

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

- 5 ENE. 1979s

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO
21	471750
22	FECHA DE PRESENTACION
	14 JUL. 1978

19 A1

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 32 131.9	15 de julio de 1.977	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE POLIADICION DE ISOCIANATO.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Klaus Noll, Klaus Nachtkamp, Josef Pedain,		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de nuevos productos de poliadi-  
ción de isocianato, llevando grupos hidroxilo en posición la-  
teral, así como los compuestos obtenibles según este procedi-  
5 miento. El procedimiento de la presente invención se basa en  
el principio de la reacción de sistemas reactivos que llevan  
grupos isocianato y grupos oxazolidina con agua, efectuándose  
la reacción de prolongación de cadena esencialmente bajo desa-  
rrollo de grupos úrea de los grupos isocianato y de los gru-  
10 pos amino liberados hidrolíticamente de las oxazolidinas,  
mientras los grupos hidroxilo de reacción comparativamente más  
lenta, que se forman asimismo en la disociación hidrolítica  
de los grupos oxazolidina no participan en la reacción y se  
presentan en posición lateral en los productos del procedimien-  
15 to.

El principio de la reticulación de los sistemas reactivos que llevan grupos isocianato y grupos oxazolidina  
bajo la influencia de la humedad ya se conoce por numerosas  
publicaciones (véase, por ejemplo, las publicaciones alemanas  
20 DOS 1.952.091, 1.952.092, 2.018.233, 2.446.438, 2.458.588 ó  
bien patentes US 3.661.923, 3.743.626, 3.864.335 ó 4.002.601).  
En las composiciones de estas publicaciones se trata por lo  
general de sistemas que llevan oxazolidinas e isocianatos, es-  
tables al almacenamiento bajo ausencia de humedad, que reaccio-  
25 nan a estructuras reticuladas de alto peso molecular bajo la  
influencia de la humedad del aire, es decir, bajo la influen-  
cia de huellas de agua. Debido a la lenta entrada de agua en  
forma de humedad de aire reaccionan aquí tanto los grupos  
amino como también los grupos hidroxilo de la oxazolidina hi-  
30 drolíticamente disociada con los grupos isocianato. Esto con-

duce por lo tanto también menos a reacciones prolongadoras de cadena como a reticulaciones verdaderas del componente poliisocianato, no presentándose en los productos del procedimiento que se forman prácticamente grupos hidroxilo en posición lateral. Indicaciones de alguna clase sobre el procedimiento de la presente invención descrito a continuación no figuran en las publicaciones mencionadas.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de productos de poliadición de isocianato, esencialmente lineales, con grupos hidroxilo en posición lateral, por reacción de sistemas reactivos conteniendo grupos isocianato libres y grupos oxazolidina, con agua, caracterizado porque

- a) en los prepolímeros esencialmente lineales, que en posición final contienen tantos grupos isocianato como también grupos oxazolidina o
- b) una mezcla que lleva prepolímeros de NCO, esencialmente lineales, y bis-oxazolidinas, se prolonga la cadena mediante mezcla con agua, dimensionándose la cantidad de agua de manera que por mol de grupos oxazolidina presentes en la mezcla de reacción se encuentre como mínimo un mol de agua.

Objeto de la presente invención es en especial también una forma de realización de este procedimiento en la que como prepolímero se emplean prepolímeros conteniendo agrupaciones hidrófilas, químicamente incorporadas y/o emulsionantes externos, y el agua se emplea en tal exceso de manera que se formen directamente dispersiones o bien soluciones acuosas de los productos de poliadición.

Objeto de la presente invención son, finalmente

también los productos de poliadición de isocianato que se obtienen según el procedimiento de la presente invención.

Mediante el procedimiento de la presente invención se abre por primera vez la posibilidad de obtener en forma dirigida poliuretanos principalmente lineales y, por lo tanto, solubles en los disolventes usuales, que contengan grupos hidroxilo en posición final y, por lo tanto, sean accesibles a una ulterior reacción de reticulación, por ejemplo, con poliisocianatos orgánicos. Debido a su estructura lineal, los productos del procedimiento de la presente invención se pueden transformar, con incorporación simultánea de grupos hidrófilos y/o con el empleo simultáneo de emulsionantes externos, también sin dificultad alguna en dispersiones o soluciones acuosas de las cuales entonces se pueden preparar asimismo anteriormente estructuras laminares simplemente reticulables.

Materiales de partida para el procedimiento de la presente invención son los prepolímeros esencialmente lineales, que llevan en promedio estadístico 1,8 hasta 2,2, preferentemente 2 grupos isocianato en posición final, que, por lo general, muestran un peso molecular medio de 500 hasta 10000 preferentemente 800 hasta 4000.

La preparación de los NCO-prepolímeros se efectúa según métodos conocidos en la química de los poliuretanos por reacción de cantidades en exceso de poliisocianatos orgánicos, preferentemente diisocianatos, con compuestos adecuados, preferentemente difuncionales, con grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato. Materiales de partida para la obtención de los NCO-prepolímeros son, por lo tanto,

1. los poliisocianatos orgánicos arbitrarios, preferentemente

los diisocianatos de fórmula



5 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 hasta 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 hasta 15 átomos de carbono. Ejemplos de tales diisocianatos a emplear con preferencia son el tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 10 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 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-xililen-diisocianato ó  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-m- ó p-xililen-diisocianato, así como las mezclas compuestas de estos compuestos.

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

20 2. Los compuestos orgánicos arbitrarios con como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, especialmente los compuestos orgánicos que llevan como mínimo dos grupos amino, grupos diol, grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo, del peso molecular dentro del margen de 62-10.000, preferentemente 1000 hasta 6000. Con preferencia se emplean los co-

25

5 rrespondientes compuestos dihidróxi. Asimismo es posible el empleo simultáneo de compuestos trifuncionales o de mayor funcionalidad en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, en reducidas proporciones, para lograr un cierto grado de ramificación, al igual como en el empleo simultáneo ya mencionado de poliisocianatos trifuncionales o de mayor funcionalidad para la misma finalidad.

10 Compuestos hidroxilo a emplear preferentemente son los hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitió-éteres, hidroxipoliacetales, hidroxipolicarbonatos y/o hidroxipoliésteramidas en sí conocidos en la química de los poliuretanos.

15 Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes an-  
20 hídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos 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 estar insaturados. Como  
25 ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico,  
30 anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido 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 bisglicol. 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-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quininta, 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 poliésteres de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxica-próico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$ , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina. Asimismo son adecuados los poliéteres modificados por

a la obtención de las dispersiones o soluciones acuosas de poliuretano, es decir, por ejemplo, los diisocianatos que llevan por ejemplo grupos iónicos o grupos potencialmente iónicos, diaminas o compuestos dihidróxi o bien diisocianatos que  
5 llevan unidades de óxido polietilénico, o glicoles.

A los componentes de sintetización hidrofílicamente modificados preferentes pertenecen especialmente los dioles alifáticos que llevan grupos sulfonato, según la publicación alemana DOS 2.446.440, los emulsionantes internos catiónica o también aniónicamente incorporables según la solicitud  
10 de patente alemana P 26 51 506.0 y también los poliéteres incorporables monofuncionales descritos en esta solicitud de patente.

En la preparación de los NCO-prepolímeros según principios en sí conocidos por el actual estado de la técnica se emplean los reactantes por lo general en tales proporciones cuantitativas de manera que correspondan a una proporción entre grupos isocianato y átomos de hidrógeno NCO-reactivos, preferentemente de grupos hidroxilo, de 1,05 hasta 10,  
20 preferentemente de 1,1 hasta 3.

La secuencia de la adición de los distintos reactantes es aquí ampliamente arbitraria. Se pueden aquí mezclar tanto los compuestos hidroxílicos y agregar a éstos el poliisocianato como también introducir en el componente poliisocianato  
25 la mezcla de los compuestos hidroxílicos o consecutivamente los distintos compuestos hidroxílicos.

La obtención de los NCO-prepolímeros se efectúa preferentemente en fusión a 30 hasta 190°C, preferentemente a 50 hasta 120°C. La obtención de los prepolímeros se podría  
30 efectuar naturalmente también en presencia de disolventes or-

Según la presente invención también se pueden

clas, preferentemente los condensados lineales.

gánicos.

Disolventes orgánicos que se pueden emplear, por ejemplo, en una cantidad hasta un 25% en peso, referido a los sólidos, serían, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, dimetilformamida o ciclohexanona.

La clase y las proporciones cuantitativas de los productos de partida a emplear en la obtención de los NCO-prepolímeros se seleccionan, por lo demás, preferentemente de manera que los NCO-prepolímeros muestren

a) una funcionalidad NCO media de 1,8 hasta 2,2, preferentemente 2,

b) un contenido en grupos catiónica o aniónicamente incorporados de 0 hasta 100, preferentemente 0,1 hasta 100 y, especialmente, 0,5 hasta 50 mili-equivalentes por 100 g de sólido,

c) un contenido en unidades de óxido etilénico incorporadas en posición lateral, en posición final y/o dentro de la cadena principal, presentes dentro de un segmento de poliéter, de 0 hasta 30, preferentemente 0,5 hasta 30 y, especialmente, 1 hasta 20% en peso, referido al peso total del prepolímero y

d) un peso molecular medio de 500 hasta 10.000, preferentemente de 800 hasta 4.000.

A los NCO-prepolímeros preferentes pertenecen, como ya se ha expuesto, aquellos que llevan o bien grupos iónicos de la clase mencionada bajo b), es decir, especialmente  $-COO^-$ ,  $-SO_3^-$ ,  $\delta = N^+ =$ , o los grupos no iónicos de la clase mencionada bajo c) o tanto grupos iónicos como también no iónicos de la clase mencionada. Sin embargo también es posible emplear en el procedimiento de la presente invención NCO-prepolímeros para cuya obtención no se emplearon simultáneamente ninguno de los componentes de sintetización hidrófilos men-

cionados bajo 3, en los cuales el contenido de los grupos arriba mencionados bajo b) y c) es por lo tanto de 0.

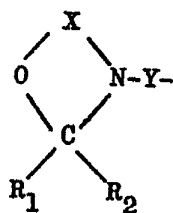
5 En el caso de emplear tales NCO-prepolímeros que por lo demás muestran las propiedades mencionadas más arriba bajo a) y b) la obtención de las dispersiones o bien soluciones acuosas de los productos del procedimiento de la presente invención solo es posible en la realización del procedimiento de la presente invención si se emplean simultáneamente emulsionantes externos. Emulsionantes de estos adecuados se describen, por ejemplo, por R. Heusch en "Emulsiones", Ullmann, 10 tomo 10, páginas 449-473, Weinheim 1975, 1975. Son adecuados, tanto los emulsionantes iónicos tales como por ejemplo las sales alcalinas y amónicas de los ácidos grasos de cadena larga o ácidos aril(alquil)sulfónicos de cadena larga, como también los emulsionantes no iónicos, tales como por ejemplo 15 los alquilbencenos etoxilados con un peso molecular medio de 500 hasta 10.000.

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

Como ya se ha expuesto, la incorporación de grupos hidrófilos o bien el empleo simultáneo de emulsionantes externos no es imprescindible en la realización del procedimiento según la presente invención, sino que se efectuará por 25 30

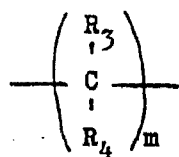
lo general solo cuando los productos del procedimiento de la presente invención se hallan de obtener en forma de dispersiones o bien soluciones acuosas. Es por lo tanto totalmente imaginable el realizar el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, en los disolventes arriba mencionados como ejemplos, obteniéndose entonces soluciones de los productos del procedimiento de la presente invención en estos disolventes.

Los NCO-prepolímeros arriba mencionados como ejemplo, con 1,8-2,2, preferentemente 2, grupos isocianato en posición final se emplean en el procedimiento de la presente invención preferentemente en mezcla con bisoxazolidinas. Bajo "bisoxazolidinas" se entienden aquí compuestos orgánicos arbitrarios que llevan 2 grupos oxazolidino, que bajo la influencia de agua forman un grupo hidroxilo y un grupo amino secundario, y por lo demás son inertes bajo las condiciones del procedimiento de la presente invención. A las bisoxazolidinas preferentes pertenecen aquellas que llevan dos grupos de fórmula

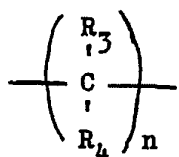


donde  $R_1$  y  $R_2$  son restos iguales o diferentes y significan hidrógeno, restos hidrocarburo alifáticos con 1-4 átomos de carbono, restos hidrocarburo cicloalifáticos con 5-7 átomos de carbono o restos hidrocarburo aromáticos con 6-10 átomos de carbono, o bien junto con el átomo de carbono del anillo juntos pueden formar un anillo hidrocarburo cicloalifático de

5 ó 6 miembros, X significa un resto de fórmula

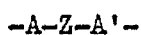


5 donde  $R_3$  y  $R_4$  son restos iguales o diferentes y significan restos  $C_1-C_4$ -alquilo, preferentemente sin embargo hidrógeno y  $m$  es 2 ó 3, Y significa un resto de fórmula



donde  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado ya indicado y  $n$  está por un número entero de 2 hasta 6.

10 A las bisoxazolidinas especialmente preferentes pertenecen aquellas en las cuales dos restos de la fórmula arriba mencionada están enlazados a través de un resto divalente de fórmula

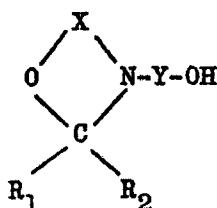


15 donde A y A' son restos iguales o diferentes y significan  $-COO-$  ó  $-OCO-NH-$  y Z significa un resto hidrocarburo alifático divalente con 2-14 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático divalente, con 5-14 átomos de carbono, o un resto arileno con 6-15 átomos de carbono.

20 En el procedimiento de la presente invención se emplean bien mezclas de los NCO-prepolímeros mencionados como ejemplo con las bisoxazolidinas mencionadas como ejemplo, o también prepolímeros que llevan grupos isocianato principalmente lineales y grupos oxazolidina.

Estos prepolímeros mencionados en último lugar

se pueden obtener en forma sencilla por reacción de los NCO-prepolímeros principalmente difuncionales arriba mencionados como ejemplo con oxazolidinas que lleven grupos hidroxilo de fórmula



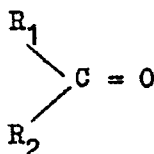
donde  $R_1$ ,  $R_2$ , X e Y tienen el significado ya indicado.

En esta obtención de los prepolímeros que llevan grupos isocianato y oxazolidinas se emplean los reactantes preferentemente en tales proporciones cuantitativas, de manera que por cada mol de grupos isocianato del NCO-prepolímero correspondan 0,37-0,53, preferentemente 0,4-0,51 moles de grupos hidroxilo de la hidroxioxizolidina. De esta manera se obtienen mezclas de reacción que por grupo isocianato que queda muestran aproximadamente 0,6-1,1, preferentemente unos 0,65-1,05 grupos oxazolidina, Como en las monohidroxioxazolidinas se trata de compuestos monofuncionales no se presenta en esta reacción ningún aumento de la molécula en medida apreciable. También en los productos de reacción se trata por lo tanto al igual que en los NCO-prepolímeros empleados como productos de partida, de compuestos esencialmente lineales. Tanto en las hidroxioxazolidinas como también en las bisoxazolidinas mencionadas se trata de compuestos conocidos por la literatura (veáse, por ejemplo, las literaturas mencionadas respecto a las composiciones de oxazolidina endurecedoras bajo humedad del estado de la técnica). Bisoxazolidinas o bien hidroxioxazolidinas a emplear con especial preferencia son los compuestos correspondientes mencionados en la patente US 4.002.601

o bien en la publicación alemana DOS 2.446.438.

Las N-hidroxiálquil-oxazolidinas se obtienen según métodos conocidos por la literatura condensándose una cetona o un aldehído bajo deshidratación ciclozante con una bis-(hidroxiálquil)-amina, y separándose azeotrópicamente el agua de reacción generalmente mediante un medio de arrastre interno o bien por el compuesto carbonilo empleado en exceso.

Como compuestos carbonilo



don especialmente adecuados los aldehídos y cetonas mencionados a continuación:

formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, benzaldehído, tetrahidrobenzaldehído, acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisopropilcetona, dietilcetona, metilbutilcetona, metilisobutilcetona, metil-t-butilcetona, diisobutilcetona, ciclopentanona y ciclohexanona. Compuestos carbonilo a emplear preferentemente son, conforme a la definición anterior de los restos  $R_2$  y  $R_3$  preferentes el formaldehído así como los aldehídos alifáticos o bien cetonas mencionados.

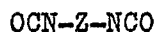
Como bis-(hidroxiálquil)-aminas



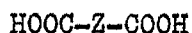
son especialmente adecuadas la bis-(2-hidroxiétil)-amina y bis-(2-hidroxiopropil)-amina. En principio son asimismo adecuadas, por ejemplo, la bis-(2-hidroxiobutil)-amina, bis-(2-hidroxihexil)-amina, bis-(3-hidroxihexil)-amina, ó N-(2-hidroxiopropil)-N-(6-hidroxihexil)-amina.

Partiendo de las hidroxioxazolidinas arriba des-

critas se pueden obtener las bis-oxazolidinas que contienen preferentemente grupos uretano, a emplear, por reacción con diisocianatos de fórmula



(donde Z tiene el significado arriba indicado), por ejemplo, hexametilendiisocianato, 3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexilisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno ó 4,4'-diisocianatodifenilmetano. También la reacción con ácidos dicarboxílicos de naturaleza alifática, cicloalifática o aromática, de fórmula



conduce a las bisoxazolidinas que llevan grupos éster, utilizables, según la presente invención.

Además de los ácidos dicarboxílicos se pueden emplear, bajo disociación de HCl, también sus biscloruros o bajo disociación de alcohol sus bisésteres. Además es posible hacer reaccionar antes de estas reacciones de dimerización, mencionadas, los grupos OH con cantidades estequiométricas de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas. Aquí entra en consideración el empleo de, por ejemplo, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácidos hidroxica-próico, etc, o bien sus lactonas. Esta modificación adicional, sin embargo, es menos preferente.

En la realización del procedimiento de la presente invención se mezcla con agua

- a) los prepolímeros que llevan grupos oxazolidina e isocianato, mencionados como ejemplo o,
- b) las mezclas de los NCO-prepolímeros, mencionados como ejemplo, con las bisoxazolidinas, mencionadas como ejemplo,

en las cuales las proporciones cuantitativas de los componentes se han seleccionado por lo general de manera que por cada mol de grupos isocianato estén presentes 0,6 hasta 1,1, preferentemente 0,65 hasta 1,05 moles de grupos oxazolidina.

5                   Aquí, el agua no se emplea como en las publicaciones mencionadas al principio en forma de humedad del aire, sino en forma líquida. Lo esencial es aquí que la cantidad de agua se dimensione de manera que alcance como mínimo para la hidrólisis de los grupos oxazolidina, es decir, que por mol  
10 de grupos oxazolidina se empleen como mínimo un mol de agua. Por lo general se empleará sin embargo como mínimo un exceso al 100% sobre esta cantidad de agua, también cuando no se hayan de obtener las dispersiones o soluciones acuosas de los productos del procedimiento de la presente invención sino sus  
15 soluciones en disolventes orgánicos. Mediante la adición del agua en forma líquida y mediante la cantidad de agua mencionada se evita ampliamente una reacción de adición entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo formados hidrolíticamente de los grupos oxazolidina, ya que también al emplear un defecto  
20 en oxazolidina, referido a los grupos isocianato, se presentará siempre una reacción prolongadora de cadena entre los grupos isocianato y el agua presente en exceso en comparación con la reacción de adición entre grupos isocianato y grupos hidroxilo. En la obtención de soluciones o bien dispersiones acuosas en la realización del procedimiento de la presente invención se empleará el agua por lo general en cantidades de un  
25 40 hasta 900, preferentemente, 55 hasta 230% en peso, referido al sistema reactivo que contiene los grupos oxazolidina e isocianato.

30                   En la obtención de las soluciones de los productos

del procedimiento de la presente invención en disolventes orgánicos se procederá en la realización del procedimiento de la presente invención por lo general como sigue:

5 La mezcla de reacción que lleva los grupos isocianatos y grupos oxazolidina se disuelve en un disolvente adecuado que, preferentemente, debiera ser miscible con agua, en una solución al 5 hasta 95, preferentemente 20 hasta 70% en peso. A esta solución se agrega entonces bajo agitación el agua como tal o en mezcla con el disolvente miscible en agua.

10 La temperatura se encuentra aquí por lo general entre 0 y 80°C. Se forma entonces inmediatamente una solución del producto del procedimiento de la presente invención en el disolvente o bien en la mezcla disolvente/agua. Disolventes adecuados son por ejemplo, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, acetona,

15 metiletilcetona o, sin embargo, también las mezclas de por ejemplo alcoholes terciarios, tales como terc.-butanol con disolventes aromáticos, tales como por ejemplo tolueno.

En la forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento de la presente invención bajo obtención

20 simultánea de dispersiones o bien soluciones acuosas de los productos del procedimiento de la presente invención en agua se agita el sistema reactivo hidrofílicamente modificado como se ha expuesto o conteniendo un emulsionante externo, especialmente en el caso de que aquí se trate de un líquido, direc-

25 tamente con el agua, o se procede según el principio arriba expuesto empleando simultáneamente un disolvente auxiliar, empleándose como disolvente auxiliar convenientemente un disolvente miscible con agua con un punto de ebullición inferior a 100°C que, una vez efectuada la reacción según la presente

30 invención, se pueda retirar destilativamente. En esta obten-

ción de dispersiones o soluciones acuosas se efectua la dispersión o bien solución del prepolímero y su prolongación de cadena prácticamente en forma simultánea. De ventaja decisiva en comparación con los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica para la obtención libre o bien pobre en disolvente de dispersiones acuosas de poliuretano es aquí que ya antes de reunir los prepolímeros con el agua se presenta una íntima mezcla con el agente prolongador de cadena, o bien ya antes de la reunión con el agua se efectua una fijación química del grupo prolongador de cadena, (grupo oxazolidina) por lo que la prolongación de cadena conduce a productos especialmente homogéneos. El procedimiento de la presente invención es excelentemente adecuado para la obtención de dispersiones o bien soluciones acuosas con un contenido en sólidos de un 10 hasta 70, preferentemente un 30 hasta 65% en peso. En las dispersiones muestran las partículas de la fase discontinua por lo general unos diámetros de 50 hasta 1000nm. También es posible la obtención de soles con diámetros de partícula medios de la fase discontinua de unos 1-50 nm, o bien soluciones acuosas claras en las cuales los sólidos están presentes en forma molecularmente dispersa o como máximo en forma de asociados.

El que en el procedimiento según la presente invención se obtengan soluciones o dispersiones de los poliuretanos en agua depende ante todo del peso molecular y de la hidrofilia de las partículas disueltas o bien dispersadas que, a su vez, se puede ajustar mediante selección adecuada de la clase y proporción cuantitativa de los materiales de partida, especialmente en la obtención de los NCO-prepolímeros, según principios conocidos en la química de los poliuretanos. Así

conduce, por ejemplo, el empleo de un NCO-prepolímero con una funcionalidad NCO media ligeramente por debajo de 2, a una interrupción de la reacción de poliadición antes de alcanzarse unos pesos moleculares demasiado altos. Los poliuretanos obtenidos según el procedimiento de la presente invención, presentes en dispersión o bien solución acuosa, son iguales a los poliuretanos obtenidos en disolventes orgánicos conocidos. Las películas preparadas de ellos muestran una excelente resistencia mecánica y estabilidad a la hidrólisis y se pueden emplear en los más distintos terrenos de aplicación.

Debido a los grupos hidroxilo en posición lateral incorporados en los productos del procedimiento de la presente invención se pueden reticular estos después de la conformación, por ejemplo, por evaporación del disolvente o bien del agua, después de haberse agregado a la solución o bien a la dispersión un agente reticulador química o térmicamente activable. Agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, los poliisocianatos con grupos isocianato bloqueados o resinas de melamina reactivas con respecto a los grupos hidroxilo. También al prescindir de una reticulación química de los productos del procedimiento de la presente invención a través de los grupos hidroxilo en la posición lateral pueden estos ser ventajosos ya que frecuentemente elevan la afinidad física de los productos del procedimiento de la presente invención con respecto a los sustratos que son recubiertos con los compuestos según la presente invención.

Todas las partes mencionadas en los ejemplos a continuación son partes en peso.

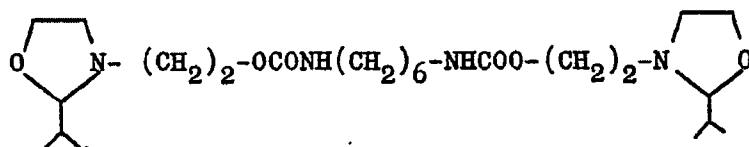
EJEMPLO 1.-

1237,5 partes de un polibutilenadipato (peso mo-

5 lecular= 2250) y 191,3 partes de un producto de adición cuatro veces propoxilado de 2-butendiol-1,4 y bisulfito sódico (peso molecular = 425), denominado a continuación como "producto de adición" se deshidratan a 120°C en vacío a la trompa de agua.

A esta mezcla se agregan a 70°C 488,4 partes de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y la mezcla se agita, después de elevar la temperatura a 100°C, hasta que el contenido en NCO de la fusión ascendió a un 5,3%. Después de enfriar a 60°C se introdujeron y agitaron 437,4 partes de una

10 bisoxazolidina de fórmula



y la mezcla se mezcla a continuación bajo fuerte agitación con 5060 partes de agua desionizada. La suspensión acuosa formada tenía un contenido en sólidos de un 30% y una viscosidad de 14 segundos (copa Ford, 4 mm). En la luz translúcida mostraba un efecto de Tyndall. La dispersión seca a una película clara, incolora y libre de pegajosidad que tiene los siguientes

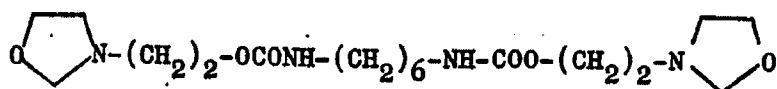
15 datos mecánicos: resistencia a la tracción 37,2 MPa  
 alargamiento a la torura: 620%.

20 330 partes de la dispersión se mezclan con 15 partes de una hexametil/butiloximetilmelamina y se cuele a una película. Después de secar se calentó la película durante 20 minutos a 130°C. Los valores mecánicos medidos en esta película eran: resistencia a la tracción: 45,3 MPa  
 25 alargamiento a la rotura: 410%

La película no estaba pegajosa después de humedecer con tolueno y acetona y no se disolvió en DMF caliente.

EJEMPLO 2.-

El NCO-prepolímero del ejemplo 1 se mezcló a 60°C con 361,8 partes de una bisoxazolidina de fórmula



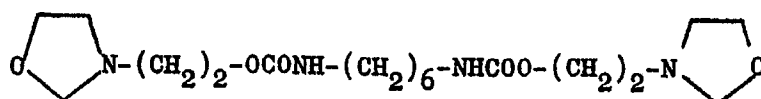
5 Bajo fuerte agitación se agregaron 5100 partes de agua desionizada. La dispersión formada tenía un contenido en sólidos de un 30% y una viscosidad de 18 segundos (copa Ford, 4 mm). En luz translúcida presentaba un efecto de Tyndall.

10 La dispersión seca a una película clara, incolora y libre de pegajosidad que después de retirar totalmente el agua presenta una dureza Shore-A de 78. Después de calentar durante 20 minutos a 130°C había subido la dureza a 85 (Shore-A) y la película solo era esponjable en DMF caliente, pero sin embargo no soluble.

15 EJEMPLO 3.-

600 partes de un ftalato de polietanoldiol (peso molecular = 2000) y 525 partes de un adipato de polietandiol-ftalato (peso molecular = 1750) así como 170,4 partes del producto de adición descrito en el ejemplo 1 se deshidratan a 20 120°C en vacío a la trompa de agua. A esta mezcla se agregan a 70°C 285,6 partes de hexametildisocianato y después de elevar la temperatura a 100° se agita la mezcla hasta que el contenido en NCO de la fusión ascienda a 4,8%. Después de enfriar a 80°C se introducen y agitan 209 partes de una oxazolidina de fórmula

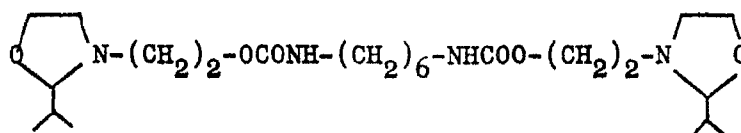
25



y la mezcla se mezcla a continuación, bajo fuerte agitación, con 4070 partes de agua desionizada. La dispersión acuosa formada tenía un contenido en sólidos de un 30% y una viscosidad de 15 segundos (copa Ford, 4 mm). La dispersión mostraba en la luz translúcida un efecto de Tyndall. La dispersión secó después de colar a una película clara y dura que sin embargo se podía arañar fácilmente con la uña. La dureza al lápiz ascendió a HB-H. Después de calentar durante 20 minutos a 130°C había subido ésta a 3 H.

EJEMPLO 4.-

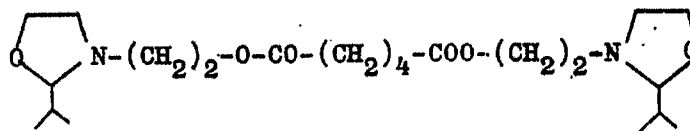
300 partes de un ftalato de polietandiol (peso molecular= 2000) y 612,5 partes de un adipato de polietandiol-ftalato (peso molecular 1750) así como 13,4 partes de 1,1,1-trishidroximetilpropano y 148,8 partes del producto de adición descrito en el ejemplo 1 se deshidratan a 120°C en vacío a la trompa de agua. A esta mezcla se agregan a 70°C 285,6 partes de hexametildiisocianato y después de elevar la temperatura a 100°C se agita la mezcla hasta que el contenido en NCO de la fusión ascendió a un 4,3%. Después de enfriar a 80°C se introdujeron y agitaron 252,7 partes de una oxazolidina de fórmula



y la mezcla se mezcló a continuación, bajo fuerte agitación, con 2230 partes de agua desionizada. Se formó una dispersión acuosa con un contenido en sólidos de un 40% y una viscosidad de 20 segundos (copa Ford, 4 mm). La dispersión tenía en la luz translúcida un efecto de Tyndall.

EJEMPLO 5.-

1000 partes de un poliadipato de etandiol/butan-  
 diol-1,4/dietilenglicol (peso molecular = 2000), así como  
 1100 partes de un producto de adición de cantidades estoqui-  
 5 métricas (i) de un poliéteralcohol iniciado con n-butanol de  
 un 83% de óxido etilénico y un 17% de óxido propilénico (peso  
 molecular = 1900), (ii), hexametilendiisocianato y (iii) die-  
 tanolamina se deshidrataron a 120°C en vacío a la trompa de  
 agua. A esta mezcla se agregaron 369,2 partes de hexameten-  
 10 diisocianato y la mezcla se agitó, después de elevar la tem-  
 peratura a 100°C, hasta que el contenido en NCO de la fusión  
 ascendió a un 4,1%. Después de enfriar a 30°C se introdujeron  
 y agitaron 358,2 partes de una oxazolidina de fórmula

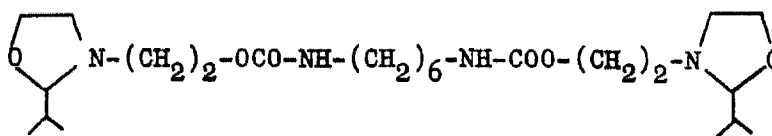


15 y la mezcla se mezcló a continuación, bajo fuerte agitación,  
 con 6160 partes de agua desionizada. La dispersión formada  
 tenía un contenido en sólidos de un 30%. La dispersión presen-  
 taba en la luz translúcida un efecto de Tyndall.

EJEMPLO 6.-

20 1192,5 partes de un adipato de polibutandiol  
 (peso molecular = 2250) y 137,5 partes de un poliéter de óxi-  
 do propilénico, iniciado sobre bisfenol A (peso molecular =  
 550) así como 85,5 partes de un alcohol de poliéter iniciado  
 sobre n-butanol de un 85% de óxido etilénico y un 15% de óxido  
 25 propilénico y 85,2 partes del producto de adición descrito en  
 el ejemplo 1 se deshidratan a 120°C en vacío a la trompa de agua.  
 A esta mezcla se agregan a 70°C 488,4 partes de 1-isocianato-  
 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano y la mezcla se agi-

ta, después de elevar la temperatura a 100°C, hasta que el contenido en NCO asciende a un 5,0%. Después de enfriar a 60°C, se introducen y agitan 437,4 partes de una bisoxazolidina de fórmula



y la mezcla se mezcla a continuación bajo fuerte agitación con 320 partes de agua desionizada. La dispersión formada tenía un contenido en sólidos de un 40% y una viscosidad de 18 segundos (copa Ford, 4 mm). Mostraba en la luz translúcida un efecto Tyndall. La dispersión seca a una película clara, incolora y elástica que tiene las siguientes características mecánicas: resistencia a la tracción: 28,6 MPa

alargamiento a la rotura: 930%.

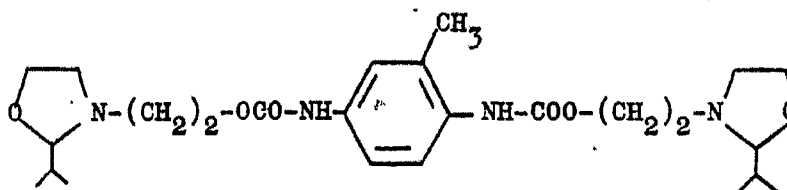
250 partes de la dispersión se mezclan con 20 partes de un triisocianato hexilbiuret enmascarado de butanona. Después de secar una película se calienta ésta durante 30 minutos a 160°C. Los datos mecánicos medidos en esta película son: resistencia a la tracción: 41,7 MPa

alargamiento a la rotura: 430%.

#### EJEMPLO 7.-

500 partes de un ftalato de polietileno (peso molecular= 2000) y 332 partes de un polipropilenglicoléter iniciado sobre bisfenol-A (peso molecular: 550) así, 13,4 partes de trishidroximetilpropano y 104 partes del producto de adición descrito en el ejemplo 1 se deshidratan a 120°C en vacío a la trompa de agua. A esta mezcla se agregan a 70°C 320 partes de hexandiisocianato y, después de elevar la temperatura

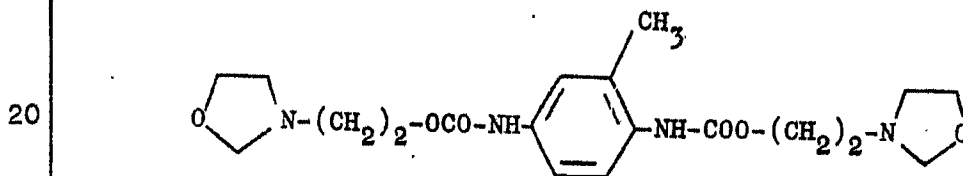
a 100°C se agita la mezcla hasta que el contenido en NCO asciende a un 4,7%. Después de enfriar a 40°C se introducen y agitan 246 partes de una oxazolidina de fórmula



5 y la mezcla se mezcla a continuación, bajo fuerte agitación, con una mezcla de 2260 partes de agua desionizada y 76 partes de etilenglicolmonoetiléster. Se forma una dispersión con un contenido en sólidos de un 40%. Esta muestra en la luz translúcida un efecto Tyndall.

10 EJEMPLO 8.-

552 partes de un polipropilenglicoléter, iniciado sobre bisfenol-A (peso molecular= 550 ) se deshidratan a 120°C en vacío a la trompa de agua y a 70°C se mezcla con 320 partes de hexandiisocianato. Después de elevar la temperatura a 15 100°C se sigue agitando la mezcla hasta que el contenido en NCO asciende a un 8,7%. La mezcla se enfria a 50°C y en ella se disuelven 238 partes de un producto de adición de 20 moles de óxido etilénico a un mol de iso-nonilfenol. Después de la adición de 320 partes de una oxazolidina de fórmula

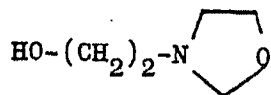


y 84 partes de etilenglicol monometiléster se agregan bajo fuerte agitación 2500 partes de agua desionizada. Se forma una dispersión con un contenido en sólidos de un 38%. Esta muestra en la luz translúcida un efecto de Tyndall. Después de colar y se-

car se forma una película clara, tenaz, que tiene una alta dureza.

EJEMPLO 9.-

5 556 partes de un polipropilenglicoléter (peso molecular = 550) iniciado sobre bisfenol-A y 93,6 partes del producto de adición descrito en el ejemplo 1 se deshidratan a 120°C en vacío a la trompa de agua. A esta mezcla se agregan a 70°C 320 partes de hexandiisocianato y después de elevar la temperatura a 100°C se agita la mezcla hasta que el  
10 contenido en NCO asciende a un 6,3%. A 70°C se agitó, después de mezclar con 80 partes de una oxazolidina de fórmula



15 durante 12 horas. Después se agregaron 105 partes de etilenglicolmonoetiléter y a 50°C se introdujeron 1590 partes de agua desionizada. La dispersión formada tenía un contenido en sólidos de un 40% y mostraba en la luz translúcida un efecto de Tyndall. Secaba a una película clara, tenaz y brillante.

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

5 1.-Procedimiento para la obtención de productos de poliadicción de isocianato, esencialmente lineales, con grupos hidroxilo, en posición lateral, por reacción de sistemas reactivos conteniendo grupos isocianato libres y grupos oxazolidina, con agua, caracterizado porque se prolonga la cadena de

a) prepolímeros esencialmente lineales que en posición final tienen grupos isocianato así como también grupos oxazolidina 6

10 b) una mezcla conteniendo NCO-prepolímeros esencialmente lineales y bisoxazolidinas, mediante mezcla con agua, dimensionandose la cantidad de agua de manera que por mol de grupos oxazolidina presentes en la mezcla de reacción se presente como mínimo un mol de agua.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como prepolímero se emplean prepolímeros hidrofílicamente modificados y/o conteniendo un emulsionante externo y un exceso de agua alto con respecto a la reacción de prolongación de cadena, de manera que directamente se ob-  
20 tenga una dispersión o bien solución acuosa de los productos de poliadicción.

3.- Procedimiento para la obtención de productos de poliadicción de isocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

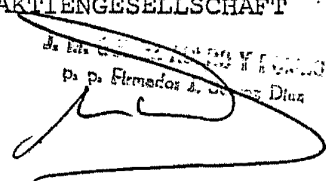
Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 JUL. 1904

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. Eduard...  
p. p. Firmados a. ...  
Diaz

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed text of the Bayer Aktiengesellschaft and the names of the signatories.