

PATENTE DE INVENCIÓN

La A 15 412-Sp.

Inventor: C. O. G.

434277

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE POLIADICIÓN EN INTERFASE PARA LA OBTENCIÓN DE POLIURETANO O POLIUREA EN FORMA DE POLVO.

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

Ya se conoce la obtención de poliureas de alto peso molecular a partir de di- o poliisocianatos o los así llamados prepolímeros de isocianato y diaminas o poliaminas mediante poliadición de poliisocianato. También se ha realizado ensayos para obtener estas poliureas en forma de polvos finamente par-



5 ticulados. Todos los procedimientos para la obtención de tales polvos precisan, sin embargo, el uso de líquidos auxiliares. Por ejemplo, un prepolímero de isocianato se puede utilizar en disolventes orgánicos o la amina se puede usar en solución acuosa. El polvo se obtiene siempre primero en forma de dispersión o suspensión en un líquido y se ha de aislar y secar.

10 El cometido de la presente invención es señalar un procedimiento que suministra las poliuretán-poliureas directamente en forma de polvos finamente particulados, pudiendo las partículas de polvo contener incluidas también otras sustancias.

15 Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliuretán-poliureas en forma de polvo, cuyas partículas pueden constener encerradas otras sustancias, que se caracteriza porque un di- o poliisocianato o un NCO-prepolímero se transforma, en estado líquido, en pequeñas partículas, las partículas se ponen en contacto con di- o poliamina gaseosa hasta que por poliisocianato-poliadición se hayan transformados en un estado sólido y entonces se separan de la di- o poliamina gaseosa.

20 Las aminas se pueden emplear solas o diluidas en un gas inerte.

25 Así se puede seleccionar la concentración de las aminas (presión parcial) y de esta manera regular la velocidad de reacción entre amplios límites.

Poliisocianatos en el sentido de la presente invención son todos los di- y poliisocianatos conocidos, como ejemplos sean indicados:



los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arelifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecan
5 diisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, patente US 3401190.)
10 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros,
15 difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-poli-metilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y
20 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601 (patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007 (patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524,
30 los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como



se describen, por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos urea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 (patentes US 3.124.605 y 3.201.372), así como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polimeros según la patente US 3.455.883.

Los NCO- prepolímeros son productos de reacción de un exceso estequiométrico de los poliisocianatos arriba mencionados con compuestos que muestran como mínimo dos grupos OH, preferentemente en posición final, de peso molecular medio (aproximadamente 1.000 hasta 10.000). Estos productos contienen grupos NCO libres, preferentemente en posición final, y reaccionan como los poliisocianatos.

Compuestos OH (polioles) especialmente adecuados para la obtención de los NCO-prepolímeros tienen un peso molecular de 400 a 10.000, preferentemente 1.000 a 10.000 y contienen 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. Son especialmen-



5 te adecuados los poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas. Ejemplos de poliésteres adecuados son los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente tri-
10 valentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos
15 o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:

ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico,
20 ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo,
25 etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1:3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además,
30



dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglico, polietilen
glicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilen-
glicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar
proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También
5 pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por
ejemplo, Σ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por
ejemplo, ácido ω -hidroxiproico.

Ejemplos de los poliésteres adecuados que llevan por
regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo,
10 son aquellos que se obtienen, por ejemplo, por polimerización
de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico,
óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclo
rohadrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o
por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o con-
15 consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de
hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejem-
plo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), tri-
metilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amonia
co, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención
20 también entran en consideración los poliésteres de sucrosa,
tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones
alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da pre-
ferencia a aquellos poliésteres que muestran principalmente
(hasta un 90 % en peso referido a todos los grupos OH existen-
25 tes en el poliéster) grupos OH primarios. También se pueden
emplear los poliésteres modificados por polímeros de vinilo,
tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de esti-
reno, acrilnitrilo en presencia de poliésteres (patentes US
3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana
30 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.



De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tioglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehido, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los
5 CO-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, hexandiol y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales
10 adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.
15

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bién de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados
20 lineales.

También se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o urea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resi-
25 30



nas de fenol-formaldehido o también con resinas de úrea-formaldehido.

5 Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo en High Polymers, Vol. XVI. "polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1,962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

10 La obtención de los NCO prepolímeros a partir de polioles de isocianatos ya es conocido (véase R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Polyurethane, Carl-Hanser Verlag, München, 1.966, páginas 84 - 85).

15 Di- o poliaminas, en el sentido de la invención, son preferentemente las diaminas alifáticas, especialmente alquilendiamina con 2 - 8 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como etilendiamina o propilendiamina o polialquilempoliaminas, tales como dialquilentriaminas o trialquilentetraminas, 20 conteniendo los grupos alquileo preferentemente 2 - 8 átomos de carbono. Ejemplos son dietilentriamina, triilentetramina y, preferentemente, etilendiamina.

25 El procedimiento de la invención se describe a continuación con más detalle en base de una formula de ejecución preferente.

Un di- o poliisocianato o un NCO-prepolímero se calienta a una temperatura superior a su punto de fusión pero inferior a su punto de descomposición de manera que se presente como líquido. Este líquido se introduce, a través de un dis



positivo pulverizador adecuado, en forma de partículas peque
ñisimas en un reactor, preferentemente de forma tubular, que
está lleno con di- o poliamina gaseosa o una mezcla de gas
inerte-amina. La temperatura en el reactor deberá encontrar-
se por encima del punto de ebullición o bien del punto de
licuefacción de la amina (en caso de que adicionalmente se
alimente un gas soporte inerte) por encima del punto de fu-
sión del NCO del prepolímero, pero por debajo de su punto de
descomposición.

Las partículas líquidas de los compuestos que con-
tienen NCO se mantienen en contacto con la amina gaseosa has-
ta que se haya solidificado por poliadición y entonces se
extraen del reactor. Tienen entonces inmediatamente las pro-
piedades de un polvo fluido.

Una reacción especialmente rápida se obtiene si el
di- o poliisocianato o el NCO-prepolímero se introduce en el
reactor a una temperatura inferior al punto de licuefacción
de la mezcla de amina-gas inerte. Se condensa entonces la
amina sobre las partículas pulverizadas. La condensación ter-
mina cuando la superficie de las partículas pulverizadas se
ha calentado al punto de licuefacción.

La condensación de la amina se puede regular adi-
cionalmente mediante disposición en el reactor de zonas de
distintas temperaturas. Por ejemplo, en el lugar de entrada
de las partículas de isocianato o bien de NCO-prepolímero se
puede prever una temperatura poco por encima del punto de li-
cuefacción, en el reactor mismo una temperatura mas alta y
cerca de la salida del reactor de nuevo una temperatura poco
por encima del punto de licuefacción. Se condensa entonces
primero la amina sobre las partículas, la parte sin reaccionar



se vuelve a evaporar, las partículas se enfrían entonces algo, pero no se puede aglutinar.

5 Como el punto de ebullición y el punto de licuefacción de la amina dependen de la presión, se pueden influenciar la condensación de la amina también a través de la presión en el reactor. Ha demostrado ser ventajosa una ligera de presión, aproximadamente 720 - 750 Torr, pero también se puede preveer sobrepresión o una presión aún más reducida.

10 Un dispositivo de trabajo continuo para la realización del procedimiento se muestra en la figura 1. Este se componen de un reactor tubular (4) en cuyo extremo superior se ha dispuesto una tobera pulverizadora (3) que, a su vez, está conectada a través de una bomba (2) con el depósito de almacenamiento (1) y tiene una tubería de alimentación de gas
15 (17). El gas llega, a través de un rotámetro (14) y calentador de gas (15), a la tobera. Para observar el proceso de pulverización se ha dispuesto en la cabeza del reactor una mirilla (16). En la parte inferior del reactor se ha previsto un primer apéndice lateral (21) que, a través del evaporador (11)
20 y la bomba (12), está conectado con otro recipiente de almacenamiento (13), y además se ha previsto un segundo apéndice (20) lateral que está en conexión con un calentador (7) y en el que, a través de una tubería (19), se puede introducir un gas. Un tercer apéndice lateral (18) está conectado en la parte
25 superior del reactor a través de una soplante (9), un ciclón (8), un refrigerador (6) y un lavadero (5). El reactor está dotado, además, en la parte inferior de un dispositivo de extracción (10).

30 Para la realización del procedimiento se presenta en el recipiente de almacenamiento (1) un NCO-prepolímero o



un di o poliisocianato y se calienta a una temperatura en la que esté líquido. Este producto se impulsa a través de la bomba (2) al dispositivo pulverizador (3) donde simultáneamente, a través de la tubería (17), se sopla un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno. Se forma entonces en el reactor (4) una niebla de NCO-prepolímero o di- o poliisocianato. Al mismo tiempo se introduce desde el recipiente del almacenamiento (3), a través de la bomba (12), una di- o poliamina en el evaporador (11), allí se transforman en forma gaseosa y se conduce asimismo al reactor. La niebla del isocianato o del NCO-prepolímero llevada en contra corriente con este vapor de la amina reacciona, bajo poliisocianato-poliadición, al poliuretano/poliurea, una pequeña parte de la poliúrea así formada se extrae a través de la soplante (9) y el ciclón (8) fuera del reactor y la corriente de gas separada se elabora en el refrigerador (6) y lavador (5). La cantidad principal del polvo de poliurea se extrae del fondeo del reactor. A través de la tubería (19) y el dispositivo de calefacción (7) se puede introducir en el reactor un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno precalentado. Mediante esta corriente de nitrógeno caliente se pone el reactor, antes de comenzar la reacción, a la temperatura de reacción y una vez terminada la alimentación de isocianato o bien NCO-prepolímero y amina se evacúa.

La poliadición, por ejemplo, a la poliuretan-poliurea se efectúa también mientras el isocianato atomizado y el prepolímero de isocianato están suspendido en el aire. La temperatura de trabajo del reactor depende de los productos de partida empleados y se encontrará preferentemente por encima del punto de ebullición de la amina empleada o bien del punto de licuefacción de la mezcla de amina-gas. Se trabaja con es



pecial ventaja a temperaturas de reacción de 50 - 150°C; el prepolímero de NCO tiene, a la entrada en el reactor, una temperatura de preferentemente 20 - 120°C, el gas de etileno-diamina una temperatura de entrada de 120 - 140°C.

5 La amina se emplea por lo general en exceso. Los tiempos de permanencia necesarios (tiempo de vuelo) de las partículas de prepolímero de NCO pueden ascender desde fracciones de segundo a pocos minutos. El tiempo de residencia necesario se determina por la temperatura de reacción, el tamaño de las partículas y la cantidad relativa de amina. Se puede acotar si la amina se deja condensar sobre las partículas. La temperatura de NCO - prepolímero deberá encontrarse en valores más bajos. El tiempo de residencia depende, además, de la clase de isocianato o bien de NCO-prepolímero y de la clase del producto deseado. Se deberá determinar experimentalmente para cada caso. En general vale: contra más pequeñas sean las partículas de isocianato ó bien de NCO-prepolímero más reactivo será el isocianato o bien el NCO-prepolímero y la amina, contra mayor sea la cantidad de amina relativa y mayor sea la temperatura más corto será el tiempo de residencia necesario.

10

15

20

La reacción se puede desarrollar también de manera que se logre una poliadición de poliisocianato total. Se obtienen entonces partículas pulverulentas compactas de poliuretano-poliurea. También es posible interrumpir la reacción cuando las partículas hayan formado solo un revestimiento exterior sólido de poliuretano-poliurea. Si las partículas se extraen entonces inmediatamente del reactor contendrán en el interior isocianato aún sin reaccionar o bien compuestos conteniendo isocianatos, representando por lo tanto, cápsulas pequeñas con un revestimiento de poliuretano-poliurea y un núcleo

25

30



de isocianato o prepolímero de NCO, es decir, una forma sólida estable al almacenamiento y fluida de estos productos.

5 Tales cápsulas con contenido líquido se forman siempre cuando el tiempo de residencia en el reactor sea demasiado breve en relación con el diámetro de las partículas. La reacción en el interior está inhibida por la resistencia de fusión del revestimiento de poliuretano-urea que ya se ha formado.

10 Si en lugar de una poliúrea totalmente reaccionada se desea un poliuretano en el interior de las distintas partículas, entonces se pueden mezclar los prepolímeros, que contienen NCO, o bien los isocianatos, con un agente prolongador de reacción más lenta, por ejemplo, 1,4-butilenglicol y pulverizar esta mezcla en la atmósfera que contiene amina.

15 Como la reacción de amina en la superficie de las distintas partículas se desarrolla prácticamente en forma espontánea se forma un revestimiento de poliurea y poliuretano en el núcleo.

20 Asimismo es posible agregar al isocianato, o bien al prepolímero de NCO, otras sustancias arbitrarias que no participen en la poliisocianato-poli-adición. Estas sustancias se encapsulan entonces en las partículas de poliuretano-poliúrea o bien se encaman en una matriz de poliuretano o poliurea poliuretano. Convenientemente se disuelve o dispersa este material en el isocianato o prepolímero de NCO antes de comenzar la reacción y de la mezcla así obtenida se preparan las pequeñas partículas que se exponen a la amina gaseosa. En principio son adecuados para su encapsulación todos
25 los productos sólidos y líquidos que sean inertes con respecto a la reacción. Ejemplos de estos son: sales hidrosolubles,
30



tales como fosfatos, nitratos, cloruros, etc., así, por ejemplo, cualquier componente soluble o insoluble en agua de un fertilizante mineral o éster de ácido fosfórico, por ejemplo, insecticidas y pesticidas, aceites etéricos, vegetales y sintéticos, y disolventes orgánicos.

La cantidad de la sustancia a encapsular deberá ser por lo general de un 1 a 95 %, referido al isocianato o prepolímero de isocianato. La mezcla debe tener, sin embargo, una consistencia adecuada para su transporte y ser atomizable.

El tamaño de las partículas de poliuretano-úrea obtenida está previamente dada por el grado de sustitución del isocianato o bien prepolímero de isocianato. Puede variar desde 0,1 hasta 1.000 μ , preferentemente 10 - 100 μ .

Ejemplo 1

18 Kg por hora de un prepolímero de isocianato, que contiene un 20 % de grupos isocianato libres y que ha sido obtenido por reacción de 339 partes en peso de un poliéter trifuncional de glicerol, óxido propilénico y óxido etilénico, con un peso molecular de 6.000 y un número hidroxilo de 28, con 461 partes en peso de hexameten-1,6-diisocianato, se inyectan en forma continua, a 100 - 105°C, durante un período de 5 horas a una temperatura de 10°C en un reactor calentado según la figura 1 (diámetro 600 mm, altura 3 m) a través de una tobera de dos materiales.

El prepolímero de isocianato se bombea desde un depósito de almacenamiento, mediante una bomba dosificadora de engranaje, y se mezcla con 8,6 m³N/h de nitrógeno a 20°C, a través de una tobera de dos materiales. Por la parte inferior del reactor se introducen 2,3 kg/h de etilendiamina desde la caldera de almacenamiento a través de una bomba de émb



lo dosificadora y un evaporador. Al salir el evaporador tiene el gas de diamina de etileno una temperatura de 130°C. En la cabeza del reactor existe una temperatura de 58°C, en el cuerpo del reactor de 110°C y en el pié del reactor 80°C. La presión en el reactor es de 749 Torr.

5

En la cabeza del reactor se condensa la etilendiamina a partículas de polímero frías por lo que la reacción ya se desarrolla allí. El intervalo de temperatura entre la temperatura en la cabeza del reactor y el punto de licuefacción es de 1°C. En el ulterior tiempo de residencia en el cuerpo reactor se calientan las partículas pulverizadas, o bien su superficie, por encima del punto de licuefacción y la amina aún adherida se separa por destilación.

10

Por el pié del reactor se extrae un polvo fino, esférico, fluido. Las partículas contienen, en el interior, prepolímero aún sin reaccionar. El contenido de grupos isocianato libres en la totalidad de las cápsulas es de un 12 % en peso, es decir, un 40 % de los grupos isocianato existentes han reaccionado con la amina. Los grupos isocianato libre se mantienen durante un período de almacenamiento de varias semanas.

15

20

La mezcla de gas pasa a través de una soplante y un ciclón hacia el refrigerador donde se condensa la restante etilendiamina y llega, finalmente, a través del lavadero hacia el exterior.

25

Ejemplos 2 - 7

Los ensayos se realizan según las instrucciones en el ejemplo 1. La tabla 1 indica las condiciones de reacción y los resultados



Tabla 1

Ejemplo	2	3
Conversión/NCO-Prepolimero (kg/h)	18	18
Temperatura/NCO-Prapolimero (°C)	30-35	50-60
Conversión/Nitrógeno (Nm ³ /h)	8,6	8,6
Temperatura/Nitrógeno (°C)	20	20
Conversión/Etilendiamina (kg/h)	2,3	2,3
Temperatura/Etilendiamina (°C)	138	138
Temperatura/Cabeza del reactor (°C)	58	58
Temperatura/cuerpo del reactor (°C)	110	110
Temperatura/Pié del reactor (°C)	82	82
Presión del reactor (Torr)	749	749
Contenido de NCO en las capsulas (%)	7,5	5,8
Grupos NCO reaccionados (%)	62,5	71
Separación de la temperatura de la cabeza del reactor del punto de licuefacción (°C)	+ 1	+ 1
Observaciones	Pólvo fino esférico	Polvo fino esférico



Tabla 1

Ejemplo 4	5	6	7
18	18	18	18
10	50-60	56	20
9,45	8,65	8,65	7,45
92	240	248	20
2,3	2,3	2,3	3
138	138	138	138
55	74	86	58
102	121	126	110
80	80	83	80
740	740	753	749
16,8	-	-	11
16,0	-	-	45
+ 0,5	+ 14	+ 29	-6
Particulas fibrosas	Ninguna reacción	Ninguna reacción	Particulas fibrosas bastas



Ejemplo 8

5 En los ejemplos 5 y 6 se han seleccionado las condiciones (intervalo desde el punto de licuefacción) de manera que no sea posible ninguna condensación de la amina. No se presenta ninguna reacción. Los ensayos se repitieron, por lo demás, bajo idénticas condiciones pero en un reactor de 20 metros de altura.

10 Conversión prepolímero 12 kg/h a 70°C.
Conversión nitrógeno 10 m³N/h de 80°C.
Conversión etiléndiamina 1,7 kg/h de 138°C.
Temperatura en la parte principal del reactor: 100°C
Presión del reactor 760 Torr

La conversión se efectúa mientras las partículas atomizadas están en la fase aérea.

15 Del reactor se extrae, en forma continua, un polvo muy fino, esférico, fluído. Las partículas contienen en el interior prepolímero aún sin reaccionar, su contenido en grupos disocianato libre es de un 10 %, es decir, un 50 % de los grupos isocianato han sido reaccionados.

20 Ejemplo 9

Según el ejemplo 1 y la figura 1 se inyectan en el reactor, en forma continua, 18 kg/h de hexameten-1,6-diisocianato con un contenido en grupos isocianato libres de un 44 %. Otros parámetros son:

25 Temperatura del hexametil-1,6-diisocianato 10°C
Conversión etiléndiamina 2,3 Kg/h
Temperatura de alimentación de la etilendiamina 138°C
Conversión nitrógeno 8,65 m³N/h
30 Temperatura del nitrógeno 10°C



Temperatura en la cabeza del reactor	66°C
Temperatura en el cuerpo del reactor	116°C
Temperatura en el pié del reactor	58°C
Presión en el reactor	740 Torr

5 La prolongación de cadena se realizó ya en la cabeza del reactor por condensación de etilendiamina sobre las partículas frías de isocianato. El intervalo de temperatura en la cabeza del reactor desde el punto de liciefacción es de 10°C.

10 Del reactor se extrae por el pié un polvo fino, esférico, de mala fluidez. En el interior de las partículas se encuentra aún isocianato líquido, ascendiendo los grupos NCO libres, referido a la totalidad de la cápsula, a un 22,8 %, es decir que un 48,2 % de los grupos NCO existentes han sido reaccionados con amina.

15

Ejemplo 10

Análogo al ejemplo 9 se pulverizan 18 kg/h de difenilmetan-4,4'-diisocianato con un 32% de grupos isocianato libres:

20	Temperatura de pulverización del difenilmetan-4,4'-diisocianato	60°C
	Conversión etilendiamina	2,3 kg/h
	Temperatura de alimentación de la etilendiamina	138°C
	Conversión de nitrógeno	10,25 m ³ N/h
25	Temperatura de alimentación del nitrógeno	195°C
	Temperatura en la cabeza del reactor	65°C
	Temperatura del cuerpo del reactor	100°C
	Temperatura en el pié del reactor	52°C
	Presión en el reactor	744 Torr

30 La prolongación de la cadena se desarrolla con las



partículas pulverizadas suspendidas en el aire mediante reacción en fases gaseosas.

5 Del reactor se extrae por el pié un polvo esférico, fino, que contiene isocianato sin reaccionar en el interior de las partículas. El contenido en grupos NCO libres es de un 16 %, esto es que un 50 % de los grupos isocianato han sido prolongados en su cadena.

Ejemplo 11

10 Igual disposición del experimento, prepolímero y condiciones de ensayo como en el ejemplo 1.

15 En la caldera de almacenamiento del prepolímero se prepara una mezcla de 50 partes de prepolímero con 50 partes de un polvo de abono. Se obtiene un producto fluido con un 50 % de concentración en la cobertura exterior. Las cápsulas, en este ejemplo con contenido sólido, corresponden en tamaño y forma aproximadamente a las del abono empleado y tienen una liberación retardada.

Ejemplo 12

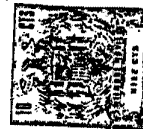
20 Iguales condiciones como en el ejemplo 1. La caldera de almacenamiento se prepara con una mezcla de 50 partes de Dipterex y 50 partes de prepolímero. Las microcápsulas obtenidas son fluidas.

Ejemplo 13

25 Iguales condiciones de experimento como en el ejemplo 11. En la caldera de almacenamiento se prepara una mezcla de 50 partes de hidroxiclورو de aluminio y 50 partes de prepolímero. Las microcápsulas obtenidas son fluidas.

Ejemplo 14

30 Iguales condiciones de experimento como en el ejemplo 11, en la caldera de almacenamiento se prepara sin embar-



go una mezcla de 30 partes en peso de diclorofenilfosfato y 70 partes en peso de prepolímero. Las microcápsulas de libre fluidez tienen en su interior el diclorofenilfosfato.

N O T A

5 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
10 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 04 538.3 de 31 de enero de 1974, 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 DE POLIADICION EN INTERFASE PARA LA OBTENCION DE POLIURETANO O POLIUREA EN FORMA DE POLVO; caracterizándose por lo siguiente:

20 1.- Procedimiento de poliadicción en interfase para la obtención de poliuretano o poliurea en forma de polvo, cuyas partículas pueden contener encerradas otras sustancias, caracterizado porque un isocianato, poliisocianato, o un NCO-prepolímero, se transforma en estado líquido en partículas pequeñas, las partículas se ponen en contacto con una di-
25 o poliamina gaseosa hasta que por poliisocianato-poliadicción se hayan transformado en estado sólido, y entonces se separan de la di- o poliamina gaseosa.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente reactivo se suministra desde la fase gaseosa.

Re



3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un componente reactivo se condensa desde la fase gaseosa.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto con la di- o poliamina gaseosa se interrumpe tan pronto como las partículas de isocianato o prepolímero de isocianato hayan formado un revestimiento sólido.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a los poliisocianatos o bien prepolímeros de isocianato se les agrega una sustancia inerte sólida o líquida.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al poliisocianato o bien prepolímero de isocianato, antes de la pulverización, se les agregan prolongadores de cadena de reacción lenta y solo se ponen en contacto con tanta di- o poliamina gaseosa de manera que se forma un revestimiento sólido.

20 7.- Procedimiento de poliadición en interfase para la obtención de poliuretano o poliurea en forma de polvo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 MAYO 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBS Y MOGEL
p. p. Firmador L. Gomez Fernández

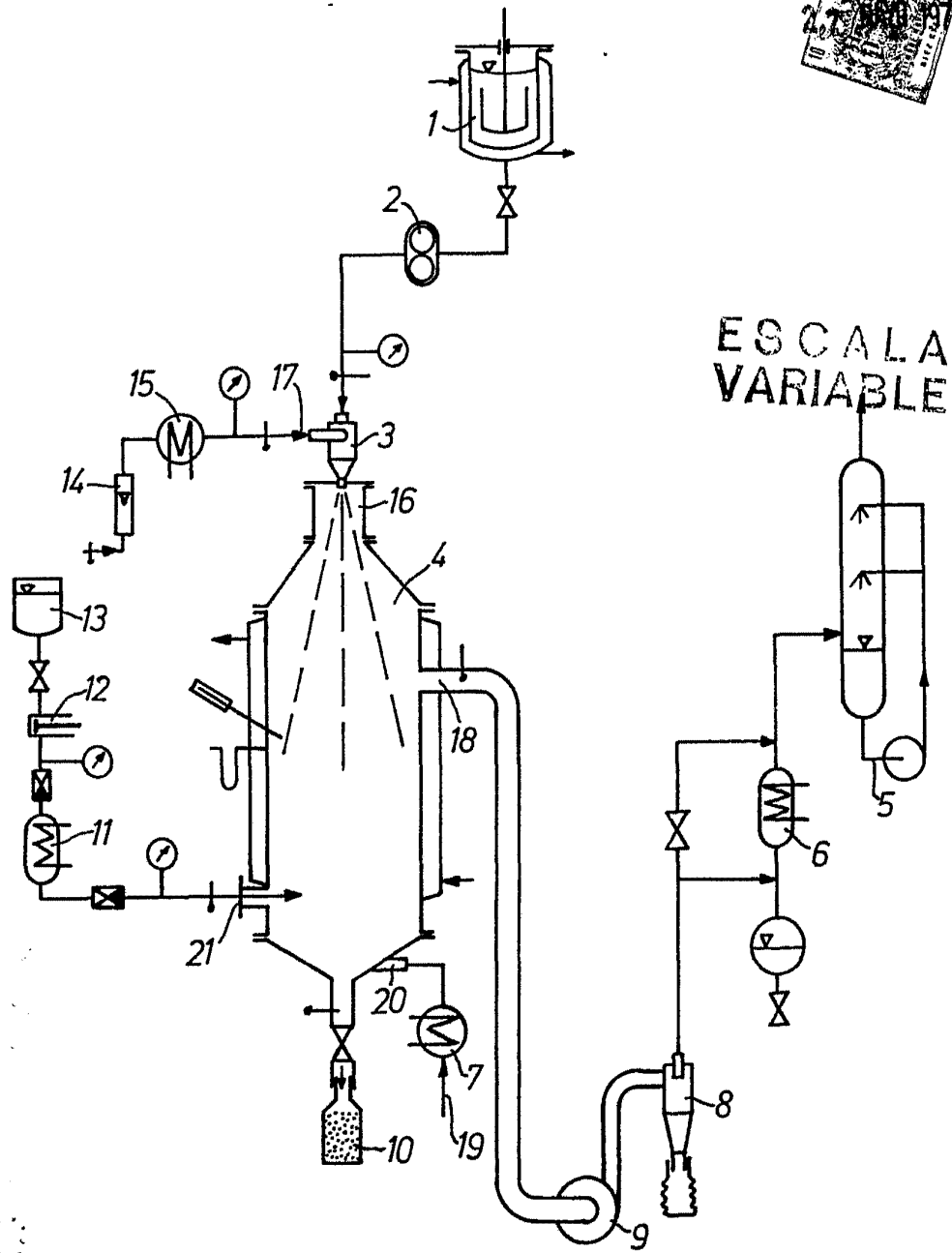


FIG. 1

27 MAYO 1975

Madrid
I. GOMEZ ACEBS Y CORDERO
p. p. Firmador: L. Gaita Fernández