

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 ENE. 1979

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

11	NUMERO	471044	19	A1
21	ES			
22	FECHA DE PRESENTACION	22 MAR 1978		

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 39 254.1	1 de septiembre de 1976	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	461.992
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ESTABLES DE PRODUCTOS DE POLIADICION Y POLICONDENSACION.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Artur Reischl., Hanns Peter Müller., Kuno Wagner.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

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

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

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

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

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

la reacción se efectúa en presencia de agua. Aquí se ha descubierto sorprendentemente que la presencia de preferentemente un 7 hasta 35 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción inclusive el agua, se pueden producir dispersiones estables con la viscosidad baja deseada, también en simples aparatos agitadores. Este hallazgo es especialmente sorprendente debido a que un contenido en agua de, por ejemplo, un 10, 15 ó 20 % en peso eleva la viscosidad de un polialquilenéterglicol a 25° C a 4, 8 ó bien más de 50 veces el valor original. Al seguir aumentando el contenido de agua se desmezcla en muchos casos la solución ó la emulsión que primeramente se forma bajo separación de fases. Tanto el fuerte aumento de la viscosidad como también el desmezclado lo harían parecer al especialista inadecuado el empleo simultáneo de agua, que además, como reactante adicional pudiera perturbar en la reacción de poliadición de isocianato, para la obtención industrial de productos de poliadición de poliisocianato, de baja viscosidad, en compuestos conteniendo grupos hidroxilo.

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

temente de un 7 hasta 35 % en peso, con especial preferencia un 10 hasta 25 % en peso, de agua, referido a la mezcla de reacción inclusive el agua.

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

15 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que el tamaño de partícula de los productos de policondensación dispersados son en aproximadamente 1 hasta 2 potencias de diez más pequeñas cuando la reacción de policondensación según la presente invención se efectúa en presencia del producto de poliadi-
25 ción de poliisocianato ó bien simultáneamente con la reacción de poliadiación de poliisocianato. Se forman, por lo tanto, también de aquellos compuestos de partida dispersiones de partícula muy fina, de baja viscosidad e impecablemente estables de
30 aquellos que según el procedimiento de la Publicación alemana

DOS 2 324 134 ó bien DOS 2 512 385 no se pueden obtener dispersiones suficientemente estables. Una ventaja esencial del procedimiento de la presente invención, en comparación con el estado de la técnica discutido al principio sobre el terreno de las dispersiones estables de productos de poliadición de poliisocianato en compuestos polihidroxílicos, se encuentra en el esencial ensanchamiento de la base de materias primas. Según la presente invención se pueden obtener dispersiones que, por una parte, son más baratas que los productos conocidos y, por otra parte, conducen a materiales sintéticos de poliuretano con propiedades adicionalmente mejoradas ó bien modificadas.

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

Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de dispersiones estables de productos de poliadición y policondensación, que en caso dado, llevan grupos iónicos, en compuestos que llevan grupos hidroxilo, como agente de dispersión por policondensación "in situ" de sustancias capacitadas para la formación de aminoplasto y/o fenoplasto, que se caracteriza por que la reacción de policondensación se desarrolla en un compuesto que lleva como mínimo un grupo hidroxilo, como agente de dispersión, que contiene dispersados un 1 a 50%

en peso, preferentemente un 3 a 30 % en peso, con especial preferencia un 5 a 20 % en peso, de productos de reacción de

a) poliisocianatos orgánicos con

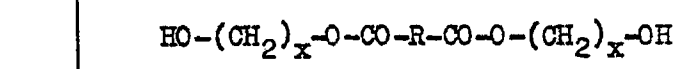
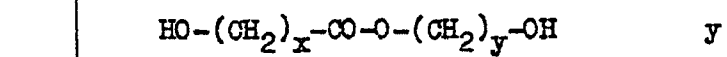
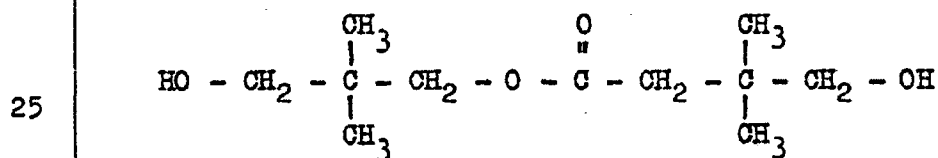
b) compuestos de alto y/o bajo peso molecular, conteniendo grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos hidroxilo.

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

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

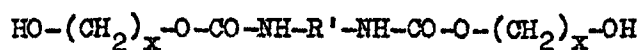
Son éstos, por una parte, por ejemplo, alcoholes de bajo peso molecular ó bien glicoles, con un peso molecular entre 62 y unos 400, que, en caso dado, también contienen enlaces éter, tioéster ó éster, y, por otra parte, poliésteres, po-

liéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonato y poliés-
 teramidas con pesos moleculares superiores a 400, tal y como
 se conocen para la obtención de poliuretanos. Agentes de dis-
 5 persión de bajo peso molecular son, además de los monoalcoho-
 les, tales como butanol, 2-etilhexanol, alcohol amílico y eti-
 lenglicol-monoetiléter, así como los dioles ó bien trioles em-
 pleados generalmente en la química de los poliuretanos como
 agentes prolongadores de cadena ó bien agentes de reticulación,
 tales como por ejemplo, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), buti-
 10 lenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8),
 neópentilglicol, ciclohexandimetanol, (1,4-bis-hidroxitmetilci-
 clohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropa-
 no, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4) ó trimetiloletano,
 especialmente los glicoles con carácter hidrófilo, tales como
 15 por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol,
 tetraetilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular
 hasta 400. También se pueden emplear, según la presente inven-
 ción, sin embargo, los compuestos tales como dipropilenglicol,
 polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 400, dibutilen-
 20 glicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400,
 tiodiglicol y aceite de ricino como agentes de dispersión, al
 igual que los esterdioles de las fórmulas generales:

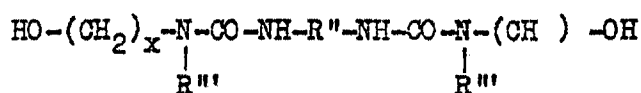


30

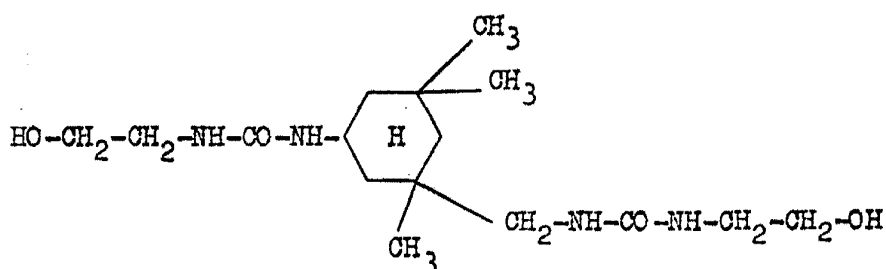
donde R significa un resto alquileno ó bién arileno con 1-10, preferentemente 2-6 átomos de carbono, x significa 2-6 e y significa 3-5, por ejemplo, éster de ácido δ -hidroxibutil- ξ -hidroxi-caprónico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutílico, adipinato de bis-(β -hidroxietileno) y tereftalato de bis-(β -hidroxietilo); así como los dioluretanos de fórmula general:



donde R' significa un resto alquileno, cicloalquileno ó arileno con 2 - 15, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono y x representa un número entre 2 y 6, por ejemplo, 1,6-hexametileno-bis-(β -hidroxietiluretano) ó 4,4'-difenilmetan-bis-(δ -hidroxibutiluretano); ó también diolúreas de fórmula general:



donde R'' significa un resto alquileno, cicloalquileno ó arileno con 2-15, preferentemente 2-9 átomos de carbono, R''' significa H ó CH₃ y x representa 2 ó 3, por ejemplo, 4,4'-difenilmetan-bis-(β -hidroxietilúrea) ó el compuesto:



Especialmente adecuados son, de entre los alcoholes de bajo peso molecular di- y trivalentes, aquellos, que en caso dado como mezcla ó empleando simultaneamente alcoholes de

mayor peso molecular, son líquidos a temperaturas inferiores a 50°C.

Los poliésteres de alto peso molecular, que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración como agentes de dispersión, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos polycarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahydroftálico, anhídrido del ácido hexahydroftálico, anhídrido del ácido tetrachloroftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahydroftálico, anhídrido del ácido glutárico, 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, teraftalato 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, ciclohexandimetanol, (1,4-bis-hidroximetil ciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcional-

mente grupos carboxilo, en posición final. También se puede emplear los poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactama ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido *W*-hidroxicaproico.

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

 Compuestos iniciadores adecuados con átomos de hidrógeno reactivos son, por ejemplo, agua, metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) ó -(1,3), butilenglicol-(1,4) ó -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4),
20 trimetiloletano, pentaeritrita, manita, sorbita, glicósido metílico, azúcar de caña, fenol, fenol isononílico, resorcina, hidroquinona 1,2,2- ó bien 1,1,3-tris-(hidroxifenil)-etano, amoniaco, metilamina, etilendiamina, tetra- ó hexametilendiamina, dietilentriamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y
25 polifenil-polimetilen-poliamina, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido. Como iniciadores entran además en consideración también los materiales resinosos del tipo fenol y resol.

30 También son adecuados los poliésteres modificados

por polímeros de vinilo, tal y como se forman, por ejemplo, por polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliésteres (Patentes US 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, Patente alemana 1 152 536), así como también los polibutadienos que llevan grupos OH.

Bajo los politioésteres sean especialmente mencionados los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos, ó aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata aquí en los productos de politioésteres mixtos, politioeterésteres ó politioeteresteramidas.

Como poliacetales entran en consideración los compuestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-diacetoxi-difenildimetilmetano, 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 ó tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico ó fosgeno.

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

Naturalmente se pueden emplear según la presente in-

vención también, como ya se ha indicado más arriba, las mezclas de los agentes de dispersión de alto y bajo peso molecular mencionadas.

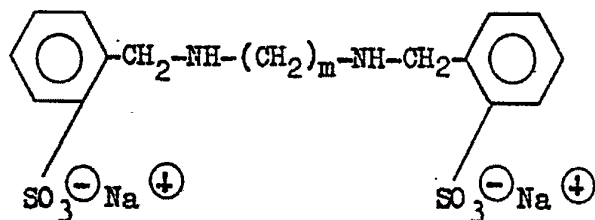
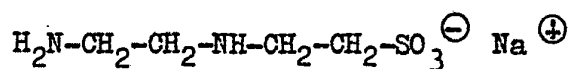
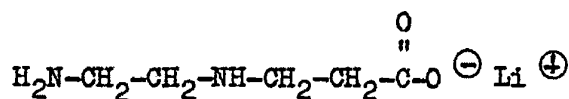
Según la presente invención tienen preferencia aquellos agentes de dispersión que no contienen agrupaciones lábiles (por ejemplo grupos éster), que durante el procedimiento de la presente invención se pueden destruir por hidrólisis ó aminólisis. Tales compuestos se mezclan convenientemente después de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

Los compuestos hidroxílicos, empleados según la presente invención como agentes de dispersión, ó bien sus mezclas, se han de seleccionar de manera que (en mezcla con el agua agregada según la presente invención, en caso dado compuestos OH ó preferentemente NH y en caso dado, un disolvente inerte) sean líquidos a la temperatura de reacción, es decir, se presenten como solución ó emulsión. La viscosidad a la temperatura de reacción deberá ascender aquí, por lo general, a menos de 20 000 cP, preferentemente a menos de 5 000 cP, para que se pueda emplear los aparatos agitadores y mezcladores usuales.

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

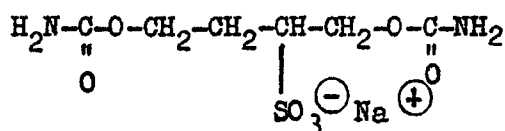
Respecto a los componentes de partida para la reacción de poliadición de poliisocianato se hace referencia a lo evidenciado en las Publicaciones alemanas DOS 2 550 796 y 2 550 797. También en el procedimiento de la presente invención se pueden emplear todos los isocianatos mono- ó bien poli funcionales allí mencionados, en caso dado conteniendo grupos

iónicos, aminas, hidrazinas, hidrazidas y agentes auxiliares de emulsión a base de poliésteres. Como compuestos, que están capacitados para la formación de aminoplasto y/o fenoplasto, entran en consideración, según la presente invención, todos los compuestos que se han descrito en la Publicación alemana DOS 2 324 134. Son éstos, por una parte, los compuestos carbonilo, especialmente formaldehído, por otra parte, los compuestos de nitrógeno, tales como por ejemplo, las poliamidas de ácido policarboxílico, uretanos y poliuretanos, úreas, tiúreas, biurets, amidinas, guanidinas, melaminas, arilaminas, amoniaco (especialmente en combinación con quinonas), tal como benzoquinona como compuesto carbonilo), hidrazinas e hidrazidas y finalmente los fenoles, ó bién derivados del fenol, tales como bisfenol, cresoles de fenol ó bisfenol y formaldehído, los productos de condensación de fenol y ciclohexanona, ácidos fenol sulfónicos ó ácidos naftanil sulfónicos. Adicionalmente a los compuestos mencionados en la Publicación alemana DOS 2 324 134, sean mencionados, además, los productos de partida que llevan grupos iónicos siguientes, para la formación de aminoplasto ó bién fenoplasto

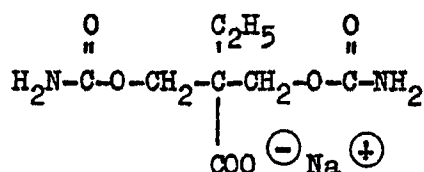


(m representa un número entero de 2 a 6, preferentemente de 2

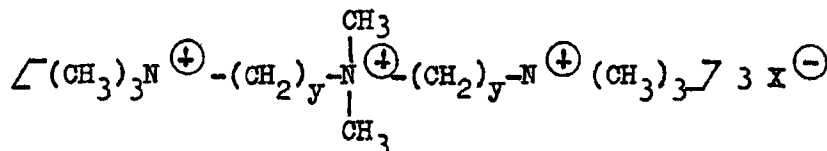
6 6)



5

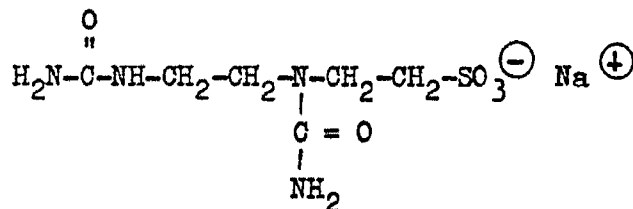


10



(Y = 2 ó 3; X = anión arbitrario)

15



20

El procedimiento de la presente invención se realiza tanto continúa cómo también discontinuamente. Si la poliadi-
 ción y la policondensación se desarrollan consecutivamente en-
 tonces se emplea para la reacción de poliadicción de poliisocia-
 nato, como ya se ha mencionado, preferentemente el modo de tra-
 bajo descrito en las Publicaciones alemanas DOS 2 550 796 y
 25 2 550 797. A continuación se policondensan los compuestos capa-
 citados para la formación de aminoplasto ó bien fenoplasto se-
 gún el método descrito en la Publicación alemana DOS 2 324 134
 en la dispersión obtenida en la primera etapa del procedimiento
 de la presente invención de productos de poliadicción de poliiso-
 30 cianato en los compuestos que llevan grupos hidroxilo. Los pro-

ductos del procedimiento se pueden tratar a continuación con compuestos alifáticos ó cicloalifáticos, gaseosos ó líquidos, que lleven como mínimo un grupo amino primario ó secundario, tal y como se describe en la Publicación alemana DOS 2 512 385, para retirar las restantes cantidades de formaldehído libre perturbador.

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

La estabilidad al almacenamiento, el tamaño de partículas y la distribución de la granulometría de los productos de condensación dispersados según la presente invención en los compuestos polihidroxílicos y, en relación con ésto, la viscosidad final de las dispersiones se influyen por la clase y cantidad del catalizador empleado, la concentración de hidrógeno e iones de sal, la cantidad del agua empleada y la forma de llevar la temperatura. Naturalmente influyen todos estos parámetros también la reacción de poliadicción de poliisocianato. Como ya se ha mencionado, se pueden incorporar productos intermedios de la condensación de aminoplasto en los correspondientes poliuretanos y viceversa. A pesar de todas estas posibles complicaciones el procedimiento de la presente in

vención se puede realizar en forma sorprendentemente sencilla, tanto en la variante de una sola etapa como también en la variante de dos etapas (en forma continua pero también discontinua), pudiéndose optimar con relativa rapidez por el especialista.

5

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

10

15

20

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

25

30

ción por el calor de reacción de la poliadicción ó bien poli-condensación.

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

15 Las dispersiones obtenidas según el procedimiento de la presente invención se pueden hacer reaccionar como compuestos polihidroxílicos "modificados", de bajo ó bien alto peso molecular, en forma en si conocida, junto con poliisocianatos de la clase arriba mencionada, en caso dado junto con compuestos polihidroxílicos no modificados ó bien poliaminas, hidrazinas ó hidrazidas de la clase arriba mencionada como
20 agentes prolongadores de cadena y, en caso dado, agentes de propulsión, catalizadores y ulteriores aditivos, a materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas mejoradas. Como ejemplos sean mencionados los materiales espumados, elastómeros, revestimientos y recubrimientos homogéneos y porosos, lacas y poliuretanos de elaborabilidad termoplástica. Además, los productos del procedimiento pueden ser y también como ta-
25 les, ó bien después de reacción con un exceso de poliisocianato a prepolímeros "modificados" para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano según procedimientos conocidos.
30

La obtención de los materiales sintéticos de poliuretano a partir de las dispersiones de policondensado/producto de poliadicción obtenible según la presente invención es asimismo objeto de la invención.

5 Para las mejoras de propiedades que producen los productos del procedimiento de la presente invención en los materiales sintéticos de poliuretano preparados de ellos (ante todo resistencia al recalado mejorada) es de especial importancia también el tamaño de partículas de los productos de poliadicción
10 dispersados. Así, por ejemplo, al emplear dispersiones de poliéster como producto de partida para la obtención de materiales espumados de poliuretano, deberá encontrarse el diámetro de las partículas del material de relleno muy por debajo de las dimensiones de los puentes de las células (20-50 μm). En los recubrimientos de poliuretano deberán ser las partículas así mismo
15 tan pequeñas que también en aplicaciones muy delgadas se obtengan recubrimientos igualados con superficie lisa.

Según el procedimiento de la presente invención se forman ahora ventajosamente dispersiones cuyo tamaño de partícula de 0,01-5 μm ó bien preferentemente 0,1-1 μm corresponde
20 muy bien a las exigencias de la técnica de aplicación.

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

Ejemplo 1

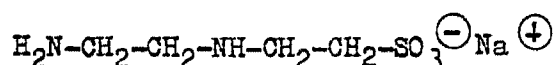
a) Obtención de una dispersión al 39,1 % de APHS/PHD (poliurea aniónica/polihidrazodicarbonamida) en un poliéster tri
30 funcional. Índice (NCO/OH) = 100; conteniendo equivalentes de aniones = 0,03/100 g de sólidos.

Receta:

60,9 partes en peso de un poliéter iniciado con trimetilolpropano, de óxido propilénico y óxido etilénico (índice OH = 34; 80 % de grupos OH primarios; denominado a continuación como "poliéter I");

31,5 partes en peso de toluilen-diisocianato (mezcla de 2,4- : 2,6-isómeros = 4:1; denominado a continuación como "diisocianato T 80");

2,1 partes en peso del diaminosulfonato de fórmula:



(a continuación denominada "sal AAS");

5,5 partes en peso de hidrazina (como hidrato al 99 %);

23,8 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción inclusive agua (= 51,5 %, referido al agente de dispersión; 80 %, referido a los sólidos; 31,3 % referido a la dispersión anhidro).

Condiciones de Obtención:

Como recipiente de reacción sirve un aparato de caldera de agitación con refrigerador de reflujo eficaz y un tubo de alimentación con válvula de retención en el tercio inferior de la caldera de reacción. El medio de dispersión calentado a 80°C se mezcla con la solución acuosa diluida del hidrato de hidrazina y de la sal AAS. Después, comenzando a la misma temperatura, se bombea el diisocianato bajo agitación tan rápidamente de manera que la poliadición se desarrolle bajo fuerte hervor al reflujo. Después de diez minutos se comienza bajo presión más reducida con la separación por destilación del agua. Hacia el final se aumenta la temperatura a 110°C y la dispersión prácticamente anhidro se pasa a través de un tamiz

de 100 μ m. La dispersión al 39,1 % que se forma, de partícula muy fina y estable, tiene una viscosidad de 11 500 cP/25°C. Diluida a un 20 % en peso ó bien 10 % en peso con poliéster I tiene la dispersión una viscosidad de 2 100 ó bien 1 310 cP/25°C.

b) Procedimientos según la presente invención:

Obtención de una dispersión al 40 % de APHS-PHD/ami noplasto; proporción en sólidos: 1:1.

Receta:

4448 partes en peso de la dispersión al 39,1 % de APHS-PHD en poliéster I, arriba descrita;

2600 partes en peso de un polipropilenglicol lineal con grupos OH secundarios (índice OH = 56; a continuación denominado "poliéster II");

600 partes en peso de urea;

839 partes en peso de melamina;

1622 partes en peso de una solución acuosa al 37 % de formaldehído;

33 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %;

17 partes en peso de lejía sódica 1-n.

Condiciones de Reacción:

La dispersión aniónica, de partícula fina, al 39,1% se diluye con poliéster II, bajo agitación se calienta a 95°C y se mezcla con el ácido fosfórico y la solución de lejía sódica. Después se introduce lentamente, bajo presión reducida, una mezcla de urea, melamina y solución de formaldehído llevada a temperatura ambiente, recién preparada. El vacío se selecciona aquí de manera que durante la adición de esta mezcla se separe continuamente por destilación, agua de la mezcla de reacción. Después de retirar el agua se sigue agitando aún

durante una hora a 100 hasta 110°C.

La dispersión al 40 % de partícula fina, tiene una viscosidad de 4030 cP/25°C.

Ejemplo 2

- 5 a) Obtención de una solución reactiva de urea/melamina/formaldehído.

Receta:

- 37,5 % de urea, disueltos en
50,6 partes en peso de formaldehído acuoso al 37 %;
10 39,4 partes en peso de melamina;
76,0 partes en peso de solución acuosa al 37 % de formaldehído;
0,6 partes en peso de lejía sódica 1-n;
20,0 partes en peso de poliéter I;
1,1 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %.

15 Condiciones de Preparación:

En la solución acuosa de urea-formaldehído se introducen y agitan a temperatura ambiente, la melamina, la restante solución de formalina y la lejía sódica y la mezcla se calienta entonces a 80°C. Terminada la disolución de la melamina
20 se agrega el poliéter y la solución de reacción se enfría a continuación a 20°C y con ácido fosfórico se ajusta a un valor de 5.

- b) Obtención de una dispersión al 9,55 % de PHS en poliéter II;

Receta:

- 25 504,0 partes en peso de poliéter II;
4,5 partes en peso de 1,4-butandiol, reaccionado con
62,5 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato;
39,6 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, disueltos en
50,4 partes en peso de poliéter II;

Condiciones de Reacción:

A 100°C se prepara primeramente un producto de adición previo de butandiol y 4,4'-difenilmetandiisocianato. Este producto de adición previa se mezcla a temperatura ambiente con el poliéster y esta mezcla se gotea a continuación, bajo fuerte agitación, en una solución calentada a 60°C de la diamina en el restante poliéster II.

La dispersión de partícula fina que se forma tiene una viscosidad de 820 cP/25°C.

c) Procedimiento según la Presente Invención:

Preparación de una dispersión de PHS/aminoplasto en un poliéster lineal; proporción de sólidos: 4.6.

Receta:

667,0 partes en peso de la dispersión de PHS al 10 % descrita bajo b)

1,0 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %;

225,0 partes en peso de la solución reactiva de urea/melamina/formaldehído descrita bajo a).

Condiciones de Reacción:

La dispersión de PHS en poliéster II, se mezcla con el ácido fosfórico y en un aparato provisto de agitador se calienta a 45 hasta 50°C. Después se gotea bajo un vacío de 30 por la resolución reactiva de urea/melamina/formaldehído en el transcurso de 30 minutos. Simultáneamente se retira el agua destilativamente. Hacia finales de la destilación se eleva la temperatura a 110°C, con la mezcla se agita durante 30 minutos y a continuación se neutraliza a temperatura ambiente con amoníaco. Se obtiene una dispersión estable, de baja viscosidad con una viscosidad de 750 cP/25°C.

Ejemplo 3

a) Obtención de una dispersión al 38,3 %, OH-funcional de PHS/
PHD en un poliéster lineal,
índice 1 (NCO/NH) . 100 = 100
5 índice 2 (NCO/NH-OH). 100 = 91.

Receta:

61,7 partes en peso de poliéster II;
31,0 partes en peso de diisocianato T 80;
10 5,2 partes en peso de hidrazina (como hidrato de hidrazina al
99 % agregado diluido con agua);
2,1 partes en peso de etanolamina; en total
22,3 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción
inclusive agua (= 45,5 %, referido al agente de dispersión;
75,1 % referido al sólido; 28,7 %, referido a la dispersión an
15 hidro).

El modo de trabajo es análogo al ejemplo 1 a).

La dispersión estable, que contiene 0,2 % en peso de agua re-
sidual, que se forma, tiene al 38,3 % (ó bien al diluir con
poliéster II, a 200 ó bien 10 %) una viscosidad de 2 460 (680 ó
20 bien 510) cP/25°C.

b) Procedimiento según la Presente Invención:

Preparación de una dispersión al 20 % de PHS/PHD/aminoplasto;
proporción en sólidos: 44:56.

El modo de trabajo general es el mismo como en el ejemplo 2 c),
25 pero sin embargo en lugar de la dispersión PHS allí empleada
se utiliza la dispersión de PHD/PHS al 10 %, conteniendo grupos
finales hidroxietílicos, arriba descrita, en poliéster II.

La dispersión estable, libre de agua, terminada tiene una vis-
cosidad de 565 cP/25°C.

Ejemplo 4

a) Obtención de una dispersión de PHD al 20 % en poliéter I; índice (NCO/NH). 100 = 100.

Receta:

- 5 80 partes en peso de poliéter I;
16,9 partes en peso de diisocianato T 80;
3,1 partes en peso de hidrazina (como hidrato al 99 % agregado diluido con agua);
11,3 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción
10 inclusive agua (= 16,0 %, referido al agente de dispersión anhidro).

Condiciones de Preparación:

15 En un aparato agitador de caldera con refrigerador de reflujo se mezcla el agente de dispersión previamente calentado a 70 °C y el hidrato de hidrazina diluido con agua y bajo agitación se calienta a 80 °C. Después se introduce la mezcla de diisocianato rápidamente en el cono de agitación. La poliadición se inicia inmediatamente bajo fuerte ebullición del agua bajo reflujo. La temperatura se reduce, después de la adición del diisocianato, en el transcurso de 20 hasta 30 minutos (en caso dado
20 bajo enfriamiento) a 60 hasta 80 °C y bajo presión reducida se separa el agua por destilación. Hacia el final se deja subir la temperatura a 90 hasta 120 °C, hasta que ya no se destile ningún agua más y se filtra a través de un tamiz de 100 µm.

25 La dispersión estable, de partícula fina, al 20 (10) %, libre de agua, tiene a 25 °C una viscosidad de 2315 (1350) cP.

b) Procedimiento según la presente invención:

30 Obtención de una dispersión al 20 % de PHD/aminoplasto proporción de sólidos: 44:56.

5 El modo de trabajo es análogo al ejemplo 2 c) pero en lugar de la dispersión de PHS allí empleada se utiliza la dispersión PHD diluida con poliéter I, a un 10 %, arriba descrita. La dispersión de partícula fina, anhidro, tiene a 25°C una viscosidad 2260 cP.

Ejemplo 5

a) Obtención discontinua de una dispersión al 20 % de APHS en poliéter II.

Receta:

- 10 5424 partes en peso de poliéter II;
1020 partes en peso de solución acuosa al 46,5% de sal AAS;
170 partes en peso de solución acuosa al 25 % de amoniaco;
625 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato;
217,5 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato.

15 Condiciones de Reacción:

En un aparato de caldera provista de agitador con suplemento de destilación se introducen el poliéter y la solución de sal AAS. A 60 hasta 70°C, se introduce una mezcla del toluilendiisocianato con un tercio del difenilmetandiisocianato de manera que la temperatura de reacción se mantenga por debajo de 95°C. Después se enfría el contenido de la caldera a 30 hasta 40°C, se agrega la solución acuosa de amoniaco y finalmente la cantidad restante del difenilmetandiisocianato calentado a 60 hasta 80°C. 15 minutos después de terminada la adición del isocianato se separa por el agua por destilación bajo presión reducida aumentando la temperatura hacia el final a 90 hasta 110°C.

25 La dispersión APHS libre de agua que se forma tiene una viscosidad de 880 cP a 25°C.

b) Procedimiento según la Presente Invención:

Obtención de una dispersión de APHS/aminoplasto;
proporción de sólidos = 1:1.

Receta:

5 El Recipiente B 1 contiene una mezcla de
1810 partes en peso de la dispersión de poliúrea aniónica al
20 % descrita en a);

5125 partes en peso de poliéster II;
16 partes en peso de ácido fosfórico al 85 %;
10 9 partes en peso de lejía sódica 1-n;

El Recipiente B 2 contiene
700 partes en peso de una solución acuosa al 50 % de úrea.

El Recipiente B 3 contiene
15 500 partes en peso de una solución acuosa al 37 % de formaldehí
do.

T A B L A I

Recipiente	Dosificación (partes en peso/minutos)	Temperatura (°C)
B 1	69,35	T 1 = 105 - 110
B 2	6,00	T 2 = 20 - 30
B 3	5,56	T 3 = 20 - 30

Condiciones de Preparación:

25 Con ayuda de bombas de triple émbolo se impulsan primeramente
la dispersión diluida de B 1 y la solución de úrea de B 2 a un
mezclador estático M 1 de la firma Kenics (diámetro 1/4"; 21
elementos; volumen unos 3 cc), allí se mezcla íntimamente y
en un segundo mezclador estático M 2 se reúne con la solución
30 de formaldehído. La mezcla de reacción se impulsa a continua-

ción con una presión previa de 2 a 5 bar a un tubo de reacción con un diámetro interior de 9 mm y una longitud de 6 m que se encuentra en un baño de silicona mantenido a 135 hasta 145°C. El tubo de reacción termina en un aparato separador mantenido a 90 hasta 100°C al cual se ha aplicado un vacío de 10 a 20 torr. Al introducir a través de una tobera el producto de reacción en el recipiente separador se evapora el agua que proviene de las soluciones empleadas ó bien de la reacción de condensación de formaldehído y se condensa con ayuda de un refrigerador. El recipiente separador está conectado a través de un puente de destilación y a través de una bomba con un ulterior recipiente para la extracción del producto.

El tiempo de residencia total (desde MI hasta la extracción del producto) asciende a unos 10 minutos. El tiempo de residencia en el tubo de reacción, en el cual la mayor parte del volumen está rellena con vapor de agua, asciende a menos de un minuto.

La dispersión de polimetilénúrea al 10 %, de partícula fina, obtenida tiene a 25°C una viscosidad de 540 cP

Ejemplo 6

Dispersión acuosa al 10 % de elastómero de aminoplasto/poliuretano en poliéster I. Proporción en sólidos: 9:1.

Receta:

- 723 partes en peso de poliéster I;
- 18,3 partes en peso de una dispersión al 40 %, acuosa aniónica, de elastómeros de poliuretano, obtenida de butandiol/ácido adípico-poliéster (índice OH 52), diisocianato T 80, 1,2-propilendiamina y sal AAS;
- 120 partes en peso de solución acuosa al 50 % de úrea;
- 89,2 partes en peso de solución acuosa al 37% de formaldehído;

0,1 partes en peso de ácido sulfúrico al 10%, como catalizador.

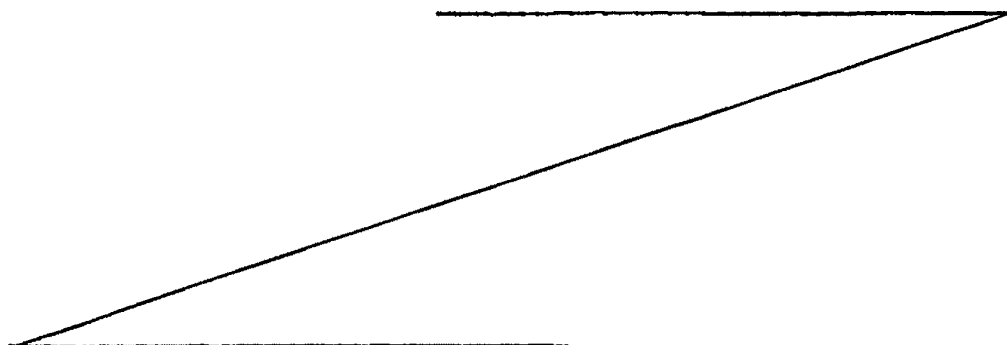
Condiciones de Reacción:

5 En un aparato provisto de caldera con agitador y suplemento de destilación se introduce una mezcla de poliéster, de la dispersión acuosa del poliuretano y del catalizador y se calienta a 50°C. Bajo intensa agitación se introduce primeramente la solución de formaldehído, después, lentamente, la solución de úrea. A continuación se eleva la temperatura de la mezcla
10 de reacción a 90°C y 30 minutos más tarde se comienza con la destilación del agua bajo presión reducida.

La dispersión de partícula fina, no sedimentante, tiene una viscosidad de 4500 cP a 25°C.

15 Como comparación se desarrolla la reacción de condensación bajo las mismas condiciones pero bajo ausencia de la dispersión acuosa de poliuretano, obteniéndose entonces una dispersión de partícula basta, de la cual sedimenta una parte considerable dentro de breve plazo de tiempo.

20 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

1ª.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de productos de poliadición y policondensación, en caso dado, conteniendo grupos iónicos, en compuestos que llevan grupos hidroxilo, como agentes de dispersión, [por policondensación in situ de sustancias capacitadas para la formación de aminoplasto y/o fenoplasto], caracterizado porque la policondensación se hace desarrollar en un compuesto que lleve como mínimo un grupo hidroxilo, como agentes de dispersión, que contiene 1 hasta 50 % en peso de productos de reacción de a) poliisocianatos orgánicos con b) compuestos que llevan grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos hidroxilo, de alto y/o de bajo peso molecular, dispersados.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una primera etapa se hacen reaccionar a) poliisocianatos orgánicos con b) compuestos que llevan grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos hidroxilo primarios, en c) compuestos que lleven un grupo hidroxílico como mínimo, poseyendo los compuestos c) grupos hidroxilo secundarios, en caso de que los compuestos b) tengan grupos hidroxilo primarios, en caso dado, en presencia de más de un 4 % en peso de agua, referido a la mezcla de reacción incluyendo el agua así como en caso dado bajo ulterior eliminación del agua, y en la dispersión de partícula fina así obtenida, en una segunda etapa, se policondensan las sustancias capacitadas para la formación de amino y/o fenoplasto.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción de policondensación y en caso dado también la reacción de poliadición de poliisocianato se desarrolla en forma continua en un tubo reactor.

4º.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables de productos de poliadición y policondensación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 31 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

22 JUN. 1973

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y PABLO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

