



37790

Case 6704/E

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DIISOCIANATOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Conocida es la reacción de moléculas orgánicas provistas de uno o más grupos de isocianato, con compuestos orgánicos que presentan uno o más grupos OH. Se obtienen así uretanos. En principio es posible añadir a grupos de isocianato todos los átomos de hidrógeno reemplazables por metal alcalino en las moléculas orgánicas.

5. Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos hallan extenso empleo para la preparación de poliuretanos. Para ello se hacen reaccionar los diisocianatos y 10. polisisocianatos orgánicos con dioles o polialcoholes (por ejemplo, poliésterglicoles o poliéterglicoles). Según

**POOR
QUALITY**



los isocianatos y alcoholes que se empleen se originan así por procedimientos adecuados poliuretanos que pueden utilizarse como fibras, películas, materias de espuma, adhesivos o cuerpos de moldeo. La preparación de poliuretanos se describe en compendio en Vieweg-Höchtlen,

5. "Kunststoffhandbuch", volumen 7, pág. 207 y siguientes.

Los diisocianatos o poliisocianatos orgánicos pueden emplearse además para la preparación de poliureas en cuyo caso se los hace reaccionar con diaminas o poliaminas orgánicas. Dado que el grupo de isocianato es agregable a agrupaciones de urea ya formadas, se originan con facilidad poliureas ramificadas o reticuladas, provistas de grupos de biuret.

10. Los diisocianatos empleados en la técnica (como, por ejemplo, el diisocianato de hexametileno, el 1,4-diisocianato de fenilo, el 2,4-diisocianato de toluileno y el 2,6-diisocianato de toluileno) tienen propiedades fisiológicas desagradables, por lo cual su elaboración requiere medidas de protección costosas o hay que eliminar estas propiedades desventajosas transformando los diisocianatos en isocianatos de peso molecular más alto, de difícil volatilidad. Por ejemplo, se dimeriza diisocianato de 2,4-toluileno convirtiéndolo en 1,3-bis-(4'-metil-3'-isocianato-fenil)-uretdiona (un producto de la casa Bayer que se expende con el nombre registrado "Desmodur TT"), o bien se añaden 3 moléculas de diisocianato de 2,4-toluileno a 1 molécula de 1,1,1-trimetilolpropano, con lo cual se origina un isocianato aromático provisto de grupos uretánicos, en el caso ideal trifuncional (un producto
- 15.
- 20.
- 25.



- de la casa Bayer con un contenido de isocianato de 19,2 % aproximadamente, que se halla en el comercio con la marca registrada "Desmodur L"), o bien se hacen reaccionar 3 moles de diisocianato de 1,6-hexametileno ("Desmodur H", marca registrada) con 1 mol de agua, con lo cual se origina en el caso ideal un isocianato alifático provisto de grupos de biuret, asimismo trifuncional (un producto de la casa Bayer con un contenido de isocianato de 26,3 %, que se expende con la marca registrada "Desmodur N").
- 5.
10. Se sabe además que los grupos de isocianato que están ligados a un átomo de carbono alifático primario reaccionan con los átomos de hidrógeno sustituíbles bastante más despacio que los grupos de isocianato ligados aromáticamente.
15. Ahora se ha descubierto que los diisocianatos que se derivan de compuestos N-heterocíclicos mononucleares (como la hidantoína y el dihidrouracilo), por ejemplo, la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5,5-dimetilhidantoína, reaccionan mucho más rápidamente, por ejemplo con alcoholes primarios, que, por ejemplo, el diisocianato de 1,6-hexametileno o el isocianato-(1) de 3,3,5-trimetil-3-(isocianatometil)-ciclohexano y, en cambio más despacio que los diisocianatos aromáticos (por ejemplo, el diisocianato de 2,4-toluileno).
- 20.
25. Basándose en esta gradación de la reactividad y en la comprobación de que, al contrario de los diisocianatos no inocuos fisiológicamente (como el diisocianato de 1,6-hexametileno y el diisocianato 2,4-toluileno), los diisocianatos de los compuestos N-heterocíclicos mononucleares



y

n significa un número entero por valor de 1 ó 2.

De preferencia, en dicha fórmula (I) los radicales R_1 , R_2 y R_3 significan un átomo de hidrógeno o un alquilo de C_1 a C_4 , mientras que el radical R_4 significa un átomo de hidrógeno.

5.

En calidad de diisocianatos de la fórmula (I) cabe resaltar, por ejemplo:

- la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-hidantoína,
- 10. la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5-metil-hidantoína,
- la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5,5-dimetil-hidantoína
- la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5-metil-5-etil-
-hidantoína,
- la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5-etil-hidantoína,
- 15. la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5,5-di-etil-hidantoína,
- la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5-propil-hidantoína,
- la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5-isopropil-hidantoína,
- la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-1,3-diazaspiro-[4.4]-
-nonan-2,4-diona,
- 20. la 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-1,3-diazaspiro-[4.5]
-decan-2,4-diona,
- el 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5,5-dimetil-5,6-di-
hidrouracilo y
- el 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-6-metil-5,6-dihidro-
uracilo.
- 25.

Los nuevos diisocianatos de la fórmula (I) pueden prepararse, según este invento, haciendo reaccionar con fosgeno diaminas de la fórmula



Como se ha indicado al principio, es posible añadir a grupos de isocianato todos los átomos de hidrógeno reemplazables por álcali en las moléculas orgánicas. A título de ejemplos cabe citar los compuestos o clases de com-

5. puestos siguientes:
- alcoholes,
 - aminas,
 - ácidos carboxílicos
 - fenoles
10. ureas,
- uretanos,
 - hidracinas,
 - agua,
 - amoníaco,
15. sulfato de hidrógeno,
- iminas,
 - tioureas,
 - sulfimidas,
 - amidas,
20. tioles,
- alcoholes amínicos,
 - sulfonamidas,
 - hidrazonas,
 - semicarbazonas,
25. oximas,
- ácidos hidroxicarboxílicos
 - ácidos aminocarboxílicos,

así como todos los polímeros que contienen átomos de hidrógeno activos en forma de grupos hidroxílicos, carboxílicos,



amínicos, etc. Los isocianatos de la fórmula (I) pueden utilizarse, por sí solos o en mezclas con otros isocianatos diisocianatos o poliisocianatos, para la poliadición o la reticulación. Según el tipo y la cantidad de las reticulaciones pueden prepararse tanto masas quebradizas, muy sólidas como materias sintéticas con propiedades de elasticidad de caucho.

5.

Para la preparación de termoplastos, los diisocianatos de la fórmula (I) pueden hacerse reaccionar con glicoles (como etilenglicol, 1,3-propilenglicol y 1,4-butandiol) o con cualquier dialcohol, que también puede llevar heteroagrupaciones isocíclicas, aromáticas, heterocíclicas o aún lineales, lo mismo que agrupaciones de éster.

10.

En calidad de reticuladores o endurecedores entran en cuenta sobre todo las clases de compuestos que con los diisocianatos de la fórmula (I) dan productos reticulados tridimensionalmente, infusibles o insolubles.

15.

Como reticulares o como endurecedores de este índole sirven sobre todo los compuestos polihidroxílicos. Cabe señalar, por ejemplo, los poliésteres, provistos de grupos hidroxílicos, a base de ácido adípico, ácido ftálico o ácidos grasos, insaturados y dimerizados, con dioles y/o trioles, como etilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, glicerina o dietilenglicol; el aceite de ricino; los glicoles de éter polipropilénico y los glicoles de éter politetrametilénico lineales o parcialmente ramificados; los glicoles politioetéreos y los glicoles poliacetálicos; el azúcar y los derivados del azúcar; y los polioles suprafuncionales, como el trimetilolpropano.

20.

25.



Como otros reticuladores entran sobre todo en cuenta las poliaminas, en particular las poliaminas aromáticas, como el 4,4'-diaminodifenilmetano, lo mismo que los compuestos que contienen al mismo tiempo grupos hidroxílicos y grupos amínicos, como, por ejemplo, la tri-isopropanolamina.

La reacción de poliadición de glicoles, compuestos polihidroxílicos y compuestos poliamínicos con los diisocianatos de la fórmula (I) puede efectuarse de modo directo, sin diluentes, en cuyo caso pueden ser necesarias temperaturas del orden de unos 50 a 300° C según la naturaleza de los componentes de la reacción. Pero también puede actuarse en diluentes (por ejemplo, en halobencenos).

A tenor de la variación de las relaciones molares entre los componentes, el detrainimiento del calor reaccional de la fusión, el incremento del tiempo de permanencia en estado de disolución y la adición de componentes monofuncionales, o sea disruptores de las cadenas, puede variar-se de manera ya conocida el peso molecular del poliuretano. En general, para la utilización hasta un peso molecular medio de 6000 aproximadamente. Los tipos de peso molecular bajo entran en consideración principalmente para el sector de los barnices.

La reacción de poliadición puede efectuarse también en presencia de aceleradores; pero esto no es estrictamente necesario. En calidad de catalizadores entran en cuenta especialmente las aminas terciarias, como la piridina, la N,N'-dimetilpiperacina, la N,N-dimetilbencilamina, la tributilamina, la trietilamina, la N-metilmorfolina, el



N-metilpirrol, la N-metilpirrolidina, el diaza-(2.2.2)-bicyclooctano o la dietil-2-hidroxi-etilamina, lo mismo que las sales metálicas, como FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_2 , el iso-octoato de estaño bivalente, el octoato de plomo, el naftenato de plomo y el dilaurato de dibutil-estaño. Una sinopsis de los catalizadores más usuales se halla en "Houben-Weyl", cuarta edición, volumen XIV/2, pág. 61 (relación de E. Müller).

5.

Para la preparación de materias de espuma pueden además emplearse al mismo tiempo, de manera conocida, propulsores y sustancias tensioactivas (como, por ejemplo, compuestos de silicona) en calidad de estabilizadores de la espuma.

10.

La preparación de productos de materias sintéticas poliuretánicas se realiza normalmente con formación simultánea en cuerpos de colada, cuerpos de espuma, prensados, películas de barniz, laminados, adherencias y similares. Para ello se procede a hacer una mezcla a base del diisocianato de la fórmula (I) y el compuesto polihidroxílico, así como el catalizador y/o propulsor, estabilizador de la espuma, etc., que se empleen al mismo tiempo, y después de llenar con esta mezcla los moldes de colada o de prensa, de extenderla como revestimientos, de introducirla en las juntas, etc., hacerla reaccionar con aportación de calor, para convertirla en materia sintética.

15.

20.

25.

Objeto de este invento son por lo tanto también masas de moldeo convertibles por la acción del calor en cuerpos de moldeo o cuerpos de espuma, inclusive estructuras planas, como revestimientos o juntas, que contienen:



a) un diisocianato N-heterocíclico mononuclear de la fórmula (I) y b) un compuesto polihidroxiílico, así como, eventualmente, un catalizador del endurecimiento y/o propulsores y estabilizadores de la espuma.

5. Como es lógico, puede agregarse a las masas de moldeo otros suplementos usuales para las masas de moldeo de poliisocianato, como materias de relleno, agentes de refuerzo, desmoldeadores, antioxidantes, agentes contra el envejecimiento, agentes antiactínicos, absorbentes de UV, substancias ignífugas, aclaradores ópticos, colorantes o pigmentos.

15. En calidad de materias de relleno o agentes de refuerzo son aptas las materias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como orgánicas. Cabe citar el cuarzo en polvo, el trihidrato de óxido de aluminio, la mica, el polvo de aluminio, el polvo de hierro, el óxido de hierro, la dolomita molida, la creta en polvo, el yeso, el esquisto en polvo, el caolín no calcinado (bol), las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, las fibras de amianto y en especial las materias de relleno de gran capacidad de absorción de agua, como, por ejemplo, el dióxido de silicio anhidro, el aerogel de ácido silícico, el óxido de aluminio anhidro, el carbón activo, las zeolitas, las bentonitas y el caolín calcinado.

25. Las masas de moldeo pueden servir además, en estado de relleno o sin rellenar, como resinas de inmersión, resinas de colada, resinas de laminación, resinas de impregnación, barnices, recubrimientos, masas de empaquetadura, masas de embutición y masas de aislamiento para la electro-



tecnia o adhesivos.

- Además de la elaboración a mano, pueden emplearse convenientemente los métodos de elaboración mecánica para la preparación de materias sintéticas poliuretánicas que permiten la mixturación continua de los diisocianatos a) con los componentes b) provistos de grupos hidroxílicos, con formación de una fusión homogénea. Así, pueden fabricarse los más diversos artículos moldeados (sucedáneos de la ebonita) por colada o fundición centrífuga. Otros usos se ofrecen en el campo de las masas "compound" para el relleno de juntas o empaquetaduras de uniones de tubos, y asimismo como revestimientos para el suelo o los pavimentos, como masas de vaciado o como adhesivos. Se pueden fabricar de manera sencilla láminas, cintas o filamentos libremente suspendidos y efectuar impregnaciones o recubrimientos de géneros textiles, materiales fibrosos (sucedáneos del cuero) o papel. Con regulación adecuada de la rapidez de reacción, las nuevas masas de moldeo pueden servir, por ejemplo, para formar recipientes o para fabricar mangas sin fin de cualquier perfil, por medio de máquinas de fundición inyectada caldeadas y de trabajo continuo. Las materias de espuma rígidas o espumas duras hechas de las masas de espuma según este invento hallan empleo, por ejemplo, como materias aislantes para la construcción de edificios y los equipos refrigeradores, como medios de embalaje y sobre todo para la absorción de los choques, por ejemplo como piezas de construcción amortiguadoras de las vibraciones en la construcción de automóviles y en la construcción de máquinas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso. Los volúmenes y las partes en peso se corresponden como el mililitro con el gramo.

5.

EJEMPLOS DE PREPARACION

Ejemplo 1

10. En una solución de 50,0 g (0,202 moles) de 1,3-di-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetilhidantoína en 500 cc de o-diclorobenceno seco se introdujo ácido carbónico durante 2 horas. La temperatura subió así de 21° a 38° C y se originó una suspensión gelatinosa. Se aumentó la temperatura hasta 90-95° C y se introdujo ácido carbónico por 3 horas más, con lo cual la masa gelatinosa se convirtió en parte en una suspensión incolora. Después de enfriarla, se introdujo fosgeno durante 2 horas a 21-28° C y a continuación se elevó despacio la temperatura hasta 150° C y se introdujo todavía fosgeno por un total de 10 horas. Se decantó la solución del pequeño residuo y se la concentró a 90° C/10 Torr hasta constancia del peso. Quedaron 54,0 g de un aceite amarillo y viscoso, con un contenido de isocianato de 25,9 % (91 % de la teoría). Una destilación de este producto bruto dió 37,2 g de 1,3-di-(gamma-isocianato-propil)-5,5-dimetilhidantoína incolora, de punto de ebullición 175-180° C a 0,2 Torr y con un contenido de isocianato de 27,25 % (96 % de la teoría).

15.

20.

25.

Análisis elemental: $C_{13}H_{18}N_4O_4$ (294,3).

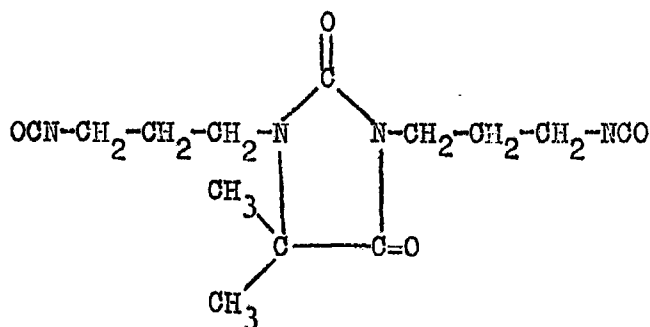
calculado: C 53,05 H 6,16 N 19,04 %

Hallado: C 53,13 H 6,25 N 18,84 %



El espectro de resonancia magnética nuclear (H-NMR) y el espectro infrarrojo (IR) concuerdan con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula:

5.



10.

Ejemplo 2

Se cargó con o-diclorobenceno seco un recipiente de vidrio caldeable y provisto de rebosadero y se calentó el o-diclorobenceno a unos 165°C. A esta temperatura se instiló en el curso de 6 horas una solución de 20 g de 1,3-di-(gamma-aminopropil)-5,5-dietil-hidantoína en 380 cc de o-diclorobenceno seco, al mismo tiempo que se introducía fosgeno en el recipiente. El volumen de líquido en el reactor fue siempre de la misma magnitud, pues a medida que se añadía solución de diamina se iba extrayendo solución de diisocianato por el rebosadero. Terminada la adición, se destiló el disolvente, con lo que quedaron 22,5 g de un líquido con un contenido de isocianato de 25,4 %. La destilación de este producto bruto a 175-182° C/0,1-0,15 Torr dió 19,20 g de 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5,5-dietil-hidantoína,

15.

20.

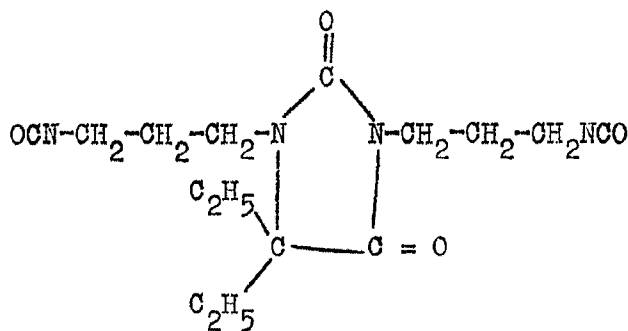
25.

Análisis elemental:	C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₄ (322,4)
Calculado:	C 15,88 H 6,88 N 17,38 %
Hallado:	C 16,28 H 7,17 N 16,86 %



El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula

5.



10.

Ejemplo 3

De la misma manera que en el Ejemplo 2, se fosgenó a unos 165° C, durante 7 horas, una solución de 20,0 g de 1,3-di-(gamma-aminopropil)-5-metil-5-etil-hidantoína en 380 cc de o-diclorobenceno seco. Después de la destilación del disolvente, quedaron 24,6 g de un líquido con un contenido de isocianato de 24,6 % (90,1 % de la teoría). La destilación de este producto bruto a 162-166° C/0,1 Torr dió 11,5 g de 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5-metil-5-etil-hidantoína con un contenido de isocianato de 25,2 % (92 % de la teoría).

15.

20.

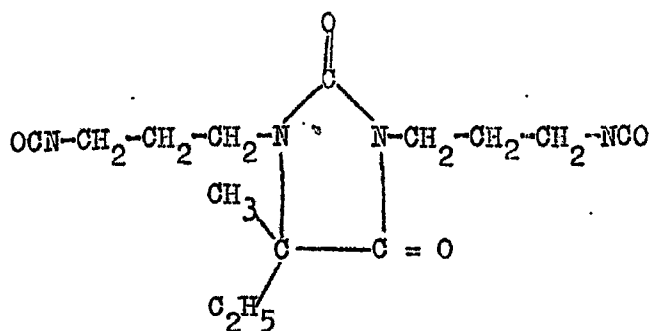
Análisis elemental: $C_{14}H_{20}N_4O_4$ (308,3)
calculado: C 54,53 H 6,54 N 18,17 %
hallado: C 54,82 H 6,50 N 17,89 %

25.

El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la estructura asumida. El diisocianato obtenido tiene pues la fórmula



5.



Ejemplo 4

De la misma manera que en el Ejemplo 2 se fosgo-
 nó a unos 165^o C, durante 135 minutos, una solución de 20
 g de 1,3-di-(gamma-aminopropil)-1,3-diaza-spiro-(4.5)-de-
 can-2,4-diona en 380 cc de o-diclorobenceno seco. Después
 de la destilación del disolvente, quedaron 25,5 g de subs-
 tancia con un contenido de isocianato de 22,8 % (90,6 %
 de la teoría). La destilación de este producto bruto a
 175-180^o C/0,07 Torr dió 16,3 g de 1,3-di-(gamma-isociana-
 topropil)-1,3-diaza-spiro-(4.5)-decan-2,4-diona con un con-
 tenido de isocianato de 23,9 % (95 % de la teoría).

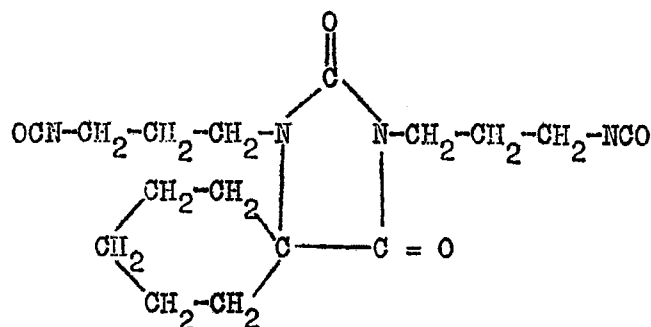
Análisis elemental: C₁₆H₂₂N₄O₄ (334,4)

calculado: C 57,47 H 6,63 N 16,76 %

hallado: C 57,11 H 6,43 N 16,39 %

El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la es-
 tructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues
 la fórmula:

25.





Ejemplo 5

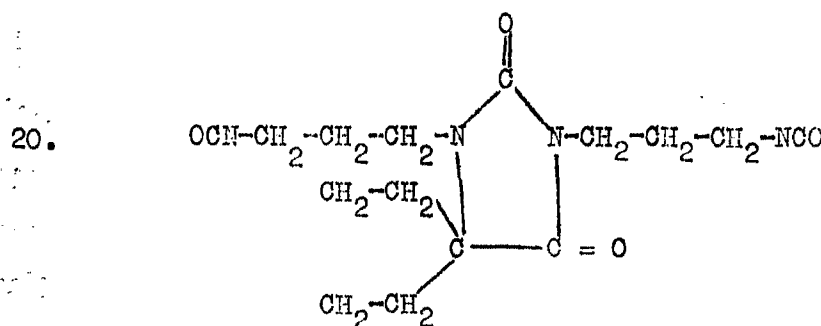
5. De la misma manera que en el Ejemplo 2 se fosgenó a unos 165° C, durante 200 minutos, una solución de 20,0 g de 1,3-di-(gamma-aminopropil)-1,3-diaza-spiro-(4.4)-nonan-2,4-diona en 380 cc de o-diclorobenceno seco. Después de la destilación del disolvente, quedaron 24,1 g de sustancia con un contenido de isocianato de 25,1 % (95,5 % de la teoría). La destilación de este producto bruto a 177-180° C / 0,1 Torr dió 17,1 g de 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-1,3-diaza-spiro-(4.4)-nonan-2,4-diona con un contenido de isocianato de 25,65 % (97,6 % de la teoría).

10. Análisis elemental: $C_{15}H_{20}N_4O_4$ (320,3)

calculado: C 56,24 H 6,29 N 17,49 %

hallado: C 56,43 H 6,43 N 17,23 %

15. El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula:



Ejemplo 6

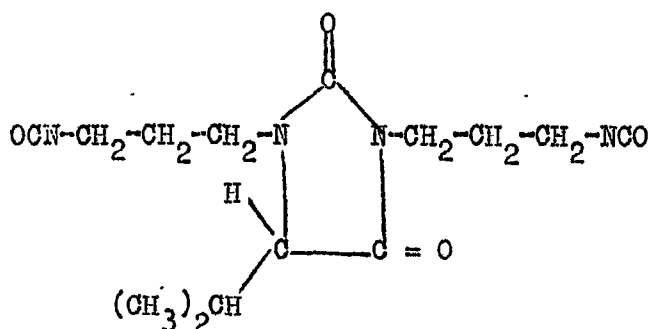
25. A 15-16° C, se saturó con fosgeno una mezcla en disolvente de 150 cc de dioxano seco y 50 cc de o-diclorobenceno seco. En esta solución se instiló durante 75 minutos una solución de 45 g de 1,3-di-(gamma-aminopropil)-5-isopropil-hidantoína en 50 cc de dioxano y 50 cc de o-di-



5. clorobenceno seco. La temperatura subió así a 53°C y apareció un producto salino. Se agitó esta suspensión a 50°C durante 2 horas y luego se la calentó a 100-110°C por 3 1/2 horas todavía. Se filtró el producto de la reacción y se concentró en gran parte el filtrado. Quedaron 36,5 g de una sustancia con un contenido de isocianato de 22,6% (83% de la teoría). La destilación de este producto bruto dió 20,8 g de 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5-isopropil-hidantoína con un contenido de isocianato de 26,65% (97,8% de la teoría).

10. Análisis elemental: $C_{14}H_{20}N_4O_4$ (308,33)
 calculado: C 54,53 H 6,54 N 18,17%
 hallado: C 54,37 H 6,27 N 18,09%

15. El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula:

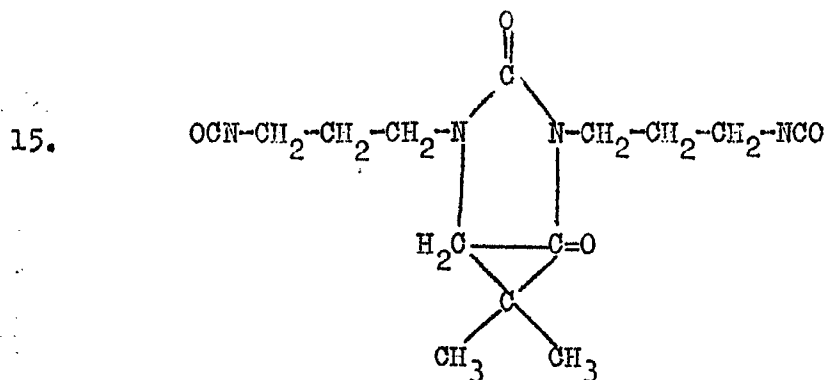


Ejemplo 7

25. A la temperatura del ambiente, se introdujo durante una hora anhídrido carbónico en una solución de 20,0 g (0,078 moles) de 1,3-di-(gamma-aminopropil)-5,5-dimetil-5,6-dihidrouracilo en 400 cc de o-diclorobenceno seco, lo que hizo que se originara una masa gelatinosa. Se introdujo



- luego en ésta fosgeno, primeramente a 30-35^o C, durante 2 horas, y luego a 160^o C, por 5 horas todavía. La solución parda que así se originó se oxonó del disolvente todo lo posible, a 80^o C y 10 Torr, con lo que quedaron 24,0 g de un aceite pardo y viscoso, con un contenido de isocianato de 23,4 % (85 % de la teoría). Una destilación de este producto bruto dió 14,8 g de 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5,5-dimetil-5,6-dihidrouracilo incoloro, de punto de ebullición 176-182^o C / 0,2 y un contenido de isocianato de 23,7 % (87 % de la teoría). El espectro H-NMR y el IR concuerdan con la estructura asumida. El diisocianato resultante tiene pues la fórmula



20. Ejemplo de empleo.

- 10 g cada vez de una solución al 60 % de un alcohol poliésterico con un índice de acidez inferior a 4 y un contenido de grupos OH de 8 % aproximadamente (un producto comercial que expende la casa Bayer con la marca registrada "Desmophen 650") en una mezcla de disolventes orgánicos constituida por acetato de etilglicol, metiletilcetona y tolueno en la relación ponderal de 1:1:1 se mezclaron en una primera muestra con 4,6 g de 1,3-di-(gamma-isocianato-
- 25.



- propil)-5,5-dimetil-hidantoína (diisocianato A) y en una segunda muestra con 5,25 g de 1,3-di-(gamma-isocianatopropil)-5,5-dimetil-5,6-dihidouracilo (diisocianato B) (relación de grupos HO a grupos OCB = 1:1). Añadiendo más mezcla disolvente de acetato de etilglicol / metiletilcetona - tolueno en la relación ponderal de 1:1:1 se prepararon en cada caso soluciones de barniz al 50 %. Estas soluciones de barniz se aplicaron a chapas de aluminio que se habían limpiado previamente y se endurecieron en las condiciones enunciadas en la tabla que sigue, después de lo cual se determinaron las propiedades de los barnices endurecidos.
- 5.
- 10.

- Para comparación se prepararon dos soluciones de barniz al 50 %, conocidas, en las que en lugar de los nuevos diisocianatos A y respectivamente B se emplearon en cada caso 2,4 g de diisocianato de hexametileno (diisocianato C) o 7,2 g de un poliisocianato trifuncional, provisto de grupos de biuret, asequibles por reacción de 3 moles de diisocianato de 1,6-hexametileno con 1 mol de agua (poliisocianato D) y que expende la casa Bayer con la marca registrada "Desmodur N". Los diisocianatos y poliisocianatos conocidos C y D se trataron con la misma cantidad de "Desmophen 650" (10 g) y la misma mezcla de disolventes orgánicos, y las soluciones de barniz así obtenidas se aplicaron, endurecieron y ensayaron igual que se ha descrito antes.
- 15.
- 20.
- 25.

La tabla que sigue contiene la confrontación de las propiedades de los barnices que se prepararon con empleo de los diisocianatos A, B y C y el poliisocianato D.



	Diisocianato A	Diisocianato B	Diisocianato C	Poliisocianato D
Duración de uso de una solución de barniz al 50 % en acetato de etilglicol: metiletilcetona : tolueno (= 1.1.1, partes en peso)	2,5 días	3 días	2,0 días	1,5 días
5. A 20° C y 65 % de humedad relativa, el barniz está seco como polvo después de	18 horas	21 horas	19 horas	18,5 horas
Después de endurecimiento a 20° C, la dureza al péndulo según Persoz es.				
al cabo de 1 día	145	90	111	88
" " " 3 días	280	325	288	285
" " " 7 días	328	358	330	346
10. Dureza al péndulo según Persoz (después de endurecimiento a 120° C durante 60 minutos)	380	300	395	390
Resistencia a la acetona después de endurecimiento a 120° C durante 60 minutos	se pega	se pega	se pega	se pega
a 150° C durante 120 minutos	resiste el rayado	resiste el rayado	se pega	resiste el rayado

15.

La comparación demuestra que la duración de uso de las soluciones de barniz a base del diisocianato A de este invento y el diisocianato B de este invento es mayor que la de las otras dos soluciones de barniz a base del diisocianato C y el poliisocianato D. El barniz a base del diisocianato A presenta, después de 1 día de endurecimiento a 20° C, dureza al péndulo superior en el 64% que la del

20.



barniz preparado con el poliisocianato D. Esto merece destacarse por que para muchas aplicaciones de los barnices es importante que el barniz alcance cierta dureza con la mayor rapidez posible.

5. El barniz a base del diisocianato B alcanza, después de 7 días de endurecimiento a 20° C, una dureza algo mayor que la del barniz preparado a base del diisocianato A o del barniz preparado a base del poliisocianato D.

10. También la dureza al péndulo al cabo de 1 hora de endurecimiento a 120° C muestra que con el diisocianato bifuncional A se obtienen barnices que, sorprendentemente, tienen propiedades tan buenas como los del poliisocianato trifuncional D. Dado que los barnices a base de isocianatos trifuncionales (por ejemplo, el poliisocianato D) presentan mayor densidad de los puostos de reticulación, hubiera cabido esperar que los barnices a base de los diisocianatos A y B tuvieran propiedades claramente peores. En cambio, el diisocianato C, que también proporciona barnices con propiedades utilizables, no halla empleo como materia prima para los barnices a causa de su tensión de vapor relativamente alta y los efectos tóxicos que de ello resultan.

15.

20.

N O T A

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 4793/69 del 27.3.69 y 593/70 del 16.1.70

1. Procedimiento para la preparación de nuevos diisocianatos, provistos de un anillo N-heterocíclico mononuclear, de la fórmula

