

3. COPIA

Int. Cl.:	C07C
-----------	------

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 618-Sp.

427704

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de soluciones fisiológicamente compatibles de poliisocianatos.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de soluciones fisiológicamente compatibles de poliisocianatos con estructura isocianato.

5. La obtención de soluciones de poliisocianato con

- estructura isocianurato ya pertenece al actual estado de la técnica (pa-
tente US 3.394.111). Los polímeros con estructura isocianurato, descri-
tos en esta patente, son esencialmente mezclas de isocianato-isocianu-
rato que contienen cantidades alternantes de partes de alto peso mole-
cular es decir, de isocianato-isocianurato con más de un anillo isocia-
nurato. Las soluciones de isocianato-isocianurato obtenibles según -
las enseñanzas de la patente US 3.394.111, especialmente según las ---
prescripciones de los ejemplos de realización, si bien son más adecua-
das como materias primas para las lacas y aglutinantes de poliuretano
5. que los correspondientes isocianato-isocianuratos o bien de sus solu-
10. ciones, que se obtienen por trimerización directa de los correspondien-
tes isocianatos, los productos del procedimiento de la patente US ---
3.394.111, o bien sus soluciones, no satisfacen sin embargo con respec-
to al tiempo de procesabilidad y de elaboración de las lacas de poliur-
retano de dos componentes preparados de ellas. Además, los productos -
15. del procedimiento de la patente US 3.394.111 obtenidos con acetato de
etilo como disolvente, tienen un contenido demasiado alto en 2,4-diiso-
cianatotolueno libre. La obtención de soluciones de isocianurato que lle-
ven grupos isocianatos, en acetato de etilo como disolvente, tienen un
20. contenido demasiado alto de 2,4-diisocianatotolueno libre. La obtención
de soluciones de isocianurato que lleven grupos isocianato, en acetato
de etilo, con un contenido inferior a un 0,7% en peso, referido al de-
rivado de ácido cianúrico, de diisocianato libre, no es posible según
las enseñanzas de la patente US 3.394.111. Por otra parte, tales solu-
25. ciones, fisiológicamente de amplia compatibilidad, en acetato de etilo,

un disolvente en el cual están combinados un tiempo de evaporación breve y una molestia por olor mínima, serían unos productos de partida interesantes para la obtención de lacas de poliuretano de dos componentes, especialmente para el lacado de papel.

5. Como se ha descubierto ahora, sorprendentemente se logra reducir muy esencialmente el contenido en diisocianato libre de las soluciones de isocianurato-poliisocianato, en los disolvente de lacas usuales, sin influenciar desventajosamente la funcionalidad NCO del isocianurato-poliisocianato, si las soluciones que contienen diisocianato libre se hacen reaccionar con cantidades determinadas de los alcoholes monovalentes descrito a continuación con más detalle. Especialmente sorprendente fue aquí la observación de que las soluciones así modificadas, en combinación con los compuestos polihidroxílicos empleados generalmente en las lacas de poliuretano, de dos componentes, tienen un tiempo de procesabilidad muy considerablemente prolongado. Otra ventaja consiste en la circunstancia de que los productos de procedimiento modificados según la presente invención, se pueden diluir mucho mejor en disolventes aromáticos.
- 10.
- 15.

20. El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de soluciones fisiológicamente compatibles de polisocianatos, con estructura isocianurato, que permiten la obtención de lacas de poliuretano de dos componentes con mejor tiempo de procesabilidad, caracterizado porque soluciones de poliisocianatos con estructura isocianurato, que, referido a la sustancia sólida, tienen un contenido en diisocianato, libre de grupos isocianurato, de un 0,7 a 4,0% en peso,
- 25.

se hacen reaccionar con una cantidad 0,1 a 10 veces molar, referido al diisocianato libre de grupos isocianurato, de alcoholes de fórmula general R-OH, donde R significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado interrumpido por puentes éter-oxígeno, con 1-18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5-10 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7-14 átomos de carbono.

- Las soluciones de isocianurato-poliisocianato, a emplear según el procedimiento de la presente invención, en los disolventes de lacas, son por lo general soluciones al 10-80%, preferentemente 30 al 70% en peso, de isocianurato poliisocianato, tal y como se obtienen por polimerización parcial de los grupos isocianato de 2,4-diisocianatotolueno o bien mezclas de 2,4-diisocianatotolueno con hasta un 35% en peso de 2,6-diisocianatotolueno, o de las correspondientes soluciones de isocianurato-poliisocianato tal y como se obtienen según las enseñanzas de la patente US 3.394.111 por polimerización de las correspondientes uretdionas. Las soluciones a emplear según el procedimiento de la presente invención tienen, por lo general, un contenido de un 0,7 a 4,0, especialmente 0,8 a 2,0% en peso de 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno libre, referido al isocianurato-poliisocianato.
- El contenido en isocianato de los isocianurato/poliisocianatos disueltos, se encuentra por lo general entre un 10 y 20% en peso referido al isocianurato-poliisocianato sólido.

Como disolventes sirven los disolventes de lacas usuales, tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de etilenglicolmonoetil-éter, cloro-

benceno, diclorobenceno y similares.

Un disolvente preferante es acetato de etilo.

5. Los alcoholes a emplear en el procedimiento de la presente invención son aquellos de formula general R-OH donde R significa un resto hidrocarburo alifático con 1 a 18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 14 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aralifático con 3 - 14 átomos de carbono o un resto hidrocarburo alifático interrumpido por átomos de éter-oxígeno con un total de 4 - 18 átomos de carbono. Ejemplos de tales alcoholes son: n-propanol, isopropanol, n-hexanol, n-decanol, alcohol laurílico, n-tetradecanol, así como los productos de adición de 1 - 6 moles de óxido etilénico y/o óxido propilénico con moléculas iniciadoras monovalentes, tales como por ejemplo metanol, etanol o isopropanol. Los alcoholes se emplean en el procedimiento de la presente invención en cantidades de 50 a 1.000
10. preferentemente 100 - 500 moles-%, referido al diisocianato libre presente en las soluciones modificadoras.
- 15.

La modificación según la presente invención se efectúa preferentemente a 0 - 100, especialmente 20 - 80°C.

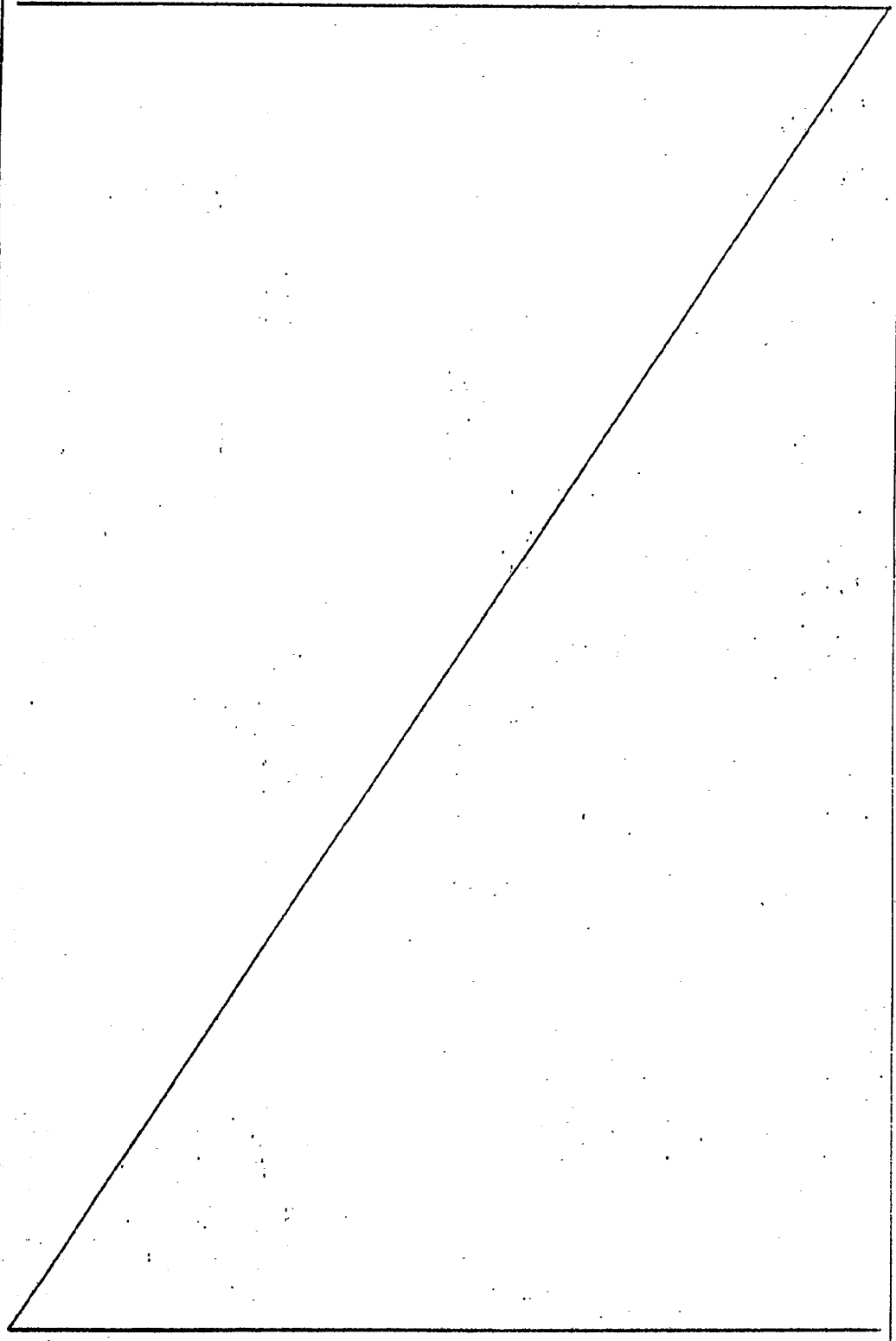
20. Los productos del procedimiento de la presente invención preferentes representan esencialmente soluciones al 10 - 80, preferentemente 30 - 70% en peso de isómeros de triisocianato-trimetil-trifenil-isocianurato, o bien de sus homólogos superiores que muestran más de un anillo cianurato, en acetato de etilo, cuyas soluciones tienen un contenido inferior a 0,7% en peso, referido al isocianurato-poliisocianato disuelto, de diisocianatotolueno. Los isocianurato-poliisocianatos
- 25.

disueltos en los productos del procedimiento preferentes, tienen un contenido en grupos NCO de un 8 - 18% en peso.

Ejemplo

5. a) Como se ha descrito en el ejemplo 3 de la patente US 3.394.111; se se prepara a partir de 3,3'-diisocianato-4,4'-dimetildifenil-uretdiona en acetato de etilo anhidro, por catálisis con tri-n-butilfosfina, la solución al 50% de un poliisocianato conteniendo grupos isocianurato. Es solución contiene 0,75% de toluilendiisocianato sin ligar y tiene una viscosidad de 560 cp a 20°C y un contenido en NCO de 7,92%.
10. b) En 2.000 g de la solución al 50% obtenida según a) se introducen y agitan a temperatura ambiente (unos 25°C) 32 g de isopropanol y se diluye con 32 g de acetato de etil anhidro. La solución se deja reposar durante la noche. Después de 12 horas, el contenido en NCO asciende a un 6,42%, la viscosidad es de 688 cp a 20°C.
15. c) En 2.000 g de la solución al 50% obtenido según a) se introducen, a 50°C, rápidamente, 96 g de alcohol laurílico y con acetato de etilo anhidro se ajusta de nuevo a una solución al 50%. Después de 1 hora ha terminado la reacción, el contenido NCO de la solución asciende a un 6,40%, la viscosidad a 20°C es de 594 cp.
20. Se comparan entre sí las propiedades de los productos descritos bajo A), B) y C) (tabla 1). Se combinan con un poliéster de laca que se obtuvo esencialmente de 0,5 moles de ácido ftálico, 2,5 moles de ácido adípico y 4,1 moles de trimetilpropano, para formar una laca de poliuretano de 2 componentes. El poliéster se presenta con una solución al 85% en acetato de etilglicol y tiene un contenido en grupos hi
- 25.

droxilo de un 7,5% (tabla 2).



Propiedades de los productos.

Tabla 1

Productos	A	B	C
Concentración	50%	50%	50%
Disolvente	Acetato de etilo	Acetato de etilo	Acetato de etilo
Contenido NCO	7,92%	6,42%	6,40%
Contenido de toluil len diisocianato - en el sólido.	1,50%	0,62%	0,58%
Viscosidad de las soluciones al 50% a 20°C.	560 cp	688 cp	594 cp
Estabilidad de las soluciones.	6 meses	6 meses	6 meses

La tabla 1 indica que los isocianuratos modificados según la presente invención se diferencian ventajosamente por su reducido contenido en toluilendiisocianato monómero libre. Un contenido inferior a un 0,7% garantiza una elaboración impecable y sin peligro alguno.

La tabla 2 indica la composición de una laca de 2 componentes y las propiedades de las películas de lacas más importantes para el lacado de madera y papel.

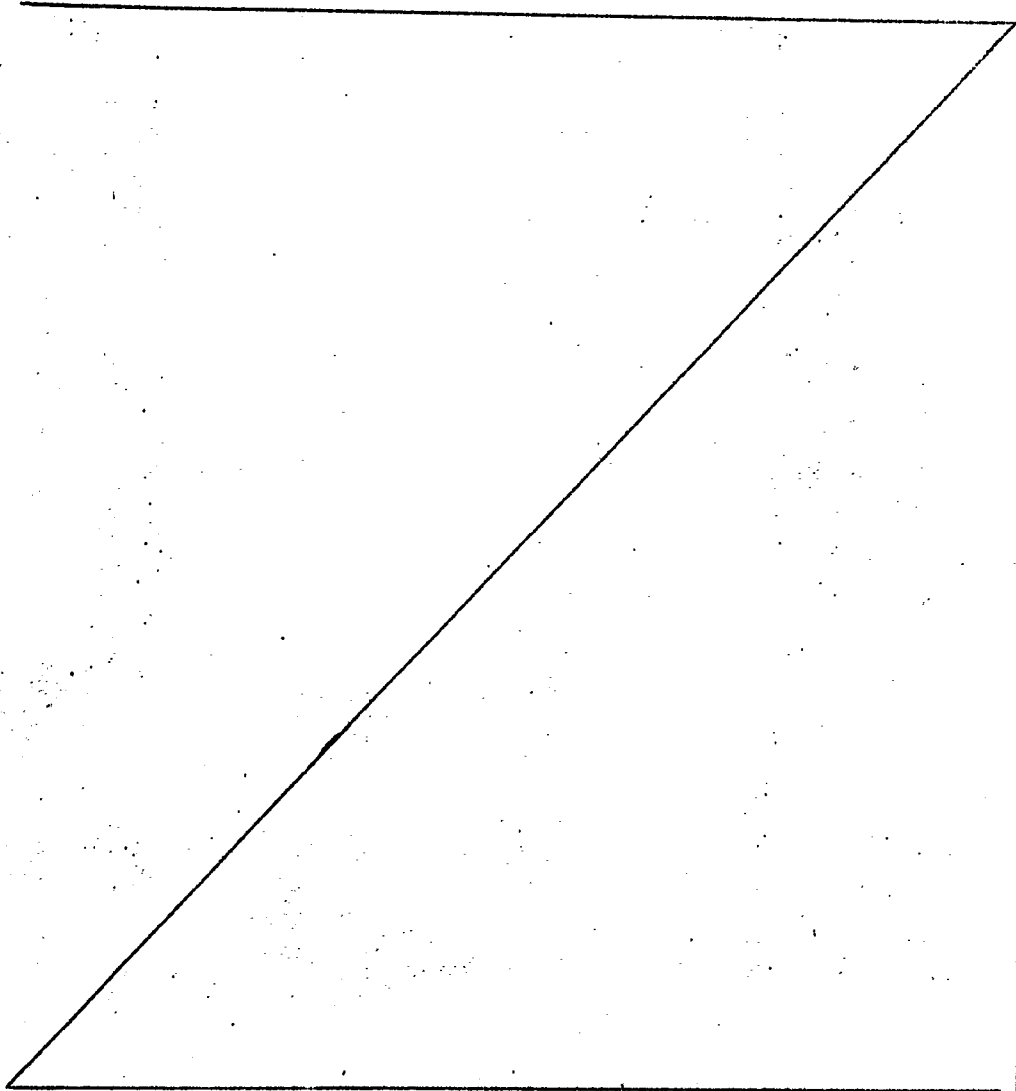


Tabla 2:

	Preparado de laca	Preparado de laca	Preparado de laca
Poliéster al 85% en acetato etilglicólico.	118 partes	118 partes	118 partes
Mezcla de disolventes acetato de etilo xileno 2:1	166 partes	166 partes	166 partes
Producto A	136	-	-
Producto B	-	136	-
Producto C	-	-	136
En total	420 partes	420 partes	420 partes
Tiempo de procesabilidad a 25° C (del preparado de laca).	10 1/4 horas	27 horas	34 horas
Secado al polvo (de la película de laca).	1/2 hora	1/2 hora	1/2 horas
Secado al tacto (de la película de laca).	1 3/4 horas	1 3/4 horas	1 3/4 horas

400000

Tabla 2:

	Preparado de laca	Preparado de laca
Poliéster al 85% en acetato etilglicólico.	118 partes	118 partes
Mezcla de disolventes acetato de etilo xileno 2:1	166 partes	166 partes
Producto A	136	-
Producto B	-	136
Producto C	-	-
En total	420 partes	420 partes
Tiempo de procesabilidad a 25°C (del preparado de laca).	10 1/4 horas	27 horas
Secado al polvo (de la película de laca).	1/2 hora	1/2 hora
Secado al tacto (de la película de laca).	1 3/4 horas	1 3/4 horas

Preparado de laca

118 partes

166 partes

-
-
136

420 partes

34 horas

1/2 horas

1 3/4 horas

- De la tabla 2 se desprende que, con composición totalmente igual, el secado excelentemente rápido de la laca de isocianurato no se varían desventajosamente en forma alguna por la modificación según la presente invención. Por el contrario se mejora en un múltiplo el tiempo de procesabilidad de la película de laca. Bajo tiempo de procesabilidad se entiende aquí el tiempo durante el cual el preparado de laca (componente polihidroxílico más componente isocianato más diluyente) guardado en un recipiente cerrado, tiene aún libre fluidez sin que en la solución se formen grumos o partículas de gel.
- 5.
10. El tiempo de procesabilidad está en relación directa con el tiempo de elaboración, es decir, después de transcurrido el tiempo de procesabilidad ya no se puede elaborar lacas con ningún proceso de elaboración. En la mayoría de los casos ya antes de transcurrido el tiempo de procesabilidad es imposible elaborarla debido a un aumento muy grande de la viscosidad. También aquí tienen los productos de la presente invención (B y C) un comportamiento en el preparado de laca más favorable que el producto A. La viscosidad se mantiene constante durante unas 8 horas, es decir que durante 1 día de trabajo se puede elaborar la laca bajo condiciones siempre iguales. Solo entonces comienza un lento aumento de la viscosidad. El producto muestra en el preparado de laca un aumento de la viscosidad que se inicia inmediatamente. Las condiciones de elaboración se modifica por lo tanto, constantemente durante 1 día de trabajo.
- 15.
- 20.
25. Si se comparan el secado, estabilidad a los disolventes, esmerabilidad y dureza péndulo de las películas de lacas no se aprecian

5. diferencias o solo muy reducidas entre los distintos preparados de la ca. En ningún caso se comportan los preparados de laca, con los productos B y C más desfavorablemente que aquellos con el producto A. Ventajas de los preparados de laca con el producto B y C se encuentran además en el lado de papel. La superficie de papel lacado se pueden enrollar o apilar más rápidamente, tienen un efecto de bloqueo más reducido.

10. Otra ventaja muy favorable que puede ser de gran importancia para muchas aplicaciones, se pueden apreciar en el producto C con lacas de dos componentes. Es más compatible con los diluyentes tales como tolueno, xileno y aromatos superiores y se pueden diluir ulteriormente con estos sin que presenten enturbiamientos.

- N O T A -

15. 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 Alemania, con fecha 27 de junio de 1.973 y 26 de marzo de 1.974, bajo el número P 23 32 567.9 y P 24 14 413.6, acogiendo 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:

25.

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES FISIOLÓGICAMENTE COMPATIBLES DE POLIISOCIANATOS; caracterizandose por lo siguiente:

5. 1º. Procedimiento para la obtención de soluciones fisiológicamente compatibles de poliisocianatos, con estructura isocianurato, que permite la obtención de lacas de poliuretano de dos componentes con un tiempo de procesabilidad mejorado, caracterizado porque soluciones de poliisocianato con estructura isocianurato que, referido a los sólidos, contienen un 0,7 a 4,0% en peso de diisocianato libre de grupos isocianurato, se hacen reaccionar con una cantidad 0,1 a 10 veces molar, referido al diisocianato libre de grupos isocianurato, de alcoholes de fórmula general R-OH, donde R significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado interrumpido por puentes éter-oxígeno, con 1 - 18 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 10 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 - 14 átomos de carbono.
10. 2º. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como alcoholes se emplean alcanoles C₃-C₁₄.
15. 3º. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como alcoholes se emplean poliéter alcoholes alifáticos monovalentes con un total de 4 - 18 átomos de carbono.
20. 4º. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque como soluciones de poliisocianato con estructura isocianurato se emplean isómeros de trisocianato-trimetil-trifenil-isocianurato, en caso dado en mezcla con sus homólogos superiores, que contienen más de un anillo isocianurato, en disolvente de laca que contienen
- 25.

0,7 a 4,0% en peso, referido al isocianato-polisocianato, de diisocianato tolueno.

5.
5^a. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque se emplean soluciones en acetato de etilo.

6.
6^a. Procedimiento para la obtención de soluciones fisiológicamente compatibles de poliisocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 10 OCT. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ AREDO Y MOBET

p. p. Firmado: L. Costa Fernández

