacta de los prepolímeros de NCO no es crítica en el procedimiento de la presente invención. Esto significa especialmente que para la realización del procedimiento de la presente invención son adecuados todos los prepolímeros de NCO que hasta ahora ya se han empleado para la
10 obtención de dispersiones o soluciones acuosas de poliuretano. Su obtención se logra según procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DOS 1.495.745, 1.495.847, 2.446.440, 2.340.512, en la patente US 3.479.310, en las
15 patentes británicas 1.158.088 ó 1.076.688.

La obtención de los prepolímeros de NCO a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención, con grupos hidrófilos químicamente incorporados se efectúa en analogía a los métodos que se indican en la literatura
20 citada como ejemplo. Materiales de partida para la obtención de estos prepolímeros de NCO son, por lo tanto
1. Poliisocianatos orgánicos arbitrarios, preferentemente diisocianatos de fórmula

25 $Q (NCO)_2$

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 ó 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, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-dieciclohexilpropano-(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, ó también los poliisocianatos modificados, en sí conocidos, que llevan, por ejemplo, grupos carbodimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretano y/o grupos biuret.

2. Los compuestos orgánicos arbitrarios conteniendo como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, especialmente los compuestos orgánicos conteniendo

do en total dos grupos amino, grupos tiol, grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo, del peso molecular 62 - 10.000, preferentemente 1000 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.

Grupos hidroxilo a emplear preferentemente son los hidroxipoliésteres en sí conocidos en la química de los poliuretanos, los hidroxipoliéteres, hidroxipolitioéteres, 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 tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometileno-tetrahidroftálico, 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-ciclohexanodimetanol-(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,

ε-caprolactona, ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ω-hidroxicapróico.

5 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 ó epíclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF₃, o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecuti-
10 vamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes y amina, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina.

15 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 poli-
20 éteres 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.

25 De entre los politioéteres sean mencionados espe-

5 cialmente 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 politio-éteres mixtos, politioéterésteres y politioeterésteramidas.

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

15 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.

20 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 aminoalcoholes polivalentes saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, principalmente los condensados lineales. También se pueden utilizar los compuestos poli-
25 hidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea.

También se pueden emplear simultáneamente los polioles de bajo peso molecular, tales como por ejemplo etandiol, propandiol-1,2 y -1,3, butandiol-1,4 y -1.3, pentandioles, hexandioles, trimetilolpropanon, hexantrioles, glicerina y pantaeritrita.

5

Representantes de los compuestos de poliisocianato y compuestos hidroxílicos mencionados, a utilizar en 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, 1964, páginas 5-6 y 198-199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 hasta 71.

10

15

3. Los componentes descritos en forma de ejemplo en la literatura arriba citada para la preparación de dispersiones o soluciones acuosas de poliuretano cuyos componentes contienen grupos hidrófilos químicamente ligados y que son preferentemente monofuncionales, con especial preferencia difuncionales en la reacción de adición de isocianato, es decir, por ejemplo, diisocianatos, diaminas y compuestos dihidróxi que contengan grupos iónicos o potencialmente iónicos o diisocianatos, o glicoles que contengan unidades de óxido polietilénico. A los componentes de sintetización

20

25

hidrofilamente modificados preferentes pertenecen especial-
mente los dioles alifáticos que llevan grupos sulfonato
según la publicación alemana DOS 2.446.440, los emulsionan-
tes internos catiónicos y también aniónicos que son capaces
5 de ser incorporados en la estructura molecular, según la
solicitud de patente alemana P 26 51 506.0, y también los
poliéteres monofuncionales incorporables descritos en esta
solicitud de patente. Para la obtención de los prepolímeros
de NCO según los principios en sí conocidos por el actual
10 estado de la técnica se emplean los reactantes por lo general
en tales proporciones cuantitativas de manera que se obtenga
una proporción entre grupos isocianato y átomos de hidrógeno
reactivos con respecto al NCO, preferentemente de grupos
hidroxilo, de 1,05 hasta 10, preferentemente de 1,1 hasta 3.
15 La secuencia de la adición de los distintos reactantes es
aquí ampliamente arbitraria. Se pueden mezclar tanto los
compuestos hidroxílicos y agregar a éstos el poliisocianato
como también introducir en el componente isocianato la mez-
cla de los compuestos hidroxílicos o los distintos compuestos
20 hidroxílicos consecutivamente.

La obtención de los prepolímeros de isocianato se
efectúa preferentemente en fusión a 30-190°C, preferente-
mente a 50-120°C. La preparación de los prepolímeros se po-
dría realizar, naturalmente, también en presencia de disolven-
25 tes orgánicos, pero una de las ventajas principales del pro-

cedimiento de la presente invención es justamente el poder prescindir de tales disolventes. Disolventes adecuados que se podrían emplear, por ejemplo, en una cantidad hasta un 25% en peso, referido al sólido, serían, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, dimetilformamida o ciclohexanona.

La naturaleza y las proporciones cuantitativas de los productos de partida a emplear para la preparación de los prepolímeros de isocianato se seleccionan, por lo demás, preferentemente de manera que los prepolímeros de NCO

- a) tengan una funcionalidad NCO media de 1,8 hasta 2,2, preferentemente 2,
- b) presenten un contenido en grupos catiónicos o aniónicos incorporados de 0 a 100, preferentemente 0,1 hasta 100 y en especial 0,5 hasta 50 mili-equivalentes por 100 g de sólido,
- c) presenten un contenido en unidades de óxido etilénico presentes dentro de un segmento de poliéter, incorporadas en la posición lateral, posición final y/o dentro de la cadena principal de 0 a 30, preferentemente 0,5 hasta 30 y en especial 1 hasta 20% en peso, referido al peso total del prepolímero y
- d) muestren un peso molecular medio de 500 hasta 10.000, preferentemente 800 hasta 4.000.

Entre los prepolímeros de isocianato preferentes se encuentran, como ya se ha expuesto, aquellos que no tienen ni grupos iónicos de la clase mencionada bajo b), es decir, especialmente $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ ó $=\text{N}^+=$, o grupos no iónicos de la clase mencionada bajo c) ni grupos iónicos como tampoco no iónicos de la clase mencionada. Sin embargo también es posible emplear en el procedimiento de la presente invención prepolímeros de NCO en cuya preparación no se utilizaron ninguno de los componentes de sintetización hidrófilos mencionados bajo 3, en los cuales el contenido de los grupos mencionados bajo b) o bien c) asciende por lo tanto a 0. En el caso de emplear tales prepolímeros de NCO que por lo demás también muestran las propiedades mencionadas bajo a) y d) es imprescindible en la realización del procedimiento de la presente invención el empleo simultáneo de emulsionantes externos. Tales emulsionantes adecuados se describen, por ejemplo, por R. Heusch en "Emulsionen", Ullmann, tomo 10, páginas 449 - 473, Weinheim 1975. También son adecuados los emulsionantes iónicos, tales como por ejemplo las sales alcalinas y amónicas de ácidos grasos de cadena larga o ácidos aril(alquil)sulfónicos de cadena larga, como también los emulsionantes no - iónicos, tales como por ejemplo los alquilbencenos etoxilados con un peso molecular medio de 500 hasta 10.000.

Estos emulsionantes externos se mezclan, antes

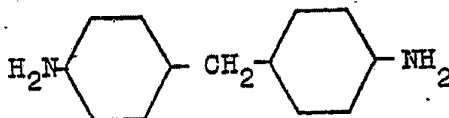
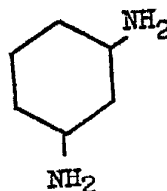
de la realización del procedimiento de la presente invención íntimamente con el prepolímero de isocianato. Se emplean por lo general en cantidades de un 1 hasta 30, preferentemente un 5 hasta 20% en peso, referido al peso del prepolímero de isocianato. Es posible, también al emplear prepolímeros de NCO hidrofílicamente modificados elevar su hidrofília, mediante el empleo simultáneo adicional de tales emulsionantes externos, si bien ésto, por lo general, no es necesario.

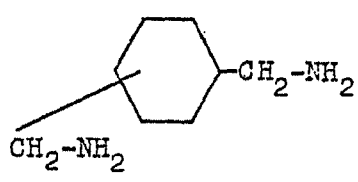
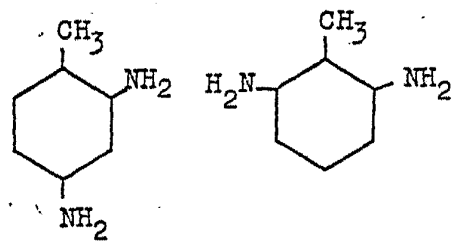
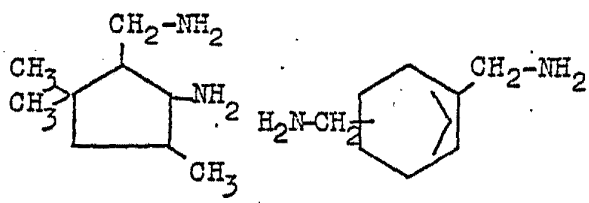
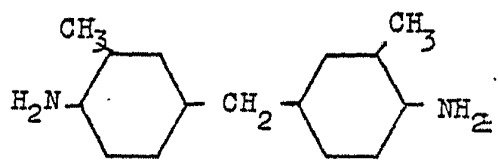
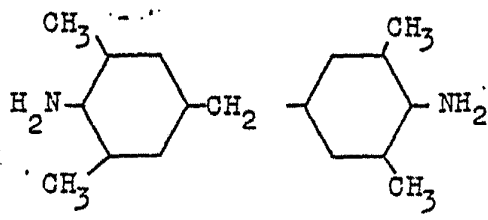
Además de los prepolímeros de NCO se emplean en el procedimiento de la presente invención compuestos orgánicos que llevan como mínimo dos grupos amino primarios y/o secundarios. Preferentemente se trata en estos compuestos de diaminas alifáticas o conteniendo exclusivamente grupos amino primarios y/o secundarios. El término "diamina alifática o bien cicloalifática" se refiere aquí exclusivamente aquí a la naturaleza de los átomos de carbono enlazados con los grupos amino. Así, dentro del margen de la presente invención también las diaminas aralifáticas se han de considerar como diaminas alifáticas. Con especial preferencia se emplean diaminas diprimarias teniendo especial preferencia aquellas diaminas diprimarias que en su molécula llevan un anillo cicloalifático, especialmente con 6 átomos de carbono de anillo, sin considerar si los grupos amino están enlazados directamente con este anillo cicloalifático o con un

sustituyente alquilo, especialmente un sustituyente metilo de este anillo alifático. Las diaminas a emplear en el procedimiento de la presente invención muestran por lo general un peso molecular de 60-500, preferentemente 100-250. Ejemplos de poliaminas adecuadas, a emplear en el procedimiento de la presente invención, son etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, propilendiamina-1,2, la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, bis-(2-aminoetil)-amina y metil-bis-(3-amino-propil)-amina.

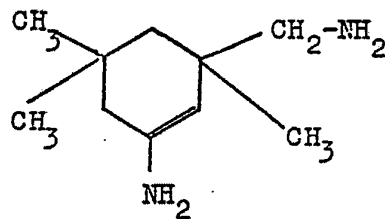
10

A las diaminas preferentes pertenecen, por ejemplo:





Tiene especial preferencia:



(Isoforondiamina)

Una característica esencial del procedimiento de la presente invención es que las poliaminas mencionadas como ejemplo no se emplean como tales sino en forma de aminas como mínimo parcialmente bloqueadas. Bajo "grupos amino bloqueados" se entienden dentro del margen de la presente invención especialmente aquellos grupos amino primarios o bien secundarios que se han transformado por reacción con un aldehído o cetona en el correspondiente grupo cetimina, aldimina ó enamina. Tales grupos cetimina, aldimina ó enamina son, a temperatura ambiente bajo ausencia de humedad ampliamente inertes con respecto a los grupos isocianato (veáse sobre este particular por ejemplo, la publicación alemana DOS 2.125.247, patentes US 3.420.800, y 3.567.692 o bien la publicación alemana DOS 1.520.139) y reaccionan con los grupos isocianato solo en presencia de agua cuando liberan el correspondiente grupo amino. Las poliaminas preferentemente empleadas en el procedimiento de la presente invención son las poliaminas como mínimo parcialmente bloqueadas con grupos aldimina y cetimina que se

obtienen de las poliaminas preferentes con grupos amino primarios mencionadas más arriba como ejemplo. En la realización del procedimiento de la presente invención sin embargo no es necesario que todos los grupos amino sean reaccionados con una cetona o bien aldehído y así bloqueados.

5

Esencialmente es solo que como mínimo un 50%, preferentemente más de un 85% de los grupos amino presentes en el componente amina se encuentren en forma bloqueada y que las aminas a emplear en el procedimiento de la presente invención en promedio estadístico presenten como máximo un mol de grupos amino libres, preferentemente como máximo 0,15 moles de grupos amino libres por mol de poliamina. Así, en el caso imaginable, pero no preferente, de emplear una triamida

10

con un total de tres grupos amino primarios y/o secundarios es necesario, sin embargo también suficiente, si dos de los tres grupos amino en total se encuentran en forma bloqueada.

15

En el caso del empleo preferente de las diaminas mencionadas como ejemplo es necesario, conforme a las exposiciones efectuadas, en el caso extremo, sin embargo también ya suficiente, si uno de los dos grupos amino se encuentra en forma bloqueada. La obtención de las poliaminas como mínimo parcialmente bloqueadas, conteniendo grupos cetimina, aldimina o bien enamina pertenece al estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der Organischen

20

Chemie, tomo XI/2, páginas 73 y siguientes, o en la publica-

25

ción alemana DOS 2.125.247. Como los grupos amino del compo-
nente amino a emplear según la presente invención no han de
estar cuantitativamente bloqueados tampoco es necesaria una
realización cuantitativa de la reacción de condensación en
la obtención de las poliaminas parcialmente bloqueadas.

5 Aldehidos o bien cetonas adecuadas para la obten-
ción de las poliaminas como mínimo parcialmente bloqueadas,
a emplear según la presente invención son los compuestos
orgánicos arbitrarios que lleven como mínimo un grupo
10 cetona o bien aldehido, por lo demás inertes bajo las con-
diciones de reacción. Preferentemente se emplean sin embargo
aldehidos o cetonas alifáticos o cicloalifáticos con un
total de 2 a 18, o bien en el caso de los compuestos ciclo-
alifáticos con 5 hasta 18, preferentemente 3 hasta 6, o bien
15 en el caso de los compuestos cicloalifáticos con 5 hasta 6
átomos de carbono. Ejemplos de aldehidos o bien cetonas
adecuados son acetaldehido, propionaldehido, butiroaldehido,
isobutiroaldehido, acetona, metiletilcetona, metilisobutilce-
tona, diisopropilcetona, ciclohexanona, ó ciclopentanona.
20 Aldehidos o bien cetonas aromáticas, tales como por ejemplo
el benzaldehido, acetofenona o benzofenona son asimismo ade-
cuados pero menos preferentes.

Para la realización del procedimiento de la presen-
te invención se mezclan los prepolímeros de NCO contenidos
25 en el emulsionante, en caso dado externo, con las poliaminas

como mínimo parcialmente bloqueadas mencionadas. La proporción cuantitativa entre el prepolímero de NCO y la poliamina como mínimo parcialmente bloqueada, se selecciona aquí por lo general de manera que la proporción equivalente (grupos NCO del prepolímero): (grupos libres + bloqueados del componente amino) se encuentre entre 4:1 y 1:1,5, preferentemente entre 2:1 y 1:1,25 y en especial entre 1,2:1 y 1:1,2. La mezcla de los dos componentes se efectúa en un margen de temperatura de -20 hasta 100°C, preferentemente entre 20 y 60°C. Como en el procedimiento de la presente invención no todos los grupos amino han de estar bloqueados se presenta al mezclar los dos componentes bajo circunstancias entre los grupos NCO y los grupos amino no enmascarados una reacción que puede conducir a una ligera elevación de la viscosidad. Frecuentemente es ventajoso mezclar el prepolímero de NCO con la poliamina enmascarada poco antes de la dispersión en agua.

La siguiente etapa del procedimiento de la presente invención consiste en mezclar la mezcla con agua para la obtención de la dispersión acuosa bajo hidrólisis simultánea de la poliamina enmascarada. Para esta etapa se emplea tanta agua de manera que la dispersión presente una proporción en sólidos lo más alta posible. Preferentemente se pueden preparar bien dispersiones con un 40 hasta 70% de sólidos. Es sin más posible una ulterior dilución con agua. El agua se

agrega preferentemente en una sola vez o, arbitrariamente, poco a poco. La mezcla de la mezcla de prepolímero con poliamina enmascarada con el agua se puede efectuar sin embargo también introduciendo la mezcla en la fase acuosa o mezclando entre sí según un procedimiento continuo en grupos mezcladores adecuados primeramente el prepolímero y la poliamina enmascarada y después con el agua. Se emplea agua de 0 hasta 90°C, preferentemente de 20 hasta 60°C.

Las dispersiones que se forman son de partícula muy fina. Las partículas tienen preferentemente un tamaño de 20-200nm, si bien pueden naturalmente ser mayores.

En una última etapa se pueden modificar las dispersiones obtenidas según el procedimiento de la presente invención naturalmente en forma conocida. Por ejemplo, después de la dispersión se puede agregar una ulterior poliamina soluble en agua, tal como por ejemplo hidrazina, si la proporción de equivalencia entre NCO y grupos amino (enmascarados) se seleccionó de manera que aún existan grupos NCO libres.

Si la proporción de equivalencia entre grupos NCO y grupos amino (enmascarados) se seleccionó en la zona de 1:1 hasta 1:1,5 entonces es asimismo posible en la fase acuosa una modificación ulterior del poliuretano provisto de grupos amino en posición final. Como agentes modificadores entran en consideración, por ejemplo, mono- y poliisocianatos,

que también pueden presentarse en forma enmascarada y compuestos químicos conteniendo grupos epóxi. Mediante la modificación ulterior de las poliuretán-úreas acuosas se pueden lograr las propiedades deseadas, tales como por ejemplo

5 una hidrofobización por la reacción con estearilisocianato.

La cuestión de si en el procedimiento de la presente invención se obtienen soluciones o dispersiones de los poliuretanos en agua depende ante todo del peso molecular y de la hidrofília de las partículas disueltas o bien dispersadas que, a su vez, se pueden ajustar por selección

10 adecuada de la clase y proporción cuantitativa de los productos de partida, especialmente en la obtención de los prepolímeros de NCO, según los principios conocidos para la química de los poliuretanos. Así, por ejemplo, conduce

15 el empleo de un prepolímero de NCO con una funcionalidad NCO media que se encuentre ligeramente por debajo de 2 a una interrupción de la reacción de poliadición antes de haber alcanzado unos pesos moleculares demasiado altos.

Los poliuretanos obtenidos según el procedimiento de la presente invención, presentes en dispersión o bien solución

20 acuosa, son equiparables a los poliuretanos conocidos obtenidos en disolventes orgánicos. Las películas preparadas de ellos muestran una excelente resistencia mecánica así como estabilidad a la hidrólisis y se pueden utilizar para

25 los más distintos terrenos de aplicación.

Un terreno de aplicación especialmente preferente de las dispersiones o bien soluciones de la presente invención es el recubrimiento de sustratos flexibles. Las dispersiones son especialmente adecuadas también para el apresto de textiles, para el alisado de fibras de vidrio pero también como adhesivos.

EJEMPLO 1.-

Materiales de partida:

- 1237,5 g de poliéster de ácido adípico y butandiol (peso molecular : 2250)
- 191,3 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO_3 (peso molecular: 425),
- 488,4 g de isoforondiisocianato,
- 300,6 g de cetimina de isoforondiamina y metil-isobutilcetona (grupos amino bloqueados en un 98%),
- 3000 g de agua desionizada.

Realización:

A la mezcla de poliéster y producto de adición de bisulfito deshidratada en vacío a 120°C se agrega a 70°C el isoforondiisocianato y se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO de un 5,3%. Después se enfría el prepolímero a 60°C , se agrega la bis-cetimina y en la mezcla bien agitada se vierte el agua.

Se forma una dispersión con un contenido en sólidos del 40% y una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de

14 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un efecto de Tyndall.

La dispersión seca a películas elásticas, claras, y es adecuada para el recubrimiento de textiles.

5

EJEMPLO 2.-

Se prepara un prepolímero según el ejemplo 1. Después de enfriar a 50°C se introducen y agitan 250,2 g de una cetimina de isofocondiamina y metil-etilcetona (grupos amino bloqueados en un 87%) y después se dispersa como descrito en el ejemplo 1. La dispersión formada es líquida y presenta un efecto Tyndall.

10

EJEMPLO 3.-

Se prepara un prepolímero según el ejemplo 1. Después de enfriar a 60°C se introducen y agitan 225 g de una cetimina de isofocondiamina y acetona (grupos amino bloqueados en un 80%) y entonces se dispersa como descrito en el ejemplo 1. La dispersión formada es líquida y muestra un efecto Tyndall.

15

EJEMPLO 4.-

Se prepara un prepolímero según el ejemplo 1. Después de enfriar a 60°C se introducen y agitan 250,2 g de una aldimina de isofocondiamina e isobutiroaldehído (grupos amino bloqueados en un 99%) y se dispersa entonces como descrito en el ejemplo 1. La dispersión formada es líquida y muestra un efecto Tyndall.

20

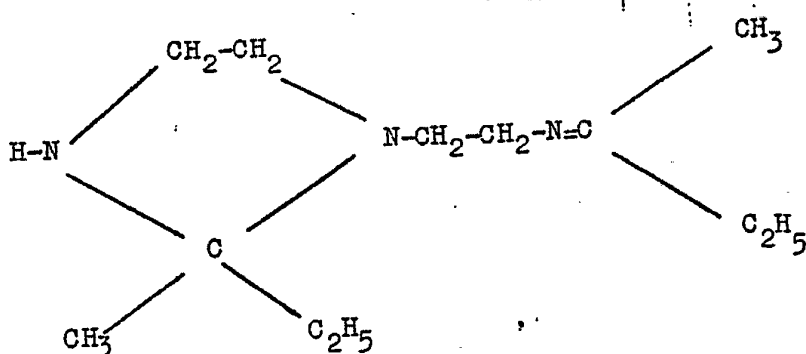
25

EJEMPLO 5.-

5 Se prepara un prepolímero según el ejemplo 1. Después de enfriar a 60°C se introducen y agitan 297 g de una cetimina de isofofondiamina y ciclohexanona (grupos amino bloqueados en un 99%) y se dispersa entonces como descrito en el ejemplo 1. La dispersión formada es líquida y muestra un efecto Tyndall.

EJEMPLO 6.-

10 Se prepara un prepolímero según el ejemplo 1. Después de enfriar a 50°C se agregan 25,3 g de un producto de condensación de dietilentriamina y metiletiletona de fórmula



15 presentándose entonces un aumento de la temperatura en 10°C. La cantidad de grupos NH libres empleada corresponde a una transformación de un 5% de los grupos NCO disponibles. A continuación se introducen y agitan 200,1 g de una cetimina de isofofondiamina (grupos amino bloqueados en un 90%) y metiletiletona y se dispersa como descrito en el ejemplo 1.

La dispersión formada es líquida y muestra un efecto Tyndall.

EJEMPLO 7.-

Materiales de partida:

- 5 600 g de poliéster de ácido ftálico-etandiol (peso molecular: 2000)
- 525 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etandiol (peso molecular: 1750),
- 170 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4
- 10 y NaHSO_3 (peso molecular: 425),
- 285,6 g de hexamtilen-(1,6)-diisocianato,
- 112 g de bis-cetimina de hexamtilen-(1,6)-diamina y metil-isobutilcetona (grupos amino bloqueados en un 100%),
- 15 3700 g de agua desionizada.

Realización:

A la mezcla de los dos poliésteres y del producto de adición de bisulfito, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 70°C el hexamtilen-(1,6)-diisocianato y se agita

20 a 100°C hasta alcanzar un valor NCO del 4,1%. Después se enfria el prepolímero a 80°C , se agrega la bis-cetimina y en la mezcla bien agitada se vierte el agua.

Se forma una dispersión con un contenido en sólidos de un 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de

25 15 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un

efecto Tyndall. La dispersión seca a películas claras, incoloras, elásticas. Es adecuada para el recubrimiento de papel y cuero.

EJEMPLO 8.-

5

Materiales de partida:

300 g de poliéster de ácido ftálico-etandiol (peso molecular: 2000)

612,5g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etandiol (peso molecular: 1750)

10

13,4g de trimetilolpropano,

148,8g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO_3 (peso molecular: 425)

285,6g de hexamtilen-(1,6)-diisocianato

78,4 g de cetimina de hexamtilen-(1,6)-diamina y acetona (grupos amino bloqueados en un 95%)

15

3300 g de agua desionizada.

Realización:

20

A la mezcla de los dos poliésteres, el trimetilolpropano y el producto de adición de bisulfito, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 70°C el hexamtilen-(1,6)-diisocianato y se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO de un 4m3%. Después se enfría el prepolímero a 80°C , se agrega la bis-cetimina y en la mezcla bien agitada se vierte el agua.

25

Se forma una dispersión con un contenido en sólidos

de un 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de 15 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un efecto Tyndall. La dispersión es adecuada como aglutinante en el apresto de cuero. Seca a películas claras, incoloras, elásticas.

5

EJEMPLO 9.-

Materiales de partida:

600 g de poliéster de ácido ftálico-etandiol (peso molecular: 2000)

10 700 g de poliéster de ácido ftálico-ácido adípico-etandiol (peso molecular: 1750)

127,8g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO_3 (peso molecular: 425)

285,6g de hexameten-(1,6)-diisocianata,

15 149,6 g de cetimina de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y metilisobutilcetona (grupos amino bloqueados en un 98%).

4100 g de agua desionizada.

Realización:

20 A la mezcla de los dos poliésteres y del producto de adición de bisulfito, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 70°C el hexameten-(1,6)-diisocianato y se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO del 3,4%. El prepólímero se enfría a 80°C , se agrega la bis-cetimina y en la mezcla
25 bien agitada se vierte el agua.

Se forma una dispersión con un contenido en sólidos de un 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de 13 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un efecto Tyndall.

5

EJEMPLO 10.-

Materiales de partida:

1000 g de poliéster de ácido adípico, etilenglicol, butan-
diol-(1,4) y dietilenglicol (peso molecular: 2000)

10 1100 g de producto de adición de partes equivalentes de
(i) un poliéter de un 83% de óxido etilénico y un
17% de óxido propilénico, iniciado con n-butanol,
(ii) hexameten-(1,6)-diisocianato y
(iii) dietanolamina (peso molecular: 2200)

369,2 g de hexameten-(1,6)-diisocianato

15 250,2 g de cetimina de isofofondiamina y metil-etilcetona
(grupos amino bloqueados en un 90%)

6000 g de agua desionizada.

Realización:

20 A la mezcla del poliéter y del poliéterdiol, deshi-
dratada a 120°C en vacío, se agrega a 70°C el hexameten-
(1,6)-diisocianato y se agita a 100°C hasta alcanzar un va-
lor NCO de un 4,1 %. Después se enfría el prepolímero a
40°C, se agrega la bis-cetimina y a la mezcla bien agitada
se vierte el agua.

25

Se forma una dispersión con un contenido en sólidos

de un 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 17 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un fuerte efecto Tyndall.

EJEMPLO 11.-

- 5 Materiales de partida:
- 1867,5 g de poliéster de ácido adípico-butandiol (peso molecular: 2250)
- 85,8 g de poliéter de un 15% de óxido propilénico y un 85% de óxido etilénico, iniciado con n-butanol
- 10 (peso molecular: 2145)
- 63,9 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO_3 (peso molecular: 425)
- 488,4 g de isoforondiisocianato
- 400,6 g de cetimina de isoforondiamina y metil-isobutil-
- 15 cetona (grupos amino bloqueados en un 98%)
- 1780 g de agua desionizada.

Realización:

A la mezcla de poliéster-poliéter y producto de adición de bisulfito, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 70°C el isoforondiisocianato y se agita a 100°C hasta

20 alcanzar un valor NCO de un 4,0%. Después se enfria el prepolímero a 60°C , se agrega la bis-cetimina y a la mezcla bien agitada se agrega el agua.

Se forma una dispersión con un contenido en sólidos

25 de un 60% y una viscosidad en la copa Ford (tobera 4 mm) de 85 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida

un efecto Tyndall. La dispersión es adecuada para el recubrimiento de textiles. Seca a películas claras, incoloras, elásticas, con las siguientes propiedades:

resistencia a la tracción: 494 kp/cm^2

5 alargamiento a la rotura: 580%

EJEMPLO 12.-

Materiales de partida:

1125 g de poliéster de ácido adípico-butandiol- (peso molecular 2250)

10 181,5g de óxido polipropilénico-poliéter, iniciado con bisfenol (peso molecular: 550)

85,8g de poliéter de un 15% de óxido propilénico y un 85% de óxido etilénico, iniciado con n-butanol (peso molecular: 2145)

15 63,9g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-1,4 y NaHSO_3 (peso molecular: 425)

133,2g de isoforondiisocianato

302,4g de hexameten-(1,6)-diisocianato

222,4g de cetimina de isoforondiamina y metiletilcetona

20 (grupos amino bloqueados en un 90%)

3000 g de agua desionizada

15 g de hidrato de hidrazina.

Realización:

25 A la mezcla del poliéster, de los dos poliéteres y del producto de adición de bisulfito, deshidratada a 120°C

en vacío, se agrega a 70°C una mezcla del isoforondiisocianato y del hexametilén-(1,6)-diisocianato y se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO de un 6,2%. El prepolímero se enfría a 60°C, se agrega la bis-cetimina y en la mezcla bien agitada se vierte entonces el agua. Después de 5 minutos se agrega el hidrato de hidrazina y se sigue agitando durante dos horas. Se forma una dispersión con un contenido en sólidos de un 40% y una viscosidad en la copa Ford, (tobera de 4 mm) de 13 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un efecto Tyndall. La dispersión es adecuada para el recubrimiento de textiles. Seca a una película clara, incolora, elástica, que se destaca por su resistencia a la hidrólisis y su resistencia a la irradiación ultravioleta.

	Valor inicial	Después de 14 días de ensayo de hidrólisis	después de 400 horas de ensayo xeno
Resistencia a la tracción	534 kp/cm ²	432 kp/cm ²	430 kp/cm ²
Alargamiento a la rotura	670 %	550 %	530 %

EJEMPLO 13.-

Materiales de partida:

675 g de poliéster de ácido adípico-butandiol (peso molecular: 2250)

165 g de óxido polipropilénico-poliéster, iniciado con bisfenol A (peso molecular: 550)

488,4 g de isoforondiisocianato

- 107,2 g de ácido dimetilolpropiónico
- 70,7 g de trietilamina
- 139 g de cetimina de isoforondiamina y metil-etilcetona
(grupos amino bloqueados en un 90%)
- 5 3600 g de agua desionizada.

Realización:

A la mezcla del poliéster y del poliéter, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 70°C el isoforondii-
socioanato y se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO de
10 un 10,1%. Después se enfría de nuevo a 70°C, se introduce
y agita el ácido dimetilolpropiónico y el prepolímero se
deja terminar de reaccionar a la misma temperatura. Después
de alcanzar el contenido en NCO teórico del 4,7% se agrega
consecutivamente la trietilamina y la bis-cetimina y en la
15 mezcla bien agitada se vierte agua. Se forma una dispersión
con un contenido en sólidos de un 30% y una viscosidad en
la copa Ford de 14 segundos. La dispersión muestra en la luz
translúcida un efecto Tyndall.

EJEMPLO 14.-

- 20 Materiales de partida:
- 945 g de poliéster de ácido adípico-butandiol (peso mole-
cular: 2250)
- 137,5g de óxido polipropilénico-poliéter, iniciado con
bisfenol A (peso molecular: 550),
- 25 128,7g de poliéter de un 15% de óxido propilénico y un

85% de óxido etilénico, iniciado con n-butanol

(peso molecular: 2145)

488,4 g de isoforondiisocianato

80,4 g de ácido dimetilolpropiónico

5 50 g de trietilamina,

200,4 g de cetimina de isoforondiamina y metil-isobutilcetona (grupos amino bloqueados en un 98%),

4300 g de agua desionizada.

Realización:

10

A la mezcla del poliéster y de los dos poliéteres, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 70°C el isoforondiisocianato y se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO de un 7,4%. Después se vuelve a enfriar a 70°C, se introduce y agita el ácido dimetilolpropiónico y se deja que el prepolímero termine de reaccionar a la misma temperatura. Después de alcanzar el contenido en NCO teórico del 4,2% se agregan consecutivamente la trietilamina y la bis-cetimina y a la mezcla bien agitada se vierte agua. Se forma una dispersión con un contenido en sólidos de un 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 12 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un efecto Tyndall.

15

20

EJEMPLO 15.-

Materiales de partida:

1012,5 g de poliéster de ácido adípico-butandiol (peso molecular: 2250)

25

137,5 g de óxido polipropilénico-poliéter, iniciado con bisfenol A (peso molecular: 550)

488,4 g de isoforondiisocianato

71,4 g de N-metil-dietanolamina

5 75,6 g de sulfato dimetílico,

166,8 g de cetimina de isoforondiamina y metiletilcetona (grupos amino bloqueados en un 90%)

4200 g de agua desionizada,

Realización:

10 A la mezcla del poliéster y del poliéter, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 60°C el isoforondiisocianato y después se gotea la N-metil-dietanolamina. A continuación se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO del 4,4%. El prepolímero se enfría a 60°C, se agrega el
15 sulfato dimetílico y para completar la reacción de cuaternización se sigue agitando durante 30 minutos a la misma temperatura. Después se agrega la bis-cetimina y en la mezcla bien agitada se vierte agua.

20 Se forma una dispersión con un contenido en sólidos del 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 13 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida un efecto Tyndall.

EJEMPLO 16.-

Materiales de partida:

25 945 g de poliéster de ácido adípico-butandiol (peso mole-

cular: 2250)

192,5 g de óxido polipropilénico-poliéster, iniciado con bisfenol A (peso molecular: 550)

5 128,7 g de poliéster de un 15% de óxido propilénico y un 85% de óxido etilénico, iniciado con n-butanol (peso molecular: 2145)

488,4 g de isoforondiisocianato

47,6 g de N-metil-dietanolamina

50,4 g de sulfato dimetílico

10 194,6 g de cetimina de isoforondiamina y metiletilcetona (grupos amino bloqueados en un 90%)

4500 g de agua desionizada.

Realización:

15 A la mezcla del poliéster y de los dos poliésteres, deshidratada a 120°C en vacío, se agrega a 60°C el isoforondiisocianato y después se gotea la N-metil-dietanolamina. A continuación se agita a 100°C hasta alcanzar un valor NCO del 4,7%. El prepolímero se enfría a 60°C, se agrega el sulfato dimetílico y para completar la reacción de cuaternización se sigue agitando durante 30 minutos a la misma temperatura. Después se agrega la bis-cetimina y en la mezcla bien agitada se vierte agua. Se forma una dispersión de un contenido en sólidos del 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm) de 16 segundos. La dispersión muestra en 25 la luz translúcida un efecto Tyndall.

EJEMPLO 17.-

Materiales de partida:

- 1560 g de poliéster de ácido adípico, etilenglicol, butan-
diol-1,4 y dietilenglicol (peso molecular: 2000)
- 5 85,8 g de poliéster de un 15% de óxido propilénico y un
85% de óxido etilénico, iniciado con n-butanol
(peso molecular: 2145)
- 85,2 g de producto de adición propoxilado de 2-butendiol-
1,4 y NaHSO_3 (peso molecular: 425)
- 10 369,6 g de hexameten-(1,6)-diisocianato
- 250,2 g de cetimina de isoforondiamina y metil-etil-cetona
(grupos amino bloqueados en un 90%)
- 5050 g de agua desionizada.

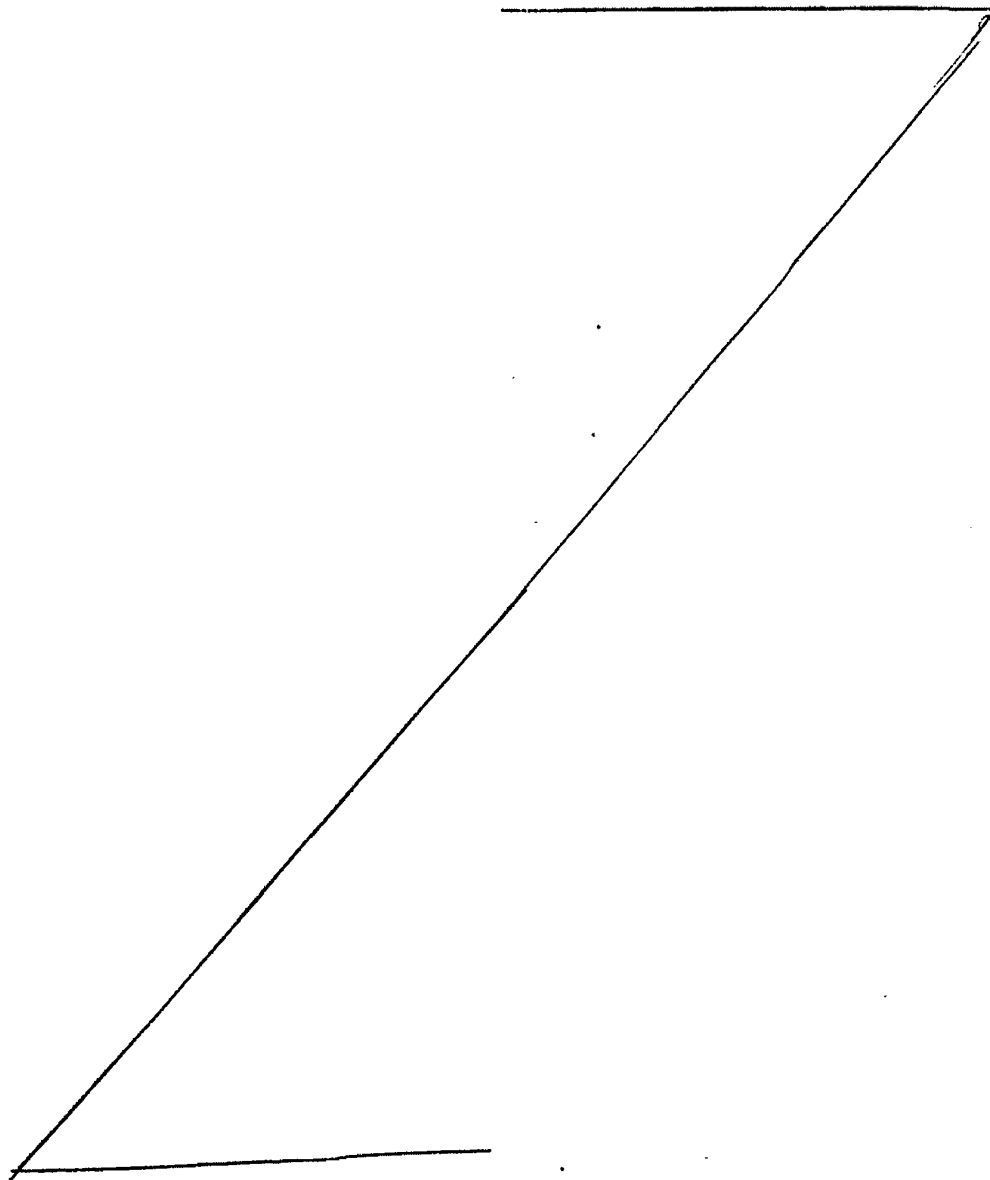
Realización:

- 15 A la mezcla de poliéster, poliéter y producto de
adición de bisulfito, deshidratada a 120°C en vacío, se
agrega 70°C el hexameten-(1,6)diisocianato y se agita
a 100°C hasta alcanzar un valor NCO del 4,8%. Después se
enfria el prepolímero a 40°C y se agrega la bis-cetimina.
- 20 La mezcla homogénea se vierte a continuación, bajo buena
agitación, en el agua desionizada.

- Se forma una dispersión con un contenido en sólidos
del 30% y una viscosidad en la copa Ford (tobera de 4 mm)
de 14 segundos. La dispersión muestra en la luz translúcida
un efecto Tyndall.
- 25

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

5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de soluciones
6 dispersiones acuosas de poliuretano-poliúreas, por reacción
de prepolímeros que tienen como mínimo dos grupos isociana-
5 to libres y contienen grupos hidrófilos químicamente fija-
dos y/o emulsionantes externos que no han sido químicamente
fijados, con compuestos orgánicos conteniendo como mínimo
dos grupos amino primarios y/o secundarios, en fase acuosa,
caracterizado porque el prepolímero que contiene el isocia-
10 nato, que está hidrofílicamente modificado y/o contienen un
emulsionante externo se mezcla bajo ausencia de agua con
compuestos que tienen como máximo un grupo amino primario
o secundario libre y como mínimo un grupo bloqueado, del
cual se forma un grupo amino primario o secundario libre
15 por la actuación del agua, y un total de como mínimo dos
grupos amino primarios y/o secundarios parcialmente bloquea-
dos, y la mezcla obtenida se mezcla a continuación con agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
20 racterizado porque la naturaleza y la proporción de los
reactantes se seleccionan de manera que por cada grupo
isocianato del prepolímero que lleva grupos isocianato se
presenten 0,25 hasta 1,5 grupos amino como mínimo parcial-
mente bloqueados reactivos con respecto a los grupos iso-

cianeto.

3.- Procedimiento para la obtención de soluciones y dispersiones acuosas de poliuretano-poliureas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

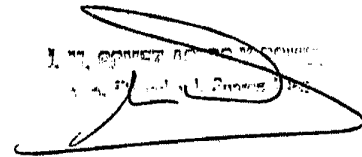
5

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-8 JUN. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A handwritten signature in black ink is written over a rectangular stamp. The stamp contains the text "I. DE... SECRET... JUN 1978" and is partially obscured by the signature.