

402619

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 573-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
DE POLIISOCIANATOS"

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Repu-
blica Federal Alemana.

Int. Cl.² C08G

Los poliisocianatos tanto industrial como
económicamente mas importantes para la obtención de
poliuretanos a partir de poliisocianatos y compues-
tos con átomos de hidrógeno que son reactivos con -
5. grupos isocianato, son los diisocianatotoluenos -

POOR
QUALITY



obtenibles por fosgenación de isómeros de diaminotolueno y diisocianato-difenilmetanos obtenibles por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, o bien sus homólogos de 3 o más núcleos.

5. En la obtención, en escala industrial, de toluilendiisocianatos por fosgenación de las aminas correspondientes - de una mezcla de unos 75 a 80 % en peso de 2,4-diaminotolueno, un 16 a 20 % en peso de 2,6-diaminotolueno así como un 2 a 4 % en peso de o-diaminotoluenos
10. (mezcla de 2,3- y 3,4-diaminotolueno) - se forman en gran cantidad productos de reacción de mayor peso molecular, que han de ser separados por elaboración destilativa, ya que el toluilendiisocianato en bruto, es decir, no destilado, tiende en caso contrario a la formación de
15. sedimentos. El origen para la formación de sedimentos son, menos los polímeros formados por los efectos de calor, tales como los poliisocianuratos, sino más bien las úreas cíclicas presentes junto con estos polímeros, que se forman por fosgenación de los 2,3- o bien 3,4-
20. diaminotoluenos bajo las condiciones industriales, o bien sus biuretos, que se forman por reacción con isocianato y que son de difícil solubilidad en diisocianatotolueno. Una mezcla de isómeros de diaminotolueno con un 2 a 4 % en
25. peso de las o-diaminas mencionadas será siempre obtenida cuando la nitración del tolueno a la mezcla de isómeros de dinitrotolueno, como también su reducción a la correspondiente mezcla de isómeros de diaminotolueno, se efectue directamente, es decir, sin elaboración destilativa. Debido a la defectuosa solubilidad de estos molestos
30. productos secundarios en las mezclas de isómeros de -

402619

- 3 -



diisocianato de clase similar representaban hasta ahora los mencionados residuos de destilación, a pesar de su contenido en NCO de aproximadamente un 20 % en peso, - un producto residual casi inaccesible a un aprovechamiento industrial.

5.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora - que los residuos, que se obtienen en la elaboración destilativa de los productos de fosgenación de una mezcla de diaminotolueno con el contenido en o-diaminas arriba mencionado, siempre que se observen ciertas medidas de atención, explicadas más adelante, durante el proceso de destilación, se pueden disolver en 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o sus isómeros y homólogos. Las soluciones así obtenidas no muestran, tampoco después de un largo almacenamiento, tendencia a la formación de sedimentos. Esta observación resulta extraordinariamente sorprendente ya que hubiera sido de esperar que los residuos de destilación, ampliamente insolubles en el diisocianatotolueno de clase similar, en otro poliisocianato resultase mucho menos soluble. Si bien en la patente US 3.455.836 se describen mezclas de residuos de destilación de diisocianatotolueno y diisocianatodifenilmetano, sin embargo, en las mezclas descritas el contenido en diisocianatotolueno monómero en el residuo de destilación es tan elevado, que no está dada una solubilidad impecable del residuo. Se ha demostrado que una solución, libre de sedimentos, de residuos de destilación de diisocianatotolueno, que muestran una concentración más alta en productos de fosgenación de o-amina, o bien sus productos derivados, a lo que corresponde a una concentra-

10.

15.

20.

25.

30.

402619

- 4 -



ción de un 2 % en peso de o-diamina en la mezcla de amina que se emplea en la fosgenación, solamente se obtiene cuando el contenido en diisocianatotolueno monómero en el residuo de destilación se encuentra por debajo de un 15 % en peso.

5.

Como, además, se ha descubierto, estas soluciones son excelentemente adecuadas para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato. Estas soluciones son especialmente adecuadas, en combinación con poliésteres específicos, para la obtención de materiales espumados ininflamables sin emplear simultáneamente los agentes inhibidores de la inflamación necesarios al emplearse los poliisocianatos usuales.

10.

15.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, una mezcla de poliisocianato, caracterizada por un contenido de

a) un 2 a 60 % en peso de un residuo de destilación, obtenido en la destilación industrial de mezclas de isómeros de isocianatotolueno en bruto, con un contenido en grupos carbodiimida inferior a 1,4 % en peso, en productos de fosgenación del 2,3- y -3,4-diaminotolueno, ó bien de sus productos derivados, que corresponde a un contenido de más de un

20.

25.

2 % en peso de o-diamina en la mezcla de amina empleada en la fosgenación, en grupos NCO de un 15 - a 32 % en peso y un contenido en diisocianatotolueno monómero inferior a un 15 % en peso y

b) un 40 a 50 % en peso de mezcla de polifenilo-polimetileno-poliisocianato compuesto de isómeros de diiso

30.



402619

cianato-difenilmetano de dos núcleos, obtenible - por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

5. Objeto de la presente invención es, además, el empleo de estas mezclas de poliisocianato, como componente isocianato, en la obtención de materiales sintéticos de poliuretano, según el procedimiento de poliadiación de isocianato.

10. Los residuos de destilación presentes en las mezclas según la presente invención se forman en la elaboración destilativa de los productos de fosgenación de mezcla de isómeros de diaminotolueno industrial en bruto. Aquí se emplean mezclas de isómeros de diaminotolueno tal y como se obtienen por dinitración de tolueno y
15. ulterior reducción en forma en sí conocida. La solubilidad en 4,4'-diisocianatodifenilmetano o bien sus isómeros y homólogos depende de diferentes factores:

1. El contenido de los residuos de destilación en 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno libre deberá ser inferior
20. a un 15, preferentemente a un 10 % en peso.

La determinación del contenido en diisocianato libre se efectúa aquí por vía "húmeda". Este procedimiento de análisis consiste en hidrolizar la mezcla de isocianato en ácido acético glacial-ácido sulfúrico a la
25. mezcla de amina, separándose después los componentes de alto peso molecular mediante precipitación como sal y - determinando colorimétricamente la mezcla de los diaminotoluenos que quedan en la solución después de copular con cloruro toluildiazoico (véase el ejemplo 3).

30. 2. El contenido en grupos carbodiimida (-N=C=N-) * ..



determinable por espectroscopia IR, no debe sobrepasar un 1,4 % en peso.

3. El peso molecular medio determinado ebullioscopicamente en dioxano del residuo de destilación * debe
5. rá encontrarse, con un contenido de un 15 % en peso en diisocianato libre, por debajo de 1000.

-
10. * El contenido en carbodiimida del residuo de destilación disminuye durante su almacenamiento en forma continua debido a la reacción de adición de isocianato-carbodiimida, de lento desarrollo, bajo aumento del peso molecular. El contenido máximo de un 1,4 % en peso, así como el peso molecular máximo medio de 1000 se refieren a un residuo de destilación fresco, almacenado como máximo durante 8 horas.
- 15.

Observando estos criterios se logra la obtención de mezclas que no sedimentan, tampoco al emplear residuos de destilación con un contenido en productos de

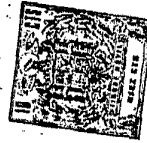
20. o-diaminofosgenación, o bien sus productos derivados - que se forman por reacción con isocianatos, a las cuales corresponde un contenido en o-diaminas de un 2 - 4 % en peso en la mezcla de isómeros de diamina original.

25. Para obtener residuos de destilación que satisfagan las exigencias arriba expuestas es preciso una elaboración destilativa cuidadosa del diisocianatotolueno industrial en bruto. En especial se debe prestar atención a que el residuo de destilación no se exponga a ninguna temperatura superior a los 200°C.

30. Un método adecuado para la elaboración desti-

402619

- 7 -



lativa es, por ejemplo, el procedimiento descrito en la solicitud de patente alemana P 20 35 731.7 para la separación continua de residuos de destilación de los isocianatos en bruto.

5. El contenido en grupos isocianato de las mezclas según la presente invención de residuos de destilación adecuados se encuentra, por lo general, en un 15 a 32 %, preferentemente un 18 a 28 % en peso.

10. El segundo componente de las mezclas de poliisocianato, según la presente invención, se compone de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o de sus isómeros y homólogos. El principio se pueden emplear mezclas arbitrarias de polifenilo-polimetileno-poliisocianato que se

15. pueden obtener en forma conocida por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, siempre que las mezclas contengan como mínimo un 50 % en peso de isómeros de diisocianato-difenilmetano de dos núcleos, es decir, especialmente 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diisocianato-difenilmetano.

20. La viscosidad de las mezclas de poliisocianato según la presente invención depende, además del contenido del residuo de destilación en diisocianato libre, ampliamente del contenido del polifenilo-polimetileno-poliisocianato en diisocianato-difenilmetano de dos núcleos, así como de la proporción residuo de destilación: polifenil-polimetileno-poliisocianato. Para obtener mezclas de viscosidad lo más baja posible es conveniente partir de una mezcla de polifenilo-polimetileno-poliisocianato de viscosidad lo más baja posible, es decir, -

25. 30.



- de una mezcla con un contenido lo más elevado posible de isómeros de diisocianato-difenilmetano de dos núcleos. Así se parte, preferentemente, en la obtención de la mezcla según la presente invención de un polifenilo-polimetileno-poliisocianato con un 65 a 97 % en peso de diisocianatos de dos núcleos.
- 5.

- El contenido en residuo de destilación en las mezclas de poliisocianato según la presente invención puede oscilar entre amplios límites y se encuentra por lo general en un 2 a 60, preferentemente un 5 a 50 % en peso. Así se logra, por ejemplo, al emplear un polifenilo-polimetileno-poliisocianato con un contenido de un 90 % en peso de diisocianato-difenilmetano de dos núcleos la obtención de mezclas de poliisocianato de baja viscosidad, de fácil elaboración, con un contenido de un 45 % en peso de un residuo de destilación con un contenido en diisocianatotolueno libre de un 10 % en peso. La viscosidad de las mezclas según la presente invención se puede graduar arbitrariamente, en cada caso, mediante variación del contenido del residuo de destilación en diisocianatotolueno monómero hasta un máximo un 15 % del contenido del polifenilo-polimetileno-poliisocianato en diisocianato-difenilmetano de dos núcleos y la proporción residuo de destilación: polifenilo-polimetileno-poliisocianato, y adaptar así a las exigencias de la práctica de cada caso. Para la aptitud del polifenilo-polimetileno-poliisocianato como componente para las mezclas de la presente invención es la clase de la fabricación del polifenilo-polimetileno-poliisocianato de importancia totalmente secundaria.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

402619 - 9 -



- La obtención de los poliisocianatos reivindicados en la presente invención se efectúa, ventajosamente, mezclando el residuo de destilación fluido, calentado a 80 a 200, ventajosamente a 120 a 160°C,
5. con el diisocianato-difenilmetano. Aquí es conveniente calentar también el diisocianato-difenilmetano. Un procedimiento preferente consiste en mezclar el residuo de destilación líquido a continuación de la destilación, en estado aún caliente, con el diisocianato-difenilmetano calentado. El proceso de mezcla se debiera -
10. terminar en el plazo de 30 minutos. Además se recomienda enfriar rápidamente el producto obtenido.

- Las mezclas de poliisocianato, según la presente invención, son excelentemente adecuadas para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano celulares y no celulares según el procedimiento de adición de isocianato.
- 15.

- Participantes de reacción adecuados para las mezclas de poliisocianato, a emplear según la presente invención, son todos los compuestos de bajo y/o alto -
20. peso molecular arbitrarios conocidos en la química de los uretanos, que contienen grupos reactivos para con los grupos isocianato. Participantes en la reacción -
25. adecuados son los compuestos polihidroxílicos, tal y como se describen, por ejemplo, en "Kunststoff-Handbuch", tomo VII "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag, München 1966, páginas 45 a 73.

- Un campo de aplicación especialmente ventajoso para las mezclas de poliisocianato según la presente invención es la obtención de materiales espumados
- 30.

402619

- 10 -



de poliuretano bajo empleo de los participantes en la reacción, agentes auxiliares y aditivos usuales.

- Las mezclas de poliisocianato según la presente invención son especialmente adecuadas para la obtención de materiales espumados de poliuretano ininflamables, seleccionándose preferentemente como participantes en la reacción para las mezclas de poliisocianato según la presente invención poliésteres del peso molecular 198 a 800 iniciados preferentemente con compuestos aromáticos que llevan dos átomos de hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, bisfenoles o diaminas aromáticas, preferentemente bis-secundarias. Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, la hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, N,N'-dimetilfenilendiaminas, etc. Óxidos alquilénicos a emplear en forma en si conocida para la obtención de los poliésteres son, por ejemplo, el óxido etilénico, óxido propilénico, etc., o bien las mezclas de tales óxidos alquilénicos. Los materiales espumados que se obtienen de estos componentes de partida, bajo empleo simultáneo de los agentes propulsores, aditivos y activadores usuales, muestran, también sin el empleo de agentes inhibidores de la inflamación, una excelente ininflamabilidad. Los materiales espumados son "autoextinguibles" según ASTM-D-1692 y en parte también "de difícil inflamación" según DIN 4102.
5. obtención de materiales espumados de poliuretano ininflamables, seleccionándose preferentemente como participantes en la reacción para las mezclas de poliisocianato según la presente invención poliésteres del peso molecular 198 a 800 iniciados preferentemente con compuestos aromáticos que llevan dos átomos de hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, bisfenoles o diaminas aromáticas, preferentemente bis-secundarias. Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, la hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, N,N'-dimetilfenilendiaminas, etc. Óxidos alquilénicos a emplear en forma en si conocida para la obtención de los poliésteres son, por ejemplo, el óxido etilénico, óxido propilénico, etc., o bien las mezclas de tales óxidos alquilénicos. Los materiales espumados que se obtienen de estos componentes de partida, bajo empleo simultáneo de los agentes propulsores, aditivos y activadores usuales, muestran, también sin el empleo de agentes inhibidores de la inflamación, una excelente ininflamabilidad. Los materiales espumados son "autoextinguibles" según ASTM-D-1692 y en parte también "de difícil inflamación" según DIN 4102.
10. compuestos aromáticos que llevan dos átomos de hidrógeno activos, tales como, por ejemplo, bisfenoles o diaminas aromáticas, preferentemente bis-secundarias. Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, la hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, N,N'-dimetilfenilendiaminas, etc. Óxidos alquilénicos a emplear en forma en si conocida para la obtención de los poliésteres son, por ejemplo, el óxido etilénico, óxido propilénico, etc., o bien las mezclas de tales óxidos alquilénicos. Los materiales espumados que se obtienen de estos componentes de partida, bajo empleo simultáneo de los agentes propulsores, aditivos y activadores usuales, muestran, también sin el empleo de agentes inhibidores de la inflamación, una excelente ininflamabilidad. Los materiales espumados son "autoextinguibles" según ASTM-D-1692 y en parte también "de difícil inflamación" según DIN 4102.
15. Oxidos alquilénicos a emplear en forma en si conocida para la obtención de los poliésteres son, por ejemplo, el óxido etilénico, óxido propilénico, etc., o bien las mezclas de tales óxidos alquilénicos. Los materiales espumados que se obtienen de estos componentes de partida, bajo empleo simultáneo de los agentes propulsores, aditivos y activadores usuales, muestran, también sin el empleo de agentes inhibidores de la inflamación, una excelente ininflamabilidad. Los materiales espumados son "autoextinguibles" según ASTM-D-1692 y en parte también "de difícil inflamación" según DIN 4102.
20. Los materiales espumados que se obtienen de estos componentes de partida, bajo empleo simultáneo de los agentes propulsores, aditivos y activadores usuales, muestran, también sin el empleo de agentes inhibidores de la inflamación, una excelente ininflamabilidad. Los materiales espumados son "autoextinguibles" según ASTM-D-1692 y en parte también "de difícil inflamación" según DIN 4102.
25. Los materiales espumados que se obtienen de estos componentes de partida, bajo empleo simultáneo de los agentes propulsores, aditivos y activadores usuales, muestran, también sin el empleo de agentes inhibidores de la inflamación, una excelente ininflamabilidad. Los materiales espumados son "autoextinguibles" según ASTM-D-1692 y en parte también "de difícil inflamación" según DIN 4102.

Fundamentalmente se efectúa la obtención de materiales sintéticos, especialmente de materiales espumados de poliuretano, empleando simultáneamente las mezclas de poliisocianato según la presente invención -

30.

402619

- 11 -



- como componente isocianato según los procedimientos conocidos en la química de los poliuretanos. Así se puede efectuar la obtención del material espumado, por ejemplo, según procedimientos conocidos, a temperatura ambiente o a temperatura más elevada mediante, una simple mezcla del componente poliisocianato con los compuestos que muestran el hidrógeno activo, pudiéndose agragar en caso dado agua, aceleradores, emulsionantes y otros agentes auxiliares, tales como sustancias inhibidoras de la inflamación y agentes de propulsión. Aquí se emplearán ventajosamente instalaciones mecánicas, tales como, por ejemplo, las descritas en la patente francesa 1.674.713.
- 5.
- 10.

- Según el actual estado de la técnica se conocen un gran número de sustancias inhibidoras de la inflamación adecuadas y que contienen, por lo general, fósforo y halógeno. Entran también en consideración los compuestos de antimonio, bismuto y de boro. Un resumen sobre conocidos y ventajosos agentes inhibidores de la inflamación figuran en el capítulo "Flammhemmende Substanzen", páginas 110-111 en el manual *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, Polyurethane, de Vieweg-Höschten, Carl-Hanser-Verlag, München 1966. Las sustancias inhibidoras de la inflamación se emplean, por regla general, en cantidades de un 1 a 20 % en peso, preferentemente de un 1 a 15 % en peso, referido a la cantidad de la combinación de poliisocianato empleado.
- 15.
- 20.
- 25.

- En la preparación de materiales espumados entran en consideración, como agentes de propulsión, además del agua, por ejemplo, los alcanos, alcanos halogenados o en general los disolventes de bajo punto
- 30.



de ebullición, por ejemplo, cloruro de metileno, monofluortriclorometano, difluordiclorometano, acetona, formato de metilo, etc. Como agentes de propulsión entran también en consideración los compuestos disociados de gas a temperaturas más altas, tales como los compuestos azoicos o los diuretanos de bis-semiacetales de dos moles de formaldehído y un mol de etilenglicol.

5. Como activadores entran en consideración, por ejemplo, las aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilbencilamina, tetrametiletildiamina, morfolinás N-alquílicas, endoetilenpiperazina, urotropina, hexahidrotiazinas, tales como trimetilhexahidrotiazina, 2,4,6-dimetilaminometilfenol o las sales metálicas orgánicas tales como acilatos de estaño-(II), por ejemplo, sales de estaño-(II) del ácido 2-etilcaproico, dialquilestanno-(IV)-acilatos tales como dibutillestannodilaurato o acetilacetatos de metales pesados, por ejemplo, del hierro.

15. Como agentes de emulsión se pueden emplear, por ejemplo, los fenoles oxietilados, los ácidos sulfónicos superiores, el aceite de ricino sulfonado, el aceite de ricino oxietilado, el ácido ricínico sulfonado o las sales amónicas adecuadas como emulsionantes.

20. Como estabilizadores del material espumado son de mencionar, por ejemplo, aquéllos a base de copolímeros de polisiloxano-polialquilenglicol o aceites de silicona básicos. Otros emulsionantes, catalizadores y aditivos que entran en consideración se mencionan, por ejemplo en "Polyurethanes, Chemistry and Technology" tomo I y

25. 30.

402619

- 13 -



II, Saunders-Frisch, Interscience Publishers, 1962 --
y 1964.

- Las cantidades de soluciones de poliisocianato empleadas deberán ser por regla general equivalentes a la suma de átomos de hidrógeno reactivos existentes, en caso deseado se pueden emplear sin embargo también en exceso o en defecto. En el caso de la obtención de materiales espumados se emplearán, al utilizar agua como agente de propulsión, excesos en polisocianatos adecuados al contenido en agua. Las partes en exceso de isocianato se pueden incorporar en el material espumado en el transcurso del proceso de espumación también mediante adición de compuestos de fósforo 3- o 5- valentes, tales como fosfolidinas, óxidos de fosfolidina, ésteres terciarios, amidas o ésteres de amidas del ácido fosfórico como grupos isocianato, grupos uretodion y/o carbodiimida.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los materiales sintéticos de poliuretano compactos obtenidos se pueden emplear como revestimientos, como adhesivos y como materiales para la construcción. Los materiales espumados obtenidos tienen amplia aplicación, por ejemplo, para fines de aislamiento y de tapicería. También es posible obtener materiales con núcleo celoloso y zona marginal compacta.
- 20.

25. Ejemplo 1

a) Obtención de una mezcla de poliisocianato según la presente invención.

- 4 kg de un residuo de destilación obtenido en la destilación de diisocianatotolueno industrial --
elevado con un contenido en grupos NCO de un 24 % en
- 30.



- peso, en grupos carbodiimida de un 1,1 % en peso, en diisocianatotolueno libre de un 12 % en peso, en productos de o-diaminofosgenación o bien de sus productos derivados, que corresponde a un contenido en o-diamina de un 4 % en peso en la mezcla de amina original, se calientan a 130°C. La fusión de baja viscosidad, así obtenida, se agita íntimamente con 6 kg de 4,4'-diisocianato-difenilmetano calentado a 100°C. Después de enfriar se obtiene una mezcla de poliisocianato con un contenido en NCO de un 28,6 % y una viscosidad de 1370 cP (a 25°C). La mezcla de poliisocianato sigue también después de 5 meses libre de sedimentos.
- 5.
- 10.

- Correspondientes mezclas de 4,4'-difenilmetano-diisocianato con el mismo residuo de destilación muestran con una proporción de residuo de destilación de un 35 % en peso una viscosidad de 433 cP (25°C) o bien con una proporción de un 50 % en peso del residuo de destilación una viscosidad de 31.000 cP (25°C).
- 15.
- b) Obtención de materiales espumados.

20. Una mezcla de 100 g de un poliéster iniciado con propilenglicol, con el índice OH 395, 2,5 g de H₂O, 0,8 g de endo-etilenpiperazina y 30 g de monofluortriclorometano se agita intensamente con 200 g de la mezcla de poliisocianato descrita bajo a) con la viscosidad de 1370 cP (25°C).
- 25.

Se obtiene un material espumado de poliuretano duro, autoextinguible según ASTM D 1692, con las siguientes propiedades mecánicas:

- | | |
|------------------------------|------------------------|
| Peso específico | 32 kg/m ³ |
| 30. Resistencia a la presión | 1,0 kp/cm ² |

402619

- 15 -



Resistencia a la flexión bajo calor: 135 °C

5. Una mezcla de 100 g de un óxido de propileno-poliéster, iniciado con bisfenol A bisetoxilado, que en la posición final contiene un 13 % de óxido etilénico, (índice OH 234, viscosidad 6000 cP/25°C) 1,5 g de H₂O, 0,9 g de endo-etilenpiperazina y 30 g de monofluortrícliclorometano se agitan intensamente con 90 g de la mezcla de poliisocianato descrita bajo a) con una viscosidad de 1370 cP (25°C). Se obtiene un material espumado
10. PUR duro, autoextinguible según ASTM D 1692, con las siguientes propiedades físicas:

Peso específico 23 kg/m³
Resistencia a la presión 1,0 kp/cm²
Resistencia a la flexión bajo calor 161°C.

15. El material espumado no muestra a -30°C y +80°C durante 5 horas ninguna variación de las dimensiones. En placas de 3 cm de espesor es el material espumado de "difícil inflamación" según DIN 4102.

20. Una mezcla de 80 g del poliéster antes descrito, 20 g de un óxido de etileno-poliéster iniciado con trimetilolpropano con el índice OH 533, 1 g de trietilamina y 40 g de monofluortrícliclorometano, se agita intensamente con 83 g de la mezcla de poliisocianato descrita bajo a) con la viscosidad de 1370 cP (25°C). Se obtiene un material espumado de poliuretano autoextinguible según
25. ASTM D 1692 con las siguientes propiedades físicas:

Peso específico 25 kg/m³
Resistencia a la presión 1,0 kp/cm²
Resistencia a la flexión bajo calor 110°C.

30. 100 g de un óxido de propileno-poliéster iniciado

402619



con bisfenol A bisetoxilado, que en la posición final estaba modificado con un 13 % de óxido de etileno, un índice OH de 266 y una viscosidad de 13.000 cP/25°C, se mezcla con 1,5 g de agua, 1 g de trietilamina y -

5. 30 g de monofluortriclorometano. La mezcla se agita con 90 g de la misma mezcla de poliisocianato obtenido según a). Se obtiene una espuma dura de poliuretano, autoextinguible según ASTM D.1692 con las siguientes propiedades mecánicas:

10. Peso específico 22 kg/m³
 Resistencia a la presión 1,0 kp/cm²
 Resistencia a la flexión bajo calor 110°C.

El material espumado no mostró a +80°C y a -30°C durante 5 horas ninguna variación de las dimensiones.

15.

Una mezcla de 84 g de un óxido de propileno-poliéster iniciado con anilina, que en la posición final contiene un 13 % de óxido de etileno (índice OH 269), 16 g de un óxido de propileno-poliéster iniciado con -

20. trimetilolpropano del índice OH 530, 15 g de H₂O, 0,3 g de endo-etilenpiperazina y 25 g de monofluortricloro metano se agitan intensamente con 115 g de la misma - mezcla de poliisocianato descrita bajo a). Se obtiene así un material espumado de poliuretano duro autoextin-

25. guible según ASTM D 1692 con las siguientes propiedades mecánicas:

- Peso específico 29 kg/m³
 Resistencia a la presión 0,9 kp/cm²
 Resistencia a la flexión bajo calor 125°C.

30. Una mezcla de 100 g de un óxido de propileno-



402619

poliéster, iniciado con sorbita, del índice OH 480, 1 g de estabilizador de silicona, 1,5 g de endo-etilen piperazina y 40 g de monofluorotriclorometano se agita intensamente con 128 g de la misma mezcla de poliisocianato obtenida según a). Se obtiene un material espumado de poliuretano duro con las siguientes propiedades mecánicas:

	Peso específico	28 kg/m ³
	Resistencia a la presión	1,8 kp/cm ²
10.	Resistencia a la flexión	130 °C.

El material espumado es a -30° y +100°C durante 3 horas estable en sus dimensiones.

Ejemplo 2

15. a) Obtención de una mezcla de poliisocianato según la presente invención.

3 kg de un residuo de destilación obtenido en la destilación de diisocianatotolueno industrial, en bruto, con un contenido en NCO de un 24 % en peso, un contenido en grupos carbodiimida de un 0,9 % en peso, en diisocianatotolueno libre de un 14 % en peso y un contenido en productos de o-diaminofosgenación o bien de sus productos derivados, que corresponde a un contenido del 3 % en peso de o-diamina en la mezcla de amina original, se calientan a 130°C. La fusión de baja viscosidad se agita intensamente con 7 kg de un poliisocianato calentado a 100°C que se obtuvo por condensación de anilina con formaldehído y ulterior fosgenación. (La condensación del formaldehído con la anilina se efectuó en forma conocida y se reguló de manera que los productos resultantes se componían en un 90 % aproximadamente

20.

25.

30.

402619

18 -



madamente de diaminodifenilmetanos). Después de mezclar se obtiene una mezcla de poliisocianato con un contenido en NCO de un 28,9 % y una viscosidad de 70 cP/25°C aproximadamente. El isocianato no muestra tampoco después de 5 meses sedimentación alguna.

5.

b) Obtención de materiales espumados

Una mezcla de 80 g de un óxido de propileno-poliéster, iniciado con sucrosa, del índice OH 420, 20 g de N,N-dihidroxietil-aminometil-fosfonato, 1,5 g de estabilizador de silicona, 2 g de endo-etilenpiperazina y 30 g de monofluortriclorometano se agita intensamente con 122 g de la mezcla de poliisocianato arriba descrita. Se obtiene una espuma dura de poliuretano autoextinguible según ASTM D 1692 con las siguientes propiedades mecánicas:

15.

Peso específico	37 kg/m ³
Resistencia a la presión	3,5 kp/cm ²
Resistencia a la flexión bajo calor	135°C

20.

El material espumado es a -30°C y +100°C durante 3 horas estable en sus dimensiones.

25.

Una mezcla de 100 g de un óxido de propileno-poliéster, iniciado con trimetilolpropano, en posición final con un 20 % de óxido etilénico, con el índice OH 38, 2,5 g de agua, 1 g de trietanolamina, 1 g de trietilamina y 1 g de un polietilenglicolpoliéster de ricino del índice OH 45, se agita intensamente con 54 g de la mezcla de poliisocianato descrita bajo 2 a). Se obtiene un material espumado elástico con las siguientes propiedades físicas:

30.

Peso específico	60 kg/m ³
-----------------	----------------------



Resistencia a la presión 0,9 kp/cm²
Ensayo de presión a un 40 %
de compresión según DIN 53577
(p/cm²) 35

5. Ejemplo 3

Determinación del TDI por vía húmeda

1. Aparatos

Fotómetro Elko II (Fa. Zeiss, Oberkochen) con filtro
S 47, una pareja de cubetas, libres de valor ciego,
espesor de capa 1 cm

2. Reactivos

Mezcla de 2,4-, 2,6-toluilendiamina (80 % : 20 %)
de isómeros puros.

Metanol, p.a.

15. Solución de acetato de sodio: 23,8 g de CH₃COONa \cdot 3 H₂O
disuelto con agua a 200 cc.

Acido acético glacial p.a.

Solución 0,1-n de cloruro de p-toluidiazonio

Acido sulfúrico, al 25 %

20. Lejía sódica, aprox. 2-n

Solución de fenolftaleína, al 1 % en alcohol

Sal común p.a.

3. Preparación de la curva de graduación:

25. 3.1, 0,200 g de toluidendiamina (2,4- : 2,6-, mezcla =
80:20) pesados con una exactitud exactamente de \pm 0,2
mg, se disuelven en un matraz calibrado en agua a 2000
cc. De la solución bien mezclada se diluyen 100,0 cc
con agua a 1000 cc (matraz calibrado) (= solución
básica)

30. 3.2. Se toman en cada caso 10,0 cc, 20,0 cc, 40,0 cc,



402619

- 60,0 cc, 80,0 cc y 100,0 cc de la solución básica, ésta se diluye con partes alicuotas en un matríz de 500 cc primeramente con agua a 200 cc y consecutivamente se agregan, bajo agitación, 200 cc de metanol,
5. 20,0 cc de solución de acetato de sodio, 20,0 cc de ácido acético glacial y 2,0 cc de solución 0,1-n de cloruro de p-toluidiazonio.
- 3.3. Después de completar a 500 cc (con agua) se mantiene la solución durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se mide la extinción en una cubeta de 1 cc en el Elko II (filtro S 47), debiéndose llenar la cubeta comparativa con agua. Además se mide la extinción de un valor ciego de reactivo contra agua.
10. 3.4. Los valores de extinción - corregidos con el valor ciego de los reactivos - E 1, E 2 ... se registran en la curva de graduación contra las concentraciones correspondientes del TDA o bien TDI en (mg/500 cc)
15. Cálculo: 1,00 mg TDA = 1,426 mg TDI
4. Realización de la determinación
20. 4.1. Aproximadamente 1 g de residuo de TDI (con una exactitud de $\pm 0,01$ g) se pesan en un matrén de Erlenmayer de 200 cc, secado (= W g). Después de agregar 50,0 cc de ácido acético glacial se disuelve la sustancia - sin calentar - mediante agitación continua del matríz, durante un periodo de máximo 3 minutos.
25. 4.2. Exactamente 3 minutos después de adición del ácido acético glacial se agregan 20,0 cc de ácido sulfúrico diluido. Se agita una vez y la mezcla se calienta inmediatamente durante 15 minutos en el baño María hirviendo, debiéndose agitar - especialmente al principio -
- 30.



- hasta que toda la sustancia se haya vuelto a disol-
ver totalmente. La solución caliente se vierte después
de 15 minutos en un matríz calibrado de 1 litro en el
que se encuentran unos 100 cc de agua y el contenido
del matríz se enjuaga cuantitativamente con agua en
el matríz calibrado.
5. 4.3. Después de enfriar a 20°C se neutralizan los -
ácidos mediante lenta adición de lejía sódica 2-n -
hasta que la fenolftaleina agregada justamente se tor-
ne aún rosa (enfriamiento del matríz calibrado, la tem-
peratura deberá mantenerse por debajo de los 25°C). -
Después se agregan 200 g de sal común, se disuelve por
agitación de la solución, la solución se completa en el
matríz calibrado hasta la marca de graduación y se fil-
tra a través de un filtro de pliegues grueso grande.
10. 4.4. 20,00 cc del filtrado se pipetan en un matríz cali-
brado de 500 cc, se mezcla en cada caso con 200 cc de -
agua y metanol y después de agregar 20,0 cc de ácido -
acético glacial se copula con 2,0 cc de solución 0,1-n
de cloruro de p-toluidiazonio. Después de completar
con agua se sigue procediendo como indicado bajo 3.3
(pH de la solución de medición unos 3,8 a 4,0)
15. 4.5. La cantidad de TDI correspondiente a la extinción
medida según la curva de graduación (3,4) sea a (mg);
Entonces el contenido en TDI libre asciende a:
20.
$$\frac{a \cdot 1,04 \cdot 50 \cdot 100}{1000 \cdot W} = \frac{5,20 \cdot a}{W}$$
25. 1,04 es el factor de corrección para la saponificación
incompleta.
- 30.



402619

NOTA

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en la República Federal Alemana con el nº P 21 23 183.4 de 11 de mayo de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES DE POLIISOCIANATOS", caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de poliisocianatos, caracterizado porque comprende mezclar
20. a) 2 a 60 % en peso de un residuo de destilación obtenido en la destilación industrial de mezclas de isómeros de isocianatotolueno en bruto, con un contenido en grupos carbodiimida inferior a 1,4 % en peso, en productos de fosgenación del 2,3- y 3,4-diaminotolueno o bien de sus productos derivados, que corresponde a un contenido de más de un 2 % en peso de o-diamina en la mezcla de amina empleada en la fosgenación, en grupos NCO de un 15 a 32 % en peso, y un contenido en diisocianatotolueno monómero inferior a un 15 % en peso y,
25. *ME*
- 30.



402619

b) 40 a 50 % en peso de mezcla de polifenilo-polime-
tileno-poliisocianato compuesto de isómeros de -
diisocianato-difenilmetano de dos núcleos, obtenible
por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de la -
mezcla de poliisocianato según la reivindicación 1, -
caracterizado porque la mezcla de los componentes a y
b se efectúa a temperaturas que se encuentran entre -
80 a 200 °C.

10. 3.- Procedimiento para la obtención de com-
posiciones de poliisocianatos, tal y como queda sustan-
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas, es-
critas a máquina por una sola cara.

10 MAYO 1972

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Geste Faroladas

ME