



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		432.428	

1er. CERTIFICADO DE ADICION

46 PRIORIDADES	32 FECHA	33 PAIS
21 NUMERO		
P 23 59 614.7	30 de noviembre de 1.973	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 415.489 PRESENTADA EL 2 DE JUNIO DE 1.973, SOBRE: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS AROMATICOS LIQUIDOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Dieter Dietrich., Dr. Peter Markusch

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ ACEBO

El objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la obtención de poliisocianatos aromáticos, líquidos, conteniendo grupos ácidos sulfónicos y/o grupos sulfonato, que se caracteriza porque mezclas de varios componentes líquidos de poliisocianatos aromáticos, que tienen un contenido en NCO del 10 - 42 % en peso y una viscosidad de 50 - 10.000 cP a 25°C, se mezclan con 0,1 - 10 % en peso de trióxido de azufre o una cantidad equivalente de oleum, ácido sulfúrico o bien ácido clorosulfónico, a una temperatura de -20 a +200°C y se deja terminar de reaccionar y los productos de sulfonación obtenidos de esta manera se neutralizan, en caso dado, total o parcialmente, con un compuesto básico.

En un ulterior desarrollo de este procedimiento se ha descubierto sorprendentemente que también se obtienen poliisocianatos aromáticos líquidos, conteniendo grupos ácido sulfónico y/o sulfonato, si la viscosidad de la mezcla de varios componentes de isocianato, líquida, empleada se encuentra por debajo de 50 cP a 25°C, en caso de que como producto de partida se emplee una mezcla de varios componentes que contenga como mínimo un 20 % en peso de poliisocianatos determinados, definidos más adelante, con grupos isocianato en posición orto.

También se ha descubierto que tales diisocianatos de baja viscosidad con alta proporción de NCO en posición orto, se pueden sulfonar más elevadamente a como ésto era posible sin que se formen productos de sulfonación cristalinos en forma digna de mención o la viscosidad aumente impermisiblemente durante la sulfonación.

Se puede superar la cantidad de un 10 % de trióxido de azufre, referido al isocianato de partida, considerada hasta ahora como límite superior; es posible realizar la sulfonación

con aproximadamente hasta un 40 % en peso de trióxido de azufre. Aquí se forman primeramente, bajo empleo de más de un 15 % de trióxido de azufre, unos productos de alta viscosidad, resinosos, que solidifican finalmente a temperatura ambiente. Tampoco con este grado de sulfonación tan alto se oresentan practicamente precipitaciones cristalinas.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un ulterior desarrollo del procedimiento para la obtención de poliisocianatos aromáticos líquidos, conteniendo grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato, en el que mezclas líquidas de varios componentes de poliisocianatos aromáticos, que tienen un contenido en NCO de un 10 - 42 % en peso, se mezclan con trióxido de azufre, oleum, ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico, a temperaturas de -20 a +200°C, se deja reaccionar, y los productos de sulfonación obtenidos de esta manera se neutralizan total o parcialmente con un compuesto básico, caracterizado porque:

(a) como mezclas líquidas de varios componentes de poliisocianatos aromáticos, se emplean aquellas que a 25°C tienen una viscosidad de 8 - 49 cP, que como mínimo se compongan en un 40 % en peso de productos de fosgenación de condensado de anilina/formaldehido y que como mínimo contengan un 20 % en peso de 2,6-diisocianatotolueno, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 2,2'-diisocianatodifenilmetano, y

(b) el agente de sulfonación se emplea en una cantidad que sea equivalente a un 0,1 - 40 % en peso, referido a la mezcla de poliisocianato a sulfonar, de trióxido de azufre.

El objeto de la presente invención son también los poliisocianatos conteniendo grupos ácido sulfónico y/o grupos sulfonato obtenibles según este procedimiento.

Sistemas de varios componentes líquidos de poliisocia

5 natos aromáticos, adecuados como sustancias de partida para el
procedimiento de la presente invención, son las mezclas de poliisocianato aromáticas que tengan un contenido en NCO de un
10 - 42 % en peso y una viscosidad, a 25°C, de 8 - 49, preferen-
5 temente 10 - 40 cP, que se compongan como mínimo en un 40 % de
productos de fosgenación de condensados de anilina/formaldehido
y que contengan como mínimo un 20, preferentemente 30 - 60 % en
peso de 2,6-diisocianato tolueno y/o como mínimo un 20, preferen-
temente 30 - 90 % en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano y/o
10 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

Los isocianatos de partida adecuados para el procedi-
miento de la presente invención son especialmente de aquellos
productos de fosgenación de condensados de anilina/formaldehido
que tienen un contenido de como mínimo un 20 % de 2,2'-diisocia-
15 natodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, o bien mez-
clas de los dos isocianatos mencionados. El contenido en iso-
cianatos de 4 y más núcleos se encuentra aquí por debajo de un
4 %. Además, como productos de partida son adecuados el así lla-
mado diisocianatodifenilmetano carbodiimidizado, así como las
20 mezclas de los productos de fosgenación de condensados de anili-
na/formaldehido con toluilendiisocianato, debiendo ascender la
suma de 2,6-diisocianatotolueno, 2,2'-diisocianatodifenilmetano
y 2,4'-diisocianatodifenilmetano como mínimo a un 20 %, prefe-
rentemente sin embargo a más de un 30 %. Tiene especial prefe-
25 rencia el producto previo rico en 2,4'-isómero que se obtiene
en la producción de MDI.

El contenido en 2,4-diisocianatotolueno no debiera so-
brepasar sin embargo un 50 %, referido a la mezcla total y, se
encuentra preferentemente entre un 10 - 40 %.

30 Las mezclas de isómeros, técnicamente puras, de toluil-

lendiisocianato (viscosidad 3,5 cP/25°C) son totalmente inadecuadas según la presente invención debido a su elevado contenido en 2,4-isómero, ya que en el ensayo de sulfonación se precipita el ácido uret-mono- ó bien -disulfónico insoluble, cristalino. Asimismo suministra el 4,4'-diisocianatodifenilmetano líquido, en el ensayo de sulfonación, unos productos sólidos, cristalinos, insolubles. Teniendo en consideración este hecho es de considerar como destacadamente sorprendente que ya un contenido de un 20 % de 2,6-diisocianatotolueno, 2,2'-diisocianatodifenilmetano y/o 2,4'-diisocianatodifenilmetano sea suficiente para inhibir, en la sulfonación de las mezclas de isocianato, totalmente la separación de los productos cristalinos de difícil solubilidad o como mínimo reducirlas en forma muy significantes.

Especial preferencia, como producto de partida, la tiene una mezcla líquida de varios componentes de poliisocianatos aromáticos que contiene un producto de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído y que tiene un contenido de diisocianatos de 2 núcleos de un 30 - 100 % en peso, de los cuales como mínimo un 20 % en peso son 2,2'- y/o 2,4'-isómeros, 0 - 20 % de triisocianatos de 3 núcleos y 0 - 4 % de poliisocianatos de 4 y más núcleos.

Además, son especialmente adecuadas las mezclas de un 40 - 90 % en peso de un producto de fosgenación de condensado de anilina/formaldehído que tiene una estructura de 2 núcleos de un 70 - 100 % (especialmente 81 - 95 %) y un 10 - 60 % de toluidendiisocianato.

Bajo "poliisocianatos que llevan grupos ácido sulfónico" se han de entender naturalmente también las mezclas de equilibrio que se desarrollan, por reacción en forma conocida, de grupos ácido sulfónico con grupos isocianato, que comprenden es

pecialmente los productos de adición que tienen grupos de anhídrido mixto. Decisivo, dentro del margen de la presente invención, es solamente que los productos se comporten como ácidos isocianato-sulfónicos, es decir que realicen las típicas reacciones de isocianato, (reacción con aminas secundarias activas según Zerewitinoff o bien alcoholes, desarrollo de CO₂ bajo adición de agua) y se comporten también como ácido (pH 0 - 2 en agua, neutralizables con bases). Para la aplicación práctica es esencial y característica la buena auto-emulsionabilidad en medios acuosos alcalinos, por ejemplo, en solución al 1 - 10 % de lejía sódica o solución de silicato sódico. También los productos con grado de sulfonación bajo, por ejemplo aquellos que se han obtenido con un 0,1 - 2, y especialmente con un 1 - 2 % en peso, muestran, al agitar con lejía sódica al 1 %, un comportamiento de emulsionabilidad claramente superior al del producto sin sulfonizar.

La sulfonación se efectúa en forma conocida, así como también la neutralización a continuación.

La reacción de sulfonación se puede realizar por lo general sin el empleo simultáneo de disolvente.

Se puede agregar, a temperatura ambiente, hasta un 10% en peso de trióxido de azufre, referido al producto de partida líquido; para lograr mayores grados de sulfonación se trabaja convenientemente a temperatura más elevada, tal como por ejemplo, 50 - 200°C, preferentemente 50 - 150°C. En un grado de sulfonación alto deseado empleando más de un 20 % en peso de trióxido de azufre, se recomienda emplear simultáneamente disolventes inertes tales como por ejemplo, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, triclorofluorometano, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno.

Preferentemente se realiza la sulfonación por gasificación de la mezcla de reacción con trióxido de azufre a 20 - 120°C. Para ello se conduce, por ejemplo, una corriente de nitrógeno a través de oleum al 65 % y la mezcla de gas se conduce en o sobre la mezcla de reacción. La reacción con el trióxido de azufre se desarrolla prácticamente en forma instantánea. Al emplear oleum y ácido sulfúrico en la mayoría de los casos no se podrá evitar la formación de reducidas cantidades de úrea insolubles, además, se forman, debido a la prolongación de úrea, unos productos de viscosidad más alta. Por esta razón, entra en consideración la sulfonación con oleum o ácido sulfúrico por lo general solamente en cantidades hasta un 10 % de oleum y aproximadamente un 5 % de ácido sulfúrico, referido al producto de partida sin sulfonar.

La sulfonación con ácido clorosulfónico se desarrolla bajo formación de cloruro de ácido carbamídico. Con reducidos grados de sulfonación es conveniente volver a disociar térmicamente el cloruro de ácido carbamídico formado y extraer por soplado el hidrógeno clorado o evitar desde un principio, por sulfonación a temperatura más elevada y en corriente de nitrógeno, la formación de cloruro carbamídico.

También la sulfonación con ácido clorosulfónico se efectúa por lo general solo en cantidades hasta un 10 %.

La neutralización de los ácidos isocianato-sulfónicos primeramente formados va ligado frecuentemente con aumento de la viscosidad. En la neutralización con terc.-aminas se observa por el contrario frecuentemente primero una disminución de la viscosidad. Además, aumenta considerablemente la hidrofilia así como la reactividad de los productos. En muchos casos conduce esto a la disminución de la estabilidad al almacenamiento.

Por esta razón es conveniente efectuar la neutralización, si es necesario, poco antes de la utilización del producto. Además, ha demostrado ser conveniente realizar solo una neutralización parcial de, por ejemplo, un 5 - 40 %, referido al contenido teórico en grupos SO_3H (calculado del contenido en azufre). En la neutralización con aminas terciarias o álcalis fuertes se da preferencia a un grado de neutralización de un 5 - 20%. Solamente al agregar sales neutras o bases débiles con carácter de material de carga, como agente de neutralización, tal como carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de zinc, acetato cálcico, oxalato cálcico, óxido de magnesio, óxido de zinc, hidróxido de hierro, cemento, se puede emplear el agente de neutralización también en exceso sin impedimento alguno.

Al emplear agentes de neutralización inorgánicos se ha de considerar que el agua liberada durante la reacción de neutralización reacciona con los grupos isocianato, especialmente bajo formación de urea. En caso de que se haya de evitar la disminución del contenido en NCO provocado por esto, se recomienda el empleo de aminas terciarias, tales como por ejemplo trietilamina o piridina como agentes de neutralización.

El contenido en azufre de los productos de procedimiento de la presente invención se calculará siempre menor que la cantidad de trióxido de azufre empleada, ya que bajo la presencia de derivados de difenilmetano se pierde una parte del azufre por desarrollo de dióxido de sulfuro. El contenido en grupos ácidos sulfónico se puede calcular aproximativamente por el contenido en azufre de los productos de procedimiento de la presente invención. Especialmente al emplear cantidades mayores, por ejemplo, más de un 5 % de agentes de sulfonación, se ha de

partir sin embargo de que el contenido real en grupos ácido sulfónico se encuentra algo más bajo, lo que se debe bajo circunstancias a reacciones secundarias desconocidas entre los mencionados agentes de sulfonación y los grupos isocianato. Esta explicación está en concordancia con la observación de que durante el procedimiento de la presente invención el contenido NCO se mantiene invariable con grados de sulfonación bajos, aproximadamente hasta un 2 % de contenido en azufre en los productos del procedimiento, pero que disminuye con grados de sulfonación más altos.

El contenido en grupos ácido sulfónico en los productos del procedimiento de la presente invención se pueden determinar por titración potenciométrica, el contenido en grupos NCO en los productos de procedimiento por la determinación convencional de NCO con dibutilamina, debiéndose tener en consideración naturalmente el consumo de amino por el ácido sulfónico. La viscosidad de los productos del procedimiento depende en primer lugar de la viscosidad de la mezcla de poliisocianato líquido empleada como producto de partida, del grado de sulfonación y del grado de neutralización.

Al emplear mezclas de isocianato de viscosidad especialmente baja (viscosidad a 25°C unos 10 - 40 cP) permite el procedimiento de la presente invención la obtención de poliisocianatos sulfonados de baja viscosidad, con un grado de viscosidad de 10 - 99 cP a 25°C que contienen un 20 - 42 % en peso de grupos isocianatos y un 0,1 - 6 % en peso de grupos ácido sulfónico. Estos productos de procedimiento de viscosidad baja son de especial interés.

Con grados de sulfonación mayores aumenta la viscosidad de los productos del procedimiento, también al emplear mez-

clas de poliisocianato de baja viscosidad. Asi se obtienen, con un grado de sulfonación correspondiente a un empleo de un 15 % en peso de trióxido de azufre, con amplia independencia de la viscosidad de la mezcla de partida, productos de procedimiento de alta viscosidad. Con un grado de sulfonación correspondiente al empleo de aproximadamente un 40 % en peso de trióxido de azufre, referido al producto de partida a sulfonar, se forman productos resinosos que solidifican a temperatura ambiente. Es sin embargo de destacar que en ningún caso se obtienen productos de procedimiento cristalinos, por lo que también los mencionados productos resinosos, que solidifican a temperatura ambiente están más bien emparentados con los correspondientes productos de procedimiento líquidos, desde el punto de vista cristalográfico, que a los cuerpos sólidos verdaderos. Por esta razón se han de entender, dentro del margen de la presente invención, bajo "poliisocianatos, que contienen grupos ácido sulfónico, líquidos" también tales productos resinosos.

Los ácidos isocianatosulfónicos de la clase de los productos del procedimiento de la presente invención y sus sales eran hasta ahora desconocidos. En especial los productos de procedimiento de baja viscosidad son de gran interés para la obtención de materiales espumados con centros hidrófilos. Los productos de procedimiento de baja y también de mayor viscosidad son especialmente adecuados como reactantes para silicatos para la obtención de materiales sintéticos orgánico-inorgánicos según la patente alemana P 2 227 147.2. Los productos de procedimiento altamente sulfonados, de alta viscosidad, representan unos compuestos prácticamente totalmente atóxicos que también al disociar de los polímeros de ellos constituidos, dan de nuevo sustancias atóxicas.

Los ácidos isocianatosulfónicos resinosos-sólidos y sus sales se pueden pulveriar bien en la mayoría de los casos y son adecuados, por ejemplo, como agentes de humectación fisiológicamente impecables.

5 Ejemplo 1

5.000 g de una mezcla de isómeros de diisocianatodifenilmetano industrial, que a 25°C tenía una viscosidad de 22,6 cP y un contenido en NCO de un 30 %, se gasificó a temperatura ambiente con una corriente de trióxido de azufre/nitrógeno hasta que la determinación de azufre dió un contenido de un 1,24 % de S.

SO₃ empleado: 170 g (3,4 %).

El producto líquido se separó de reducidas cantidades de residuos sólidos y demostró ser estable durante varias semanas.

Viscosidad: 108 cP/25°C.

El producto de partida empleado para la sulfonación se había obtenido por fosgenación de una mezcla de isómeros de diaminodifenilmetano, que tenía la siguiente composición: 13,6 % de 2,2'-; 57,0 % de 2,4'; 22,6 % de 4,4'-isómeros.

20 Ejemplo 2

5.000 g de una mezcla de isómeros de diisocianatodifenilmetano industrial, que a 25°C tenía una viscosidad de 18,5 cP y un contenido en NCO de un 31 %, se gasificó a temperatura ambiente con una corriente de trióxido de azufre/nitrógeno hasta que la determinación de azufre dió un contenido de un 3,05 % de S.

SO₃ empleado: 436 g (8,7 %).

El producto líquido se separó de reducidas cantidades de residuos sólidos y demostró ser estable al almacenamiento du

rante varias semanas.

Viscosidad: 816 cP/25°C.

El producto de partida empleado para la sulfonación se había obtenido por feggenación de una mezcla de isómeros de
5 diaminodifenilmetano que tenía la siguiente composición:
7,0 % de 2,2'-; 53,6 % de 2,4'-; 35,0 % de 4,4'-isómeros.

Ejemplo 3

10 5.000 g de una mezcla de isómeros de diisocianatodife-
nilmetano industrial, que a 25°C tenía una viscosidad de 18,5 cP
y un contenido en NCO de un 31 % (composición véase ejemplo 2)
se gasificó a temperatura ambiente durante 20 horas con trióxido
de azufre subiendo la temperatura hasta 32°C.

En total se recogieron 722 g de trióxido de azufre
(correspondiente a un 14,5 %). La viscosidad subió lentamente;
15 al final se obtuvo un líquido viscoso a temperatura ambiente.
Viscosidad: 50.000 cP/25°C (contenido en azufre 5,25 %, corres-
pondiente a un 13,3 % de -SO₃H).

Este se diluye con 1.600 g de 1,2-dicloroetano y se
filtra a través de un tamiz fino. Residuo aprox. 4 g; conteni-
do en NCO 18,6 %.
20

Ejemplo 4

1.000 g del producto de reacción obtenido en el ejem-
plo 3 se diluyen con 554 g de 1,2-dicloroetano y a temperatura
ambiente se sigue sulfonando mediante gasificación con 71 g de
25 trióxido de azufre (corresponde en total a un 21,6 % de SO₃, re-
ferido al producto de partida sin sulfonar). Se obtiene una so-
lución aproximadamente al 50 %, altamente viscosa, del isociana-
to sulfonado que solidifica al reposar durante largo tiempo. El
producto es soluble en dimetilformamida. Contenido en azufre,
30 referido a los sólidos: 8 % (corresponde a un 20 % de SO₃H).

Ejemplo 5

Una mezcla de 500 g del producto de partida empleado para la sulfonación en el ejemplo 2, que se había almacenado durante 1 año a temperatura ambiente y que tenía una viscosidad de 23 cP y 100 g de toluilendiisocianato (proporción de isómeros 65 : 35) tenía una viscosidad de 16 cP. A la mezcla agitada se agregó, a las temperaturas indicadas, trióxido de azufre en una corriente de nitrógeno. Después de la absorción de la cantidad indicada de trióxido de azufre se determinó el contenido de azufre del producto y la viscosidad.

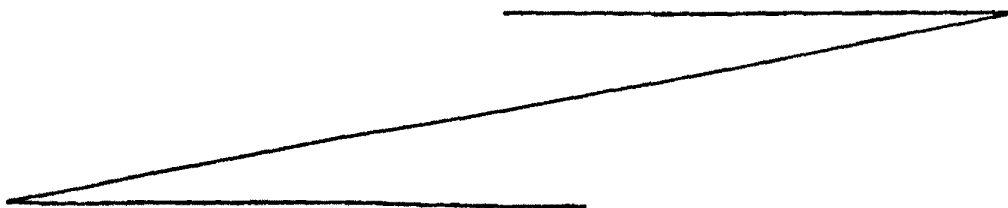
Cantidad recogida

SO ₃ [g]	0	13	27,5	51,5	90
[%]		2,2 %	4,6 %	8,6 %	15 %
Tiempo [horas]	0	3	7,5	11	
Temperatura [°C]	22	27	31	38	40
Contenido en azufre	0	0,8	1,6	2,9	5,3
Viscosidad [cP/25°C]	16	27	66	800	>50.000

El producto de sulfonación que contenía un 2,9 % de S se emulsiona limpiamente en agua. Al agregar lejía sódica se disuelve bajo desarrollo de CO₂.

Ejemplo 6

Análogo al ejemplo 5 se realizaron una serie de ensayos, pero en lugar de 100 g, con 200 g de toluilendiisocianato agregado



Cantidad recogida						
	SO ₃ [g]	0	34,5	61,5	95	134,5
	[%]		4,9 %	8,8 %	13,5 %	19,3%
5	Temperatura [°C]	28	33	34	30	108
	Contenido en azufre [%]	0	1,7	2,9	4,7	6,5
	Viscosidad [cP/25°C]	13	60	460	14.000	sólido

El producto que tiene un 6,5 % de azufre (correspondiente a un contenido teórico en grupos ácido sulfónico de un 16 %) es líquido a 110 °C, colable, y solidifica a temperatura ambiente. A 0°C se puede pulveriar en un mortero. Se obtiene un polvo de libre fluidez a temperatura ambiente.

Ejemplo 7

Análogo al ejemplo 5 se preparó una mezcla de 500 g de diisocianatodifenilmetano industrial con elevado contenido en 2,4'-isómeros (composición como en el ejemplo 2) y 500 g de toluilendiisocianato (65 : 35). La viscosidad de la mezcla ascendió a 10 cP.

En el transcurso de 3 horas se introdujeron a 23°C 34,5 g de trióxido de azufre (3,45 %), subiendo la temperatura a 31°C. Después de seguir agitando durante 2 horas se obtiene un producto de sulfonación con un contenido en azufre de un 1,45 % y una viscosidad de 16 cP. A continuación se introducen durante 2 horas otros 28 g de trióxido de azufre. Se obtiene un producto fluido que tiene un contenido en azufre de un 2,1 % y una viscosidad de 60 cP/25°C.

Durante todo el ensayo no se precipitaron dentro de la fase acuosa partes cristalinas, mientras que en la fase gaseosa, que contenía toluilendiisocianato, se formó un recubrimiento

sólido cristalino, insoluble, en la pared del matraz.

Ensayo comparativo

Sulfonando en forma análoga tolulendiisocianato puro (mezcla de isómeros 65 : 35), viscosidad 3,5 cP/25°C, se precipita, después de introducir trióxido de azufre, después de un breve periodo de tiempo, un producto cristalino insoluble que es idéntico al recubrimiento de la pared del matraz que se ha formado en el ensayo anterior. Según análisis y espectro infrarrojo se trata aquí de una mezcla de ácido mono- y disulfónico del dímero (uretídona) de 2,4-tolulendiisocianato.

Ejemplo 8

La mezcla de isocianato, empleada en el ejemplo 6 como producto de partida, se sulfona a 22°C bajo agitación najo lento goteado de 40 g de oleum al 65 % (corresponde a 37,4 g de SO₃ = 5,3 %).

Se precipitan así 17 g de productos cristalinos (2,3% de la cantidad total). El producto principal líquido contiene un 1,2 % de azufre.

Ejemplo 9

La influencia del contenido en 2,4'- ó bien 2,2'-diisocianatodifenilmetano sobre el producto de sulfonación se explica mediante la siguiente serie de ensayos.

La mezcla de isómeros conteniendo orto-isocianatos (componente A) empleada en el ejemplo 2 se mezcla con cantidades incrementadas de 4,4'-diaminodifenilmetano (componente B) de manera que la mezcla contuviese las cantidades indicadas de "parte orto" (2,4'-diisocianatodifenilmetano + 2,2'-diisocianatodifenilmetano). A continuación se condujeron en cada vez 40 g de la mezcla unos 2 g de trióxido de azufre gaseoso durante 15 minutos. Se comprobó la presencia de sedimentos cristalinos en los

productos. Se demuestra que con un contenido en parte orto superior a un 20 % se suprime la formación de sedimentos.

A : B	"Parte orto"	Temperatura durante la sulfonación	Sedimento
1 : 1	30 %	20 - 40°	-
1 : 1,5	25 %	20 - 50°	-
1 : 2	20 %	20 - 45°	muy poco
1 : 3	15 %	20 - 40°	mucho
1 : 4	10 %	20 - 40°	mucho

Ejemplo 10

100 g del producto obtenido en el ejemplo 7 se mezclan con 3,0 g (0,03 moles = aprox. 50 % del contenido en grupos de SO₃H calculado) de trietilamina. Viscosidad: 57 cP a 25°C. Al mezclar el producto con agua se forma una emulsión lechosa que tiene un pH de 2 y desarrolla vivamente dióxido de carbono.

El producto sin neutralizar del ejemplo 7 suministra con agua asimismo una emulsión algo más basta que tiene un pH de 1 y desarrolla con más lentitud dióxido de carbono.

Ejemplo 11

100 g del producto obtenido en el ejemplo 7 se agita con 2,8 g de óxido de calcio. Después de 24 horas asciende la viscosidad a 65 cP. La emulsión formada con agua tiene un pH de 2.

Ejemplo 12

100 g del producto obtenido en el ejemplo 7 se agita durante varias horas con 10 g de carbonato de calcio. Después de 25 horas asciende la viscosidad aproximadamente a 120 cP. El pH de la emulsión acuosa es de 3.

REIVINDICACIONES

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 415.489 presentada el 2 de junio de 1.973, sobre: Procedimiento para la obtención de poliisocianatos aromáticos líquidos, conteniendo grupos ácido sulfónico y/o sulfonato, en el que mezclas de varios componentes de poliisocianatos aromáticos, con un contenido en NCO de un 10-42 % en peso, se mezclan con trióxido de azufre, oleum, ácido sulfónico ó ácido clorosulfónico, a -20 a +200°C, se deja terminar de reaccionar y los productos de sulfonación de esta manera obtenidos se neutralizan total ó parcialmente con un compuesto básico, caracterizado porque a) como mezclas líquidas de varios componentes de poliisocianatos aromáticos se emplean aquellas que tienen, a 25°C, una viscosidad de 8 - 49 cP, que se componen como mínimo en un 40 % en peso de productos de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído y que contienen como mínimo un 20 % en peso de 2,6-diisocianatotolueno, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 2,2'-diisocianatodifenilmetano y b) el agente de sulfonación se emplea en una cantidad que es equivalente a un 0,1 - 40 % en peso de trióxido de azufre, referido a la mezcla del poliisocianato a sulfonar.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque como mezcla líquida de varios componentes de poliisocianatos aromáticos se emplea el producto previo industrial que se obtiene en la destilación de productos de fosgenación industriales de condensados de anilina/formaldehído y que contienen un 20 - 80 % en peso de 2,2'- y/o 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 415.489 presentada el 2 de junio de 1.973, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS AROMATICOS

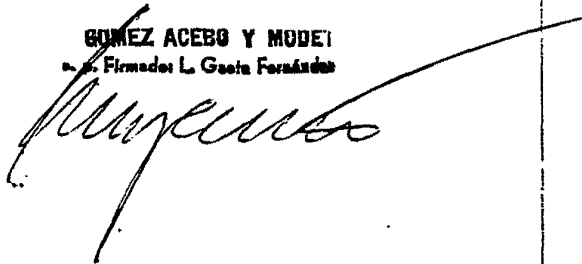
LIQUIDOS, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 1 OCT. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MOJER
S. S. Firmado: L. Goeta Fernández



5