

070
C086 18/76

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A. 15. 377-Spa-I.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de poliisocianatos
aromáticos líquidos.

=====

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

=====

Los diisocianatos conteniendo grupos carboxilo-
ya son conocidos (patente US 3.412.054). Así se puede
obtener, por ejemplo, de ácido dimetilolpropiónico (1
mol) y toluilendiisocianato (2 moles) en disolventes al-
tamente polares, tales como acetato de etilenglicol-mo-

noetiléter, una solución al 50 % de un producto de adición que contiene tanto grupos isocianatos como también grupos carboxilo.

5 Aquí, la reacción está limitada a ácido dimetilolpropiónico o bien ácido dimetilolbutírico, ya que solo en este caso no se presenta una reacción entre los grupos $-COOH-$ y NCO. Además se ha de emplear forzosamente una cantidad grande de un disolvente altamente polar, ya que en caso contrario se obtienen resinas cristalizantes que son extraordinariamente
10 difíciles de elaborar ulteriormente. Para muchas reacciones ulteriores, además, el disolvente se ha de eliminar mediante un ulterior proceso de trabajo, ya que molesta en las reacciones siguientes.

15 Para la obtención de materiales espumados de poliuretano, por ejemplo, estos ácidos isocianato-carboxílicos no se pueden emplear por las razones mencionadas. Así, para la obtención directa de ionómeros de poliuretanos sólidos se habían de emplear otros procedimientos, por ejemplo, la introducción de funciones nitrógeno terciarias a través de polioles correspondientemente constituidos y ulterior alquilación
20 a una sal amónica cuaternaria. Asimismo es conocido (publicación alemana DOS 1.770.068 y patente US 3.479.310) modificar los productos de reacción de mayor peso molecular de polioles de poliéter o poliéster y poliisocianatos, así llamados prepolímeros, que por lo general tienen un contenido en
25 isocianato entre un 2 y 6 %, con grupos carboxilo o bien carboxilato. Estos productos son, por lo general, altamente viscosos y solamente se pueden elaborar según los métodos usuales para finalidades especiales. Sus posibilidades de empleo
30 están sin embargo limitadas por la viscosidad, por lo general

demasiado alta y, ante todo, por el reducido contenido en NCO. Por ejemplo, no se pueden emplear para la obtención de materiales espumados de poliuretano. Además, tampoco son estables al almacenamiento, sino que durante el almacenamiento siguen reticulando a productos de alto peso molecular y reticulados.

Los ácidos poliisocianato-carboxílicos líquidos con un elevado contenido en NCO, tal y como son necesarios para la obtención de materiales espumados, eran hasta ahora desconocidos.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden obtener ácidos poliisocianato-carboxílicos o bien carboxilatos líquidos, aromáticos, si mezclas líquidas de varios componentes de poliisocianatos aromáticos, que tienen un contenido en NCO de un 10 - 42 % y una viscosidad a 25°C de 8 - 10.000 cP, se modifican con determinados ácidos carboxílicos o bien carboxilatos que aún llevan grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato. Mediante el procedimiento de la presente invención se obtienen, por primera vez, poliisocianatos aromáticos, líquidos, libres de sedimentos, estables al almacenamiento que contienen grupos carboxilo y/o carboxilato y al mismo tiempo tienen un elevado contenido de isocianato, de, por ejemplo, un 10 - 40, preferentemente un 18 - 35% en peso.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de poliisocianatos aromáticos líquidos que llevan grupos carboxilo y/o carboxilato, que se caracteriza porque mezclas líquidas de varios componentes de poliisocianatos aromáticos, que muestran un contenido en NCO de un 10 - 42 % en peso y una viscosidad de 8 - 10.000 cP a 25°C, a) se

hacen reaccionar con compuestos que lleven grupos carboxilato y átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, ó b) con ácidos hidroxicarboxílicos o bien mercaptocarboxílicos, donde b a) simultaneamente o a continuación de la reacción de adición de isocianato se realiza una transformación, como mínimo parcial, de los grupos carboxilo a los correspondientes grupos carboxilato mediante neutralización con una base, donde, b b) se emplean ácidos hidroxicarboxílicos, o bien ácidos mercaptocarboxílicos, cuyos grupos carboxilo, en comparación con los grupos hidroxí o bien mercapto, tengan una capacidad de reacción considerablemente disminuida con relación a los grupos isocianato, y donde las proporciones cuantitativas entre los participantes en la reacción se seleccionan de manera que los productos del procedimiento tengan un contenido en NCO de un 10 - 40 % en peso y un contenido en grupos carboxilo o bien carboxilato de 0,1 - 10 % en peso.

Objeto de la presente invención son, además, los poliisocianatos que llevan grupos carboxilo y/o carboxilato obtenibles según este procedimiento.

Mezclas de varios componentes de poliisocianato aromáticos líquidos, adecuados para el procedimiento de la presente invención son especialmente aquellos con un contenido en NCO de un 10 - 42, preferentemente 18 - 35 % en peso y una viscosidad de 8 - 10.000, preferentemente 50 - 5.000 cP a 25°C.

Mezclas de poliisocianato aromáticas, líquidas, a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención son los productos de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, que tienen un contenido en diisocianatos de 2 núcleos de un 20 - 80 % en peso, triisocianatos de 3 nú-

5 cleos de un 8 - 40 % en peso, tetraisocianatos de 4 núcleos de un 3 - 20 % en peso y poliisocianatos de núcleos más elevados de un 2 - 40 % en peso. Tales mezclas de poliisocianato tienen, por lo general, una viscosidad superior a 50 cP a 25°C. Especialmente adecuados son aquellos productos de fosgenación que tienen una viscosidad de 100 cP - 2.000 cP a 25°C. Además, como producto de partida es especialmente adecuada una mezcla de varios componentes, líquida, de poliisocianatos aromáticos, que contiene un producto de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído con un contenido en diisocianatos de 2 núcleos de un 30 - 100 %, de los cuales como mínimo un 10 % son 2,2'- y/o 2,4'-isómeros, un 0 - 20 % de triisocianato de 3 núcleos y un 0 - 4 % de poliisocianatos de 4 y más núcleos.

10
15 Además, son especialmente adecuadas las mezclas de un 40 - 90 % de un producto de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído que tiene un contenido en 2 núcleos de un 70 - 100 % (especialmente 81 - 95 %) y un 10 - 60 % de toluilendiisocianato. Asimismo es excelentemente adecuado el
20 producto industrial previo que se obtienen en la destilación de productos de fosgenación industriales de la condensación de anilina/formaldehído y que se componen en un 20 - 80 % de 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano. Estos productos tienen una viscosidad, a 25°C, especialmente baja de aproximadamente 8 - 50 cP. Debido al contenido en isocianato con grupos isocianato en la posición orto, tales mezclas se pueden
25 modificar, a pesar de la baja viscosidad, libres de sedimentos, con grupos carboxilo.

30 Para el procedimiento de la presente invención son, además, excelentemente adecuados los residuos industriales de

la destilación, tal y como se obtienen en la destilación de mezclas industriales de tolulendiisocianato y que tienen un contenido en isómeros libres de tolulendiisocianato inferior a un 50 % en peso. Tales residuos de destilación se obtienen, por ejemplo, según el procedimiento de la solicitud de patente alemana P 20 35 731. También son especialmente adecuados los residuos de destilación descritos en la solicitud de patente alemana P 21 23 183.4, así como sus soluciones en productos de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, asimismo descritos en la solicitud de patente alemana mencionada en último lugar.

Para el procedimiento de la presente invención son asimismo adecuados los productos de fosgenación de condensados de anilina y aldehídos o cetonas, tales como acetaldehído, propionaldehído, butiroaldehído, acetona, metiletilcetona, etc. Además son adecuados los productos de fosgenación de condensados de anilinas sustituidas por alquilo en el núcleo, especialmente toluidinas con aldehídos o cetonas, tales como por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, butiroaldehído, acetona, metiletilcetona, etc.

Para el procedimiento de la presente invención son asimismo adecuados los productos de reacción de las mezclas de poliisocianato aromáticas mencionadas con 0,2 - 25 moles % de polioles, siempre y cuando la viscosidad de los productos de reacción, así obtenidos, no sobrepasen 10.000 cP a 25 °C y el contenido en NCO de los productos de reacción ascienda como mínimo a un 10 % en peso.

Polioles adecuados para la modificación de los productos de partida son especialmente los poliéter- y/o poliéster-polioles conocidos en la química de los poliuretanos, con un

márgen de peso molecular de 200 - 6.000, preferentemente 300-4.000, así como los polioles de bajo peso molecular con el márgen de peso molecular de 62 - 200. Ejemplos de tales polioles de bajo peso molecular son etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, 1,3,6-hexantriol, etc.

Otros productos de partida, adecuados para el procedimiento de la presente invención, son los productos de reacción de los poliisocianatos conocidos en la química de los poliuretanos, tales como, por ejemplo, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, etc. con 1 - 25 moles - % de los polioles arriba mencionados, valiendo con respecto al contenido NCO y la viscosidad de los productos de reacción las mismas limitaciones. En todos los casos representan estos materiales de partida para el procedimiento de la presente invención unas mezclas que contienen como mínimo 2 - 3 componentes principales.

Al emplear productos de fosgenación de anilina/formaldehído con un contenido especialmente reducido de isocianatos de 2 núcleos y por lo tanto de una viscosidad desfavorablemente alta, por ejemplo, superior a 5.000 cP, pudiera ser conveniente agregar, antes o después de la modificación con grupos carboxilo, un 1 - 30 % en peso de toluilendisocianato o 2,4'-difenilmetandisocianato en forma pura o en forma bruta industrial, con objeto de reducir la viscosidad.

Acidos mono- y/o di- y/o polihidroxicarboxílicos o bien ácidos mercaptocarboxílicos, adecuados según la presente invención, son especialmente

1. Los ácidos monohidroxicarboxílicos o bien ácidos monomercaptocarboxílicos, alifáticos o cicloalifáticos, tales como el ácido α -hidroxibutírico, los ácidos hidroxipentánicos,

ácido láctico, ácido ricinólico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tioglicólico, ácido α -mercaptopropiónico;

5 2. Los ácidos dihidroxicarboxílicos o bien mercapto-carboxílicos, alifáticos o cicloalifáticos, tales como por ejemplo, el ácido glicerínico, ácido trimetilolacético, ácido tartárico, ácido 1,1-dimetilolpropiónico, ácido 1,1-dimetilolbutírico, ácido dihidroximaleico, ácido dihidroxifumárico o ácido 1,2-bis-mercaptoglicerínico;

10 3. Los ácidos polihidroxipolicarboxílicos alifáticos, tales como por ejemplo, ácido mucósico, ácido sucrósico o ácidos tartáricos;

15 4. Los productos de reacción, que llevan grupos hidroxilo, éster y carboxilo, de los alcan- o bien cicloalcanpolioles del margen de peso molecular 62 - 1.000 con cantidades en defecto de anhídridos de ácido carboxílico intramoleculares. En relación con esto significa "cantidades en defecto" que los reactantes, en la obtención de los productos de reacción, se emplean en tales cantidades de manera que por mol de poliol n-valente se empleen como valente n menos 0,7 equivalentes de grupos de anhídrido de ácido carboxílico, como mínimo sin embargo 0,5, preferentemente como mínimo 0,7 equivalentes en grupos anhídrido de ácido carboxílico. Los productos de reacción que llevan grupos hidroxilo, éster y carboxilo se forman de los componentes de partida, por ejemplo, mediante simple calentamiento a 70 - 120°C durante 30 - 120 minutos. Así se obtiene, por ejemplo, en el caso más sencillo, de etilenglicol y anhídrido de ácido succínico, en proporción molar 1 : 1, el éster del ácido β -hidroxietilsuccínico. De 1 mol de pentaeritrita y 3 moles de anhídrido de ácido ftálico se formaría, en forma correspondiente, un producto de reacción

20

25

30

que en el medio estadístico tendría un grupo hidroxilo, 3 grupos éster y 3 grupos carboxilo, y que asimismo se puede emplear en el procedimiento de la presente invención.

5 Polioles adecuados para la obtención de los productos de reacción son aquellos con una valencia n de 2 - 12, preferentemente 2 - 4. En lugar de los polioles se pueden emplear, naturalmente, también los correspondientes mercaptanos o bien mercaptoalcoholes, si bien se da preferencia a los correspondientes polioles libres de grupos mercapto,

10 Ejemplos de polioles o bien mercaptanos adecuados son: etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, hexandioles, octandioles, decandioles, undecandioles, ciclohexandimetanol, resorcina, pirocatequina, hidroquinona, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilohexano, pentaeritrita, glucosa, azúcar de caña, dietilenglicol, trietilenglicol, etc. También son adecuados los mercaptoalcoholes, tales como mercaptoetanol, tioglicerina, monotio-1,1,1-trimetilolpropano, monotio-1,1,1-trimetiloetano, etc.

20 Anhídridos de ácidos carboxílicos adecuados son los anhídridos de ácido carboxílico intramoleculares arbitrarios, tales como por ejemplo, anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido o-ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, los anhídridos isómeros de ácido metil- y etil-tetrahidroftálico, los anhídridos isómeros de ácido metil- y etilhexahidroftálico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido 4-cloroftálico, anhídrido de ácido 4-bromoftálico, (2,3)-anhídrido de ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorobiciclo-

25

30

-(2,2,1)-hepten-5-dicarboxílico, anhídrido de ácido diglicólico.

5 Con preferencia se emplean anhídridos de ácido carboxílico de ácidos policarboxílicos con grupos carboxilo adyacentes, es decir, que se encuentran en posiciones 1,2 entre sí, tales como por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y similares.

10 En la realización del procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar las mezclas de poliisocianato, en una de las formas de ejecución, exclusivamente con los ácidos carboxílicos mencionados que llevan grupos hidroxilo o bien mercapto, formándose poliisocianatos líquidos que contienen
15 grupos ácido carboxílico. Las proporciones cuantitativas de los reactantes se seleccionan de manera que los productos de procedimiento muestren un contenido en grupos carboxilo de 0,1 - 10, preferentemente 0,5 - 3,5 % en peso y un contenido en grupos isocianato de 10 - 40, preferentemente de 18 - 35 %
20 en peso. La reacción se efectúa por lo general bajo ausencia de disolventes a 0 - 150°C, preferentemente 60 - 130°C después de mezclar los reactantes.

25 En casos especiales se puede trabajar también en presencia de reducidas cantidades (1 - 10 % en peso) de disolvente. Los disolventes empleados deberán ser sin embargo inertes, tanto con respecto a los grupos isocianato como también con respecto a los agentes de modificación que contienen los grupos carboxilo. Preferentemente se emplean aromatos o disolventes polares, tales como éteres, ésteres, cetonas e hidrocarburos halogenados, que tengan un punto de ebullición en
30

tre 60 y 140°C. El tiempo de reacción depende de la temperatura de reacción y de la reactividad de los grupos NCO o bien de los grupos hidroxilo o merdapto. Por lo general ha terminado la reacción en pocos minutos hasta unas 3 horas. Sin embargo, ante todo al emplear isocianatos de baja viscosidad, se pueden mezclar los reactantes simplemente a temperatura ambiente y dejarlos reaccionar.

Durante la reacción de modificación aumenta por regla general la viscosidad de la mezcla de reacción. Por esta razón se ha de intentar no seleccionar demasiado alta la cantidad del agente de modificación que lleva grupos carboxilo. Por lo general se seleccionará la cantidad, como se ha dicho, de manera que los productos de reacción contengan un 0,1 - 10 % en peso de grupos carboxilo. Si bien se puede quedar por debajo de esta cantidad, los poliisocianatos modificados en forma tan reducida tienen por lo general reducida importancia industrial.

También se puede sobrepasar el límite superior. Aquí aumentan sin embargo las viscosidades por lo general, tanto que solo se puede trabajar en presencia de considerables cantidades de disolvente. Tales productos son por lo general además demasiado hidrófilos. Tienen especial preferencia con contenidos en grupos carboxilo de un 0,5 - 3,5 % en peso.

El contenido en grupos carboxilo- y/o carboxilato, que se puede lograr manteniendo el estado líquido, depende, entre otros, también de la viscosidad de la mezcla de isocianato empleada. Así se pueden obtener productos de baja viscosidad, sin dificultad, con contenidos en grupos carboxilo de 0,5-5 %, mientras que con una viscosidad de partida superior a 5.000 cP, por lo general, no se emplearán más de un 0,5 % de grupos

COOH. Los poliisocianatos con una viscosidad inferior a 700 cP se modifican preferentemente con un 0,5 a un 5 % de grupos carboxilo.

5 En esta forma de realización del procedimiento de la presente invención se ha de observar que, si bien los grupos hidroxilo o bien mercapto alifáticamente enlazados muestran por lo general una mayor reactividad con respecto a los grupos isocianato que los grupos carboxilo, sin embargo, especial-
10 mente a las temperaturas de reacción más elevadas dentro del mencionado margen de temperatura de 0 a 150°C, no se puede ex-
cluir totalmente que también entre los grupos carboxilo sin impedir estéricamente y los grupos isocianato, presentes en exceso, como mínimo parcialmente se desarrolle la conocida
15 reacción que conduce a carbonamidas bajo desarrollo de dióxido de carbono.

En esta forma de ejecución del procedimiento de la pre-
20 sente invención para la obtención de productos de procedimien-
to que contengan grupos carboxilo y grupos isocianato, se da por lo tanto, especial preferencia a los ácidos hidroxil- ó
mercaptocarboxílico con grupos carboxilo estéricamente impedi-
dos. Estos ácidos hidroxil- ó bien mercaptocarboxílicos esté-
ricamente impedidos son, por ejemplo, los ácidos 1,1-dimetil-
loalcancarboxílicos, arriba mencionados bajo 2), y especial-
25 mente los productos de reacción mencionados bajo 4) de polio-
les o bien mercaptanos alifáticos o cicloalifáticos con los
anhídridos de ácidos preferentes de los ácidos policarboxíli-
cos con grupos carboxilo adyacentes. Al emplear estos áci-
dos hidroxil- ó bien mercaptocarboxílicos estéricamente impedi-
dos no se presentan durante la realización del procedimiento
30 de la presente invención, según la forma de realización aquí

descrita, prácticamente ninguna formación de carbonamida bajo desarrollo de dióxido de carbono. En los productos de procedimiento de la forma de realización aquí descrita se trata mas bien de productos líquidos con grupos carboxilo y grupos isocianato, o bien de productos donde los grupos carboxilo están parcialmente presentes en forma de un producto de adición a los grupos isocianato. Estos productos de adición de carboxilo-isocianato están en equilibrio reversible con los grupos carboxilo e isocianato libres. El comportamiento en la reacción de estos productos de adición corresponde totalmente al comportamiento en la reacción de los sistemas en los cuales los grupos carboxilo y los grupos isocianato están presentes en forma libre. Por esta razón se ha de entender, dentro del margen de la presente invención, también bajo "isocianatos que llevan grupos carboxilo" aquellos sistemas en los cuales los mencionados grupos se encuentran presentes en forma de este producto de adición reversible.

La forma de realización de procedimiento de la presente invención aquí descrita es asimismo posible con ácidos hidroxil- ó mercaptocarboxílicos con grupos ácidos carboxílicos estéricamente sin impedir, en caso de que se pueda aceptar una transformación parcial de los grupos carboxilo a grupos carbonamida. La reacción secundaria que conduce a los grupos carbonamida se puede compensar entonces simplemente mediante el empleo de un correspondiente exceso en ácido hidroxil- o bien mercaptocarboxílico.

Según una segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se puede transformar los ácidos isocianatocarboxílicos, obtenidos según la forma de ejecución arriba descrita, a continuación de su obtención, por una reac

5 ción de neutralización, total o parcialmente en los correspon-
dientes isocianatocarboxilatos, que asimismo representan com-
posiciones líquidas, si bien la neutralización de los ácidos
isocianatocarboxílicos va frecuentemente ligado con un aumen-
to de la viscosidad. Además aumenta considerablemente la hi-
drofilia, así como la reactividad de los productos. En muchos
10 casos conduce esto a una disminución de la estabilidad al al-
macenamiento. Por esto es conveniente realizar la neutraliza-
ción, en caso que fuese necesaria, solo poco antes del empleo
del producto. Además ha demostrado ser conveniente realizar
solo una neutralización parcial de, por ejemplo, un 5 - 40 %
referido al contenido en grupos carboxilo libres. En la neu-
tralización con aminas o álcalis fuertes se da preferencia a
un grado de neutralización de un 5 - 20 %. Agentes de neutra-
15 lización adecuados son las fases orgánicas o inorgánicas, ta-
les como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tributil-
amina, dimetilnilina, urotropina, hidrógenocarbonato sódico,
hidróxido sódico, carbonato cálcico, carbonato de magnesio,
hidróxido cálcico, hidróxido de magnesio, óxido de calcio,
20 óxido de magnesio, óxido de zinc, fosfato sódico. Los agen-
tes de neutralización inorgánicos, que por sí mismos no ten-
gan una reacción fuertemente básica, tales como carbonato de
calcio, carbonato de magnesio, dolomia, creta, fosfato sódico,
se pueden emplear también en gran exceso como material de
25 carga.

Mediante la transformación de los grupos carboxilo
en los correspondientes grupos carboxilato se aumenta clara-
mente la hidrofilia y reactividad de los productos de la pre-
sente invención. En la neutralización se ha de observar que
30 el empleo de bases inorgánicas, como agente de neutralización,

tiene como consecuencia la liberación de agua que, en una reacción secundaria, reacciona con los grupos isocianato a úreas, biuret y productos secundarios similares y, por lo tanto, aporta una disminución de la funcionalidad NCO. En caso de que se
5 haya de evitar esto, se recomienda realizar la neutralización mediante una amina terciaria, tal como por ejemplo, trietilamina, dibutilamina o similares.

Según una tercera forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se efectúa la modificación de las
10 mezclas de poliisocianato líquidas con hidroxil- ó mercapto-carboxilato tal y como se obtienen por neutralización de los ácidos más arriba mencionados bajo 1) y 4). Como las mezclas de poliisocianato líquidas tienen con las sales alcalinas o
15 alcalino-térreas usuales de los ácidos arriba mencionados bajo 1) y 4) una compatibilidad extraordinariamente reducida, es ventajoso neutralizar, en esta forma de ejecución del procedimiento de la presente invención, los ácidos mencionados más arriba bajo 1) a 4), con aminas alifáticas, terciarias,
20 tales como por ejemplo, tributilamina, triisopropilamina, N-dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilestearilamina, para obtener así agentes de modificación con grupos carboxilatos compatibles con los poliisocianatos líquidos.

Los productos de procedimiento que se obtienen según la segunda y tercera forma de ejecución del procedimiento de
25 la presente invención tienen, en comparación con los ácidos isocianato carboxílicos puros, especialmente la ventaja de un efecto alterno más elevado con materiales inorgánicos tales como por ejemplo, silicato acuoso.

Los poliisocianatos líquidos, que llevan grupos carboxilo o bien carboxilato, obtenibles según el procedimiento de
30

la presente invención se caracterizan por

- a) un contenido en NCO de un 10 - 40 % en peso, preferentemente 18 - 35 % en peso,
- b) un contenido en grupos carboxilo o bien carboxilato, demostrables potenciométricamente o por espectroscopia en infrarrojo, de un 0,1 - 10 % en peso, preferentemente 0,5 - 3,5 % en peso,
- c) una viscosidad de 100 - 80.000 cP a 25°C, y
- d) una funcionalidad isocianato media de 1,9 - 4,0.

El contenido NCO de los productos de procedimiento se pueden determinar según el conocido método de titración con dibutilamina, corrigiéndose el valor así obtenido por el consumo en dibutilamina producido por los grupos carboxilo.

Además de los grupos esenciales según la presente invención mencionados más arriba bajo a) y b), los productos del procedimiento contienen hasta en cada caso un 10 % de grupos urea, biuret, uretano y/o alofanato, que se debe a reacciones secundarias. Naturalmente siempre se encontrarán grupos uretanos en los productos del procedimiento.

Los ácidos poliisocianatocarboxílicos líquidos o bien sus sales, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, con un contenido en NCO entre un 10 y 40 %, preferentemente 18 - 35 %, no eran hasta ahora conocidos. Estas sustancias son en múltiples formas excelentemente adecuadas para la obtención de materiales espumados y materiales sintéticos compactos. Se pueden elaborar sin dificultad según las técnicas usuales, tales como el procedimiento de colada, así como a través de sistemas de impulsión y dosificación usuales. Sorprendentemente muestran los productos frecuentemente una alta estabilidad al almacenamiento.

5 Contrario a los poliisocianatos de partida correspondientes, los productos de la presente invención son excelentemente compatibles, tanto con los reactantes hidrófobos como también con los reactantes hidrófilos, especialmente con poliéteres de óxido polietilénico, glicoles ionómeros y sales de amina de las más distintas clases, agua, así como soluciones salinas acuosas. Por esta razón los poliisocianatos de la presente invención son especialmente valiosos para la obtención de materiales espumados hidrófilos según el procedimiento de poliadición de isocianato, especialmente de materiales espumados ionómeros que se pueden emplear, por ejemplo, como intercambiadores de iones y materiales espumados agrarios.

10 Debido a la modificación según la presente invención muestran los productos del procedimiento un efecto alterno fuertemente aumentado con materiales inorgánicos, por ejemplo, aquéllos a base de silicatos. Los poliisocianatos sin modificar correspondientes no muestran, por el contrario, ningún efecto alterno práctico con las sustancias inorgánicas.

20 Los productos de procedimiento de la presente invención son, por lo tanto, especialmente adecuados como componente isocianato en la fabricación de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos, según el procedimiento de la solicitud de patente alemana P 22 27 147.2.

25 Ejemplos

Productos de partida:

- I Producto de reacción de 1 mol de tripropilenglicol y 5 moles de 4,4'-difenilmetandiisocianato (23 % en peso de NCO).
- 30 II Del producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído se separa por destilación tanto diiso

5 cianatodifenilmetano, de manera que el residuo de destilación, a 25°C, tenga una viscosidad de 100 cP (proporción de dos núcleos : 59,7 % en peso; proporción de tres núcleos : 21,3 % en peso, poliisocianatos de más núcleos : 19,0 % en peso.)

10 III Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 200 cP (proporción de dos núcleos : 44,3 % en peso; proporción de tres núcleos : 23,5 % en peso; proporción en poliisocianatos de más núcleos : 32,2 % en peso).

15 IV Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 400 cP (proporción de dos núcleos : 45,1 % en peso; proporción de tres núcleos : 22,3 % en peso; proporción en poliisocianatos de más núcleos : 32,6 % en peso).

20 V Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 500 cP (proporción de dos núcleos : 40,6 % en peso; proporción de tres núcleos : 27,2 % en peso; proporción en poliisocianatos de más núcleos : 32,2 % en peso).

25 VI Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad de 700 cP a 25°C (proporción de dos núcleos : 40,3 % en peso; proporción de tres núcleos : 34,0 % en peso; proporción en poliisocianatos de más núcleos : 25,7 % en peso).

30 VII Solución al 20 % de un residuo de destilación obtenido en la destilación de toluilendiisocianato industrial en producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído. Viscosidad a 25°C : 1.260 cP; contenido en NCO : 29,3 % en peso.

VIII Solución al 40 % del residuo de destilación arriba mencionado en el producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído. Viscosidad a 25°C: 2.970 cP; contenido NCO: 29,6 % en peso.

5. Instrucciones de obtención general

El poliisocianato aromático se presenta y a la temperatura indicada se agrega el compuesto que contiene los grupos carboxilo. A continuación se sigue agitando, en caso dado se filtra y el disolvente, en caso dado existente, se separa por destilación bajo presión reducida.

Sustancias de partida para los poliisocianatos aromáticos líquidos según la presente invención

Acidos hidroxicarboxílicos	obtenidos de (Proporción molar 1:1) en 1 - 3 horas / 105 - 125°C	OHZ	SZ
A	1,1,1-Trimetilolpropano/Anhídrido de ácido tetrahidroftálico	400	209
B	" " " x	328	227
C	1,1,1-Trimetilolpropano.3XOX/Anhídrido de ácido ftálico	258	116
D	1,1,1-Trimetilolpropano/Anhídrido de ácido maleico	392	133
E	1,1,1-Trimetilolpropano.3XOX/Anhídrido de ácido tetrahidroftálico	260	120
F	1,1,1-Trimetilolpropano/Anhídrido de ácido hexahidroftálico	372	188
G	1,1,1-Trimetilolpropano.3XOX/Anhídrido de ácido plutárico	249	114
H	1,1,1-Trimetilolpropano.3XOX/Anhídrido de ácido trimelítico	192	173
I	1,1,1-Trimetilolpropano.3XOX/Anhídrido de ácido maleico	278	129
K	Glicerina / Anhídrido de ácido maléico	453	231
L	1,1,1-Trimetilolpropano/Anhídrido de ácido ftálico	372	189

x: Proporción molar 1 : 1,2 ; XOX: Oxido etilénico

Reacción a los poliisocianatos aromáticos, líquidos de la presente invención (2 horas/100°C)

Ejemplo	Poliisocianato	Acido hidroxicarboxílico	Grupos -COO(-) % en peso	Tipo	g	Tipo	NCO % en peso	Viscosidad cP (25°C)
1	1182	18	0,15	II	18	E	29,1	160
2	1182	18	0,15	III	18	E	30,2	320
3	1182	18	0,15	IV	18	E	30,2	570
4	1182	18	0,15	V	18	E	29,6	940
5	1182	18	0,15	VI	18	E	29,2	1500
6	1182	18	0,16	IV	18	A	29,4	680
7	1182	18	0,13	IV	18	B	29,7	680
8	1182	18	0,10	IV	18	C	30,0	550
9	1182	18	0,15	IV	18	L	29,8	580
10	900	100	1,1	III	100	I	24,4	50.000
11	900	100	1,0	IV	100	E	24,8	50.000
12	900	100	1,1	VI	100	I	23,2	50.000
13	800	200	3,1	III	200	D	18,6	viscoso
14	800	200	2,0	III	200	F	20,8	viscoso
15	800	200	1,6	III	200	H	21,2	viscoso
16	800	200	3,5	III	200	K	18,2	
17	900	100	0,15	I	100	E	18,2	1.950
18	1182	18	0,16	VII	18	G	28,8	2100
19	1182	18	0,16	VIII	18	G	29,0	4500

Reacción a los poliisocianatos aromáticos, líquidos de la presente inversión

Ejemplo	Poliisocianato		Acido hidroxicarboxílico		Grupos -COO(-) % en peso	NCO % en
	g	Tipo	g	Tipo		
1	1182	II	18	E	0,15	29
2	1182	III	18	E	0,15	30
3	1182	IV	18	E	0,15	30
4	1182	V	18	E	0,15	29
5	1182	VI	18	E	0,15	29
6	1182	IV	18	A	0,16	29
7	1182	IV	18	B	0,13	29
8	1182	IV	18	C	0,10	30
9	1182	IV	18	L	0,15	29
10	900	III	100	I	1,1	24
11	900	IV	100	E	1,0	24
12	900	VI	100	I	1,1	23
13	800	III	200	D	3,1	18
14	800	III	200	F	2,0	20
15	800	III	200	H	1,6	21
16	800	III	200	K	3,5	18
17	900	I	100	E	0,15	18
18	1182	VII	18	G	0,16	28
19	1182	VIII	18	G	0,16	29

de la presente invención (2 horas/100°C)

co	Grupos -COO(-) % en peso	NCO % en peso	Viscosidad cP (25°C)
	0,15	29,1	160
	0,15	30,2	320
	0,15	30,2	570
	0,15	29,6	940
	0,15	29,2	1500
	0,16	29,4	680
	0,13	29,7	680
	0,10	30,0	550
	0,15	29,8	580
	1,1	24,4	50.000
	1,0	24,8	50.000
	1,1	23,2	50.000
	3,1	18,6	viscoso
	2,0	20,8	viscoso
	1,6	21,2	viscoso
	3,5	18,2	
	0,15	18,2	1.950
	0,16	28,8	2100
	0,16	29,0	4500

Reacción a los polisisocianatos de la presente invención

Ejemplo	Polisisocianato	Acido carboxílico	g	Tipo	g	-COO(-) % en peso	NCO % en peso	Viscosidad 25°C	Condiciones de reacción
20	2166	II	33,5	II	33,5	0,5	29,2	420	2 horas / 100°C
21	2166	II	33,5	II	33,5	0,5	29,1	433	2 horas / 140°C
22	2133	II	67,0	II	67,0	1,0	27,4	730	6 horas / 100°C
23	2166	IV	33,5	IV	33,5	0,5	29,5	670	2 horas / 130°C
24	2133	IV	67	IV	67	1,0	28,6	5700	2 horas / 130°C
25	2100	IV	100	IV	100	1,5	27,7	10.500	2 horas / 130°C
26	2160	III	40	III	40	0,6	28,4	490	2 horas / 100°C
27	2160	IV	40	IV	40	0,6	28,7	1070	2 horas / 100°C
28	2160	VI	40	VI	40	0,6	27,2	1600	2 horas / 100°C
29	2120	III	80	III	80	1,7	22,0	670	2 horas / 130°C
30	2120	III	80	III	80	0,8	18,0	11.000	2 horas / 130°C
31	2120	III	80	III	80	1,5	22,1	800	2 horas / 130°C
32	1230	IV	120	IV	120	1,5	24,6	12.100	2 horas / 130°C

IMP = Acido dimetilolpropiónico

IMB = Acido dimetilolbutírico

x = El preparado contenía 100 cc de metilisobutilcetone; se separó por destilación

xx = Formación de sedimento basto

Reacción a los poliisocianatos de la presente invención

Ejemplo	Poliisocianato		Acido carboxílico		-COO % en
	g	Tipo	g		
20	2166	II	33,5	DPM	0,
21	2166	II	33,5	DPM	0,
22	2133	II	67,0	DPM	1,
23	2166	IV	33,5	DPM	0,
24	2133	IV	67	DPM	1,
25	2100	IV	100	DPM	1,
26	2160	III	40	DMB ^x	0,
27	2160	IV	40	DMB	0,
28	2160	VI	40	DMB	0,
29	2120	III	80	HS-(CH ₂) ₂ -COOH	1,
30	2120	III	80	HOOC-(CHCH) ₄ -COOH ^{xx}	0,
31	2120	III	80	Acido salicílico	1,
32	1230	IV	120	B	1,

DMP = Acido dimetilolpropiónico

DMB = Acido dimetilolbutírico

x = El preparado contenía 100 cc de metilisobutilcetona; se separó p

xx = Formación de sedimento basto

Invención

	-COO(-)	NCO	Viscosidad	
	% en peso	% en peso	25°C	Condiciones de reacción
	0,5	29,2	420	2 horas / 100°C
	0,5	29,1	433	2 horas / 140°C
	1,0	27,4	730	6 horas / 100°C
	0,5	29,5	670	2 horas / 130°C
	1,0	28,6	5700	2 horas / 130°C
	1,5	27,7	10.500	2 horas / 130°C
	0,6	28,4	490	2 horas / 100°C
	0,6	28,7	1070	2 horas / 100°C
	0,6	27,2	1600	2 horas / 100°C
	1,7	22,0	670	2 horas / 130°C
x	0,8	18,0	11.000	2 horas / 130°C
	1,5	22,1	800	2 horas / 130°C
	1,5	24,6	12.100	2 horas / 130°C

; se separó por destilación

Ejemplo de neutralización 33

78 g del ácido hidroxicarboxílico E (índice OH= 260, índice S = 120) se hacen reaccionar a 80°C durante 2 horas con 1,362 g de III y se neutraliza parcialmente con cantidades incrementadas de la base tri-n-butilamina. Se determina, en cada caso, el contenido en NCO y la viscosidad a 25°C. Se neutralizan un 10 %, 20 %, 30 % y 50 % de los grupos carboxilo existentes de los poliisocianatos de la presente invención. Los valores figuran en la tabla:

g de sustancia	g de tributilamina	% de la teoría	$\eta_{25}[\text{cP}]$	NCO [%]
170	-	-	2500	26,9
320	0,74	10	2050	25,8
320	1,48	20	1980	25,8
320	2,22	30	1900	25,9
320	3,70	50	1800	25,5

Ejemplo 34

Neutralización parcial y ulterior reacción con poliisocianatos según la forma de ejecución III

39 g del ácido hidroxicarboxílico E (índice OH = 260, índice S = 120) se mezclan íntimamente con 8,3 g de tri-n-butilamina. Bajo ligero calentamiento se transforman un 50 % de la teoría de todos los grupos carboxilo existentes en grupos carboxilato. A continuación se mezcla el producto líquido, que se ha vuelto solo ligeramente más viscoso, con 681 g de III y la mezcla se mantiene bajo agitación durante 1,5 horas a 80°C. Después de filtrar de los restos de sedimento se obtiene un poliisocianato líquido, conteniendo grupos carboxilo

y carboxilato, de las siguientes características: Contenido NCO : 26,4 % en peso; η_{22} : 2.650 cP; Contenido en grupos carboxilo (calculado) : 0,27 % en peso; Contenido en grupos carboxilato (calculado): 0,27 % en peso.

5 Los ejemplos a continuación indican el empleo de los poliisocianatos líquidos, aromáticos de la presente invención para la obtención de masas de aplicación a espátula, masas de colada, espumas ligeras y hormigones espumados, inorgánicos-

10 Ejemplo A

Masa para aplicar con espátula.

15 50 partes de poliisocianato (ejemplo 11) se mezclan con 150 partes de poliisocianato IV y a continuación se agita intensamente con 150 partes de silicato al 44 % ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 = 1 : 2$) (agitador rápido). A esto se agregan 600 partes de cemento rápido y se mezcla con unavarilla de agitación hasta que se haya formado una masa homogénea, apta para su aplicación con espátula. Esta se puede elaborar impecablemente hasta durante 10 minutos, después de 2 horas es aún justamente moldeable y después de 5 horas está dura como piedra y libre de poros. El endurecimiento se puede realizar, a opción, por actuación de calor, por ejemplo, durante 20 minutos a 80°C.

20 Ejemplo B

25 Masa de colada.

30 Se procede como en A pero se emplean solamente 100 partes de cemento rápido (en lugar de 600 partes) y se mezcla durante aproximadamente 1 minuto con un agitador rápido. Se obtiene una masa colable que presenta excelente adhesión, tanto sobre sustratos orgánicos como también especialmente sobre

5 sustratos inorgánicos. Después de 6 minutos comienza la solidificación, después de unas 3 horas, el material aún se puede moldear algo y después de 24 horas la masa está dura como piedra; es de estructura porosa subordinada. También en este ejemplo se pudo acelerar el endurecimiento, a opción, por efectos de calor (30 minutos/80°C).

Ejemplo C

Material espumado inorgánico-orgánico a base de silicato.

10 Componente 1: 200 g de poliisocianato (ejemplo 32)

20 g de triclorofluormetano

100 g de cal calcinada

Componente 2: 150 g de silicato

15 3 g de catalizador (derivado de hexahidrotiazina)

0,25 g de emulsionante, sal sódica de una mezcla C₁₀-C₁₄-parafina sulfoclorada.

20 Los componentes 1 ó 2 se mezclan bien por sí solos, se agitan intensamente juntos durante 15 segundos en un agitador rápido, y se vierten en un paquete de papel. El material espumado inorgánico-orgánico obtenido tiene una estructura de poros regular, fina, y tenía después de secar (3 horas/120°C) un RG de 271 kg/m³ y una resistencia a la presión de 26,4 kp/cm².

25 Durante el espumado se hicieron las siguientes observaciones:

Tiempo de agitación: 20 segundos (t_R)

Tiempo de reposo : 25 segundos (t_I) (comienzo de la espumación)

Tiempo de reacción: 35 segundos (t_A) (final de la espumación)

Altura de subida : 6,5 cm.

Ejemplo D

5

Se trabaja totalmente análogo al ejemplo C, pero se emplean, sin embargo, solo 150 g del poliisocianato de la presente invención (ejemplo 32). En este caso baja el peso específico a 200 kg/m^3 y de resistencia a la presión a $14,8 \text{ kp/cm}^2$.

Ejemplo E

10

Componente 1: 140 g de poliisocianato (ejemplo 32)
150 g de cemento rápido
30 g de "Wtachlor 71" (mezcla de parafinas cloradas de la Fa. Dynamit Nobel)

15

23 g de triclorofluorometano
Componente 2: 150 g de silicato
100 g de cemento rápido
1 g de trietilamina
0,1 g del emulsionante del ejemplo C

20

Los dos componentes se mezclan como en el ejemplo C y dan un material espumado inorgánico - orgánico con estructura celular, fina, igualada, un peso específico de 272 kg/m^3 y una resistencia a la presión de $17,3 \text{ kp/cm}^2$.

Ejemplos F a H

25

Materiales espumados ligeros inorgánicos-orgánicos

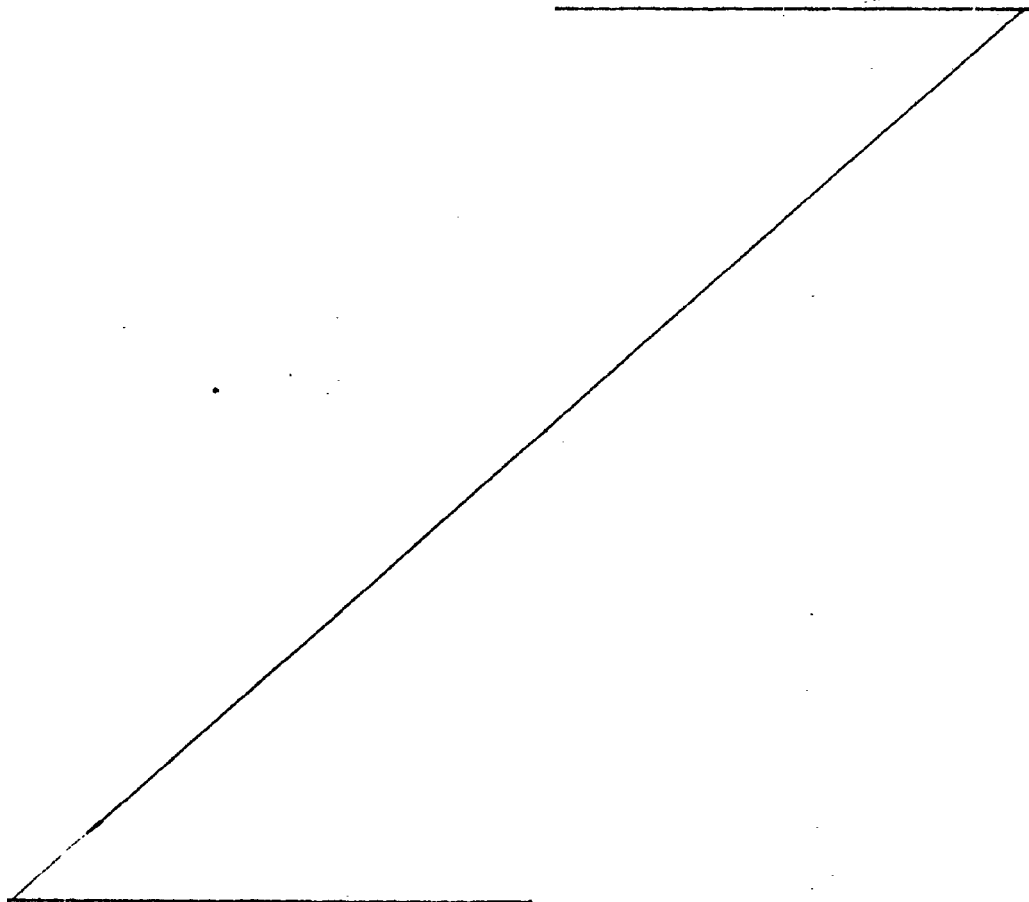
	F	G	H
Poliisocianato Ejemplo 3	100 g	100 g	100 g
Triclorofluorometano	7 g	8 g	15 g
Silicato	75 g	75 g	75 g
Derivado de hexahidrotiazina	3,0 g	1,5 g	-

30

	F	G	H
Polieterpolisiloxano ^x	3,0 g	3,0 g	3,0 g
Altura de subida	80 cm	130 cm	210 cm
Resistencia a la presión (kp/cm ²)	61	39	19

x = Contenido en silicio 10,4 %, Estabilizador.

Para la obtención de estos materiales espumados ligeros, que están libres de materiales de relleno se mezclan previamente el poliisocianato y el agente de propulsión, asimismo el silicato, el activador y estabilizador. Después se mezclan los componentes en un agitador rápido y se vierte en un paquete de papel.



La tabla a continuación indica los resultados de los ejemplos de aplicación I a Q (Todas las indicaciones numéricas en gramos, si no se señala lo contrario)

Ejemplo de aplicación	I	K	L	M	N	O	P	Q
Poliisocianato 10	200	150	150	-	-	-	-	-
Poliisocianato 11	-	-	-	100	-	-	-	-
Poliisocianato 12	-	-	-	-	100	100	100	100
II	-	-	-	-	-	-	100	-
III	-	-	50	-	-	-	-	100
IV	-	50	-	100	100	-	-	-
VI	-	-	-	-	-	100	-	-
Triclorofluorometano	20	20	20	20	20	20	20	20
Silicato	150	150	150	150	150	150	150	150
Trietilamina	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Emulsionante del ejemplo C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Altura de subida	52	77	87	97	88	75	110	118
t _R ^x (sek)	15	15	15	15	15	15	15	15
t _L ^x (sek)	33	30	27	27	26	25	25	28
t _A ^x (sek)	37	34	33	32	32	27	31	35
Peso específico (kg/m ³)	199	154	129	114	131	175	111	103
Resistencia a la presión (kp/cm ²)	16,1	15,8	10,4	6,6	9,3	21,5	5,3	4,0

x = Véase Ejemplo C para la definición de t_R, t_L y t_A.

La tabla a continuación indica los resultados de los ejemplos de aplicación I a Q (Todas las indicaciones numéricas en gramos, si no se señala lo contrario)

Ejemplo de aplicación	I	K	L	M	N	O
Poliisocianato 10	200	150	150	-	-	-
Poliisocianato 11	-	-	-	100	-	-
Poliisocianato 12	-	-	-	-	100	100
II	-	-	-	-	-	-
III	-	-	50	-	-	-
IV	-	50	-	100	100	-
VI	-	-	-	-	-	100
Triclorofluormetano	20	20	20	20	20	20
Silicato	150	150	150	150	150	150
Trietilamina	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Emulsionante del ejemplo C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Altura de subida	52	77	87	97	88	75
t_R^x (sek)	15	15	15	15	15	15
t_L^x (sek)	33	30	27	27	26	25
t_A^x (sek)	37	34	33	32	32	27
Peso específico (kg/m ³)	199	154	129	114	131	175
Resistencia a la presión (kp/cm ²)	16,1	15,8	10,4	6,6	9,3	21,1

x = Vease Ejemplo C para la definición de t_R , t_L y t_A .

de los ejemplos
américas en gra-

	M	N	O	P	Q
	-	-	-	-	-
	100	-	-	-	-
	-	100	100	100	100
	-	-	-	100	-
	-	-	-	-	100
	100	100	-	-	-
	-	-	100	-	-

	20	20	20	20	20
	150	150	150	150	150
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

	97	88	75	110	118
	15	15	15	15	15
	27	26	25	25	28
	32	32	27	31	35

	114	131	175	111	103
4	6,6	9,3	21,5	5,3	4,0

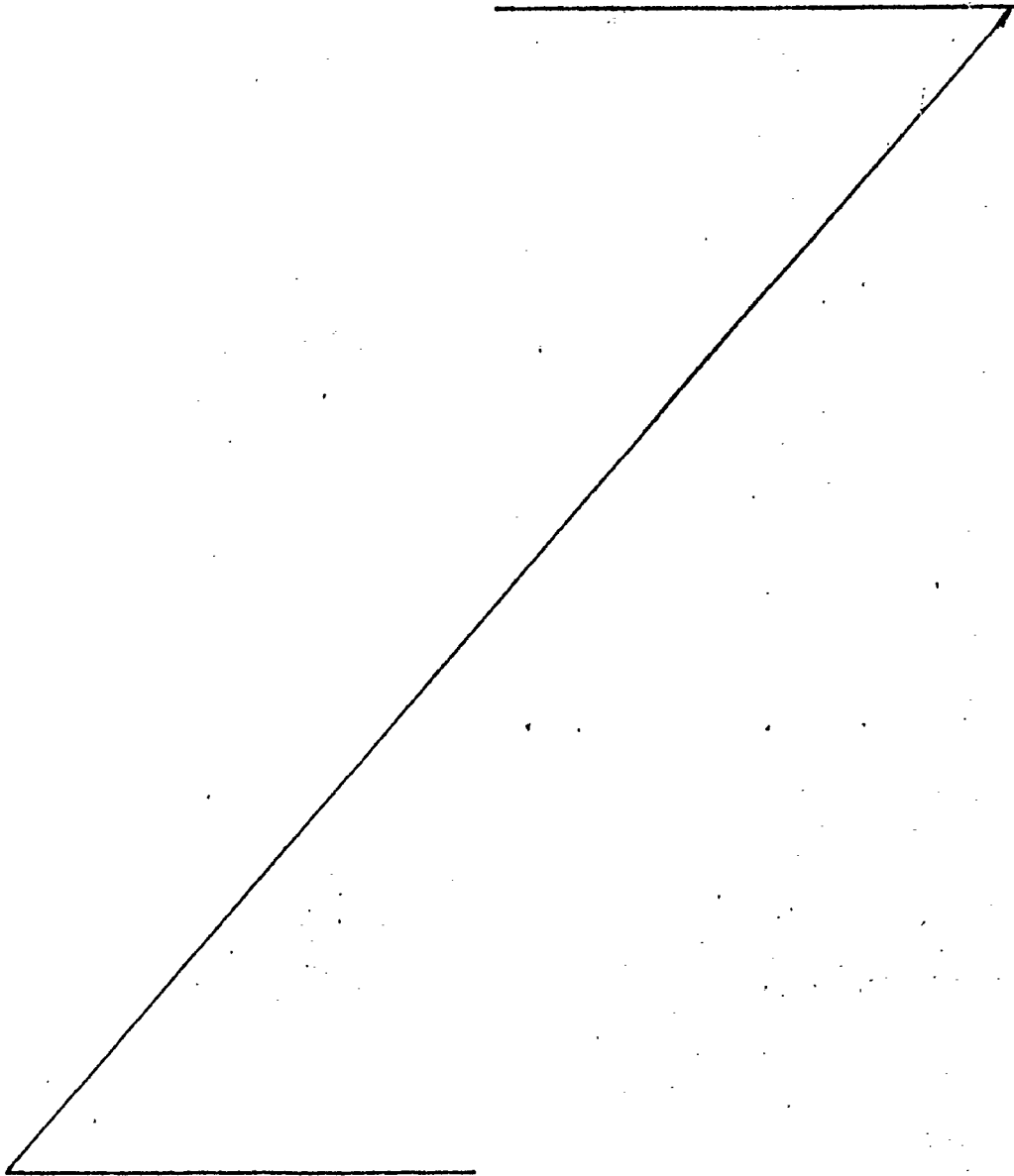
T_L y t_A .

Ejemplos R - AE

En estos ejemplos se agregaron los aditivos anfífilos de la presente invención del componente 2, es decir, el componente silicato.

5

Se prepararon materiales espumados inorgánicos-orgánicos. En el ejemplo con acetonitrilo, como aditivo anfífilo, se indica como mediante la cantidad agregada se puede influenciar el peso específico y la resistencia a la presión



Ejemplo:	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
IV	120	150	150	150	150	-	150	-	100	150	150	150	150	150
a*	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b*	-	-	-	-	-	100	-	100	50	-	-	-	-	-
III	-	-	-	-	-	50	-	50	-	-	-	-	-	-
Tricloro- fluormeta- no	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
η a-Silicato	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Trietilami- na	0,5	2,0	0,5	2,0	0,5	0,5	1,5	1,5	3,0	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0
Compo- nente 2	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
K30, 50 %	5	5	5	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alcohol ben- cílico	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
Acetonitril- cetona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	7	-	-
Metiletilce- tona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
Acetato de me- tilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
RG $\sqrt{\text{kg/m}^3}$	117	85	102	67	70	70	81	69	144	315	198	274	201	217
DF $\sqrt{\text{kp/cm}^2}$	0,71	1,0	0,66	0,28	0,42	0,41	0,50	0,37	2,6	9,7	3,6	7,2	5,9	7,3
Caracte- rísticas de la espuma	t_R $\sqrt{\text{sec}}$	15	12	15	10	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	t_L $\sqrt{\text{sec}}$	30	12	29	10	23	20	19	23	45	27	30	26	29
	t_A $\sqrt{\text{sec}}$	42	18	50	15	45	32	30	31	55	35	36	34	37
Altura de subida $\sqrt{\text{cm}}$	80	120	120	120	120	135	140	145	85	40	70	45	73	71

Ejemplo:		R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
Compo- nente 1	IV	120	150	150	150	150	-	150	-	100
	a ^{NE}	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	b ^{NE}	-	-	-	-	-	100	-	100	50
	III	-	-	-	-	-	50	-	50	-
	Tricloro- fluormeta- no	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Compo- nente 2	Ma-Silicato	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	Trietilami- na	0,5	2,0	0,5	2,0	0,5	0,5	1,5	1,5	3,0
	K30, 50 %	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Metanol	5	5	5	10	10	10	-	-	-
	Etanol	-	-	-	-	-	-	10	10	-
	Alcohol ben- cílico	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	Acetonitril- cetona	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metiletilce- tona	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetato de me- tilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Caracte- rísti- cas de la espu- ma	RG [kg/m ³]	117	85	102	67	70	70	81	69	144
	DF [kp/cm ²]	0,71	1,0	0,66	0,28	0,42	0,41	0,50	0,37	2,6
	t _R [sec]	15	12	15	10	15	15	15	15	15
	t _L [sec]	30	12	29	10	23	19	20	19	23
	t _A [sec]	42	18	50	15	45	35	32	30	31
Altura de subida [cm]	80	120	120	120	120	135	140	145	85	

V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
150	-	150	-	100	150	150	150	150	150
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	100	-	100	50	-	-	-	-	-
-	50	-	50	-	-	-	-	-	-
20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
0,5	0,5	1,5	1,5	3,0	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
10	10	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	10	10	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	5	10	7	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
70	70	81	69	144	315	198	274	201	217
0,42	0,41	0,50	0,37	2,6	9,7	3,6	7,2	5,9	7,3
15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
23	19	20	19	23	45	27	30	26	29
45	35	32	30	31	55	35	36	34	37
120	135	140	145	85	40	70	45	73	71

5 * El poliisocianato a es tolilendiisocianato, mezcla de isó-
meros 65 : 35; el poliisocianato b es el producto de fosge-
nación de un condensado de anilina formaldehído del que se
ha separado por destilación tanta proporción de dos núcleos
que resulte un residuo con una viscosidad de 1700 cP a
25°C.

- N O T A -

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se 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, pre-
sentada en Alemania, con fecha 30 de noviembre de 1.973, ba-
15 jo el número P 23 59 613.6, acogiéndose por lo tanto a los
beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vi-
gor, siendo lo que constituye la esencia del referido inven-
to y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISO
20 CIANATOS AROMATICOS LIQUIDOS; caracterizándose por lo siguien-
te:

25 1ª.- Procedimiento para la obtención de poliisociana-
tos aromáticos líquidos, que llevan grupos carboxilo y/o car-
boxilato, caracterizado porque mezclas líquidas de varios
componentes de poliisocianatos aromáticos, que muestran un
contenido en NCO de un 10 a 42 % en peso y una viscosidad de
8 - 10.000 cP a 25°C, se hacen reaccionar con ácidos hidro-
xicarboxílicos o bien mercaptocarboxílicos, y simultáneamen-
te, o a continuación de la reacción de adición de isocianato,
30 se realiza una transformación, como mínimo, parcial, de los

grupos carboxilo a los correspondientes grupos carboxilato mediante neutralización con una base, empleándose ácidos hidroxycarboxílicos o bien ácidos mercaptocarboxílicos cuyos grupos carboxilo, en comparación con los grupos hidroxilo o bien mercapto, tengan una capacidad de reacción considerablemente disminuida con relación a los grupos isocianato, siendo las proporciones cuantitativas entre los participantes en la reacción tales que los productos del procedimiento tengan un contenido en NCO de un 10 - 40 % en peso y un contenido en grupo carboxilo o bien carboxilato de 0,1 - 10 % en peso.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácidos hidroxycarboxílicos se emplean los productos de reacción que llevan grupos hidroxilo, carboxilo y éster de alcoholes polivalentes del margen de peso molecular 62 - 1.000 con anhídridos de ácido policarboxílico.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como mezcla de varios componentes, líquida, de poliisocianatos aromáticos se emplea un producto de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído que tiene un contenido en diisocianato de dos núcleos de 20 - 80 % en peso, triisocianatos de tres núcleos de 8 - 40 % en peso, tetraisocianato de cuatro núcleos de 3 - 20 % en peso y poliisocianatos de más núcleos de 2 - 40 % en peso.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla líquida de varios componentes de poliisocianatos aromáticos son productos de fosgenación de condensado anilina/formaldehído con un contenido en diisocianato de dos núcleos de un 30 - 100 % en peso, de los cuales como mínimo un 10 % en peso representan isómeros 2,2'- y/o 2,4', un 0 - 20 % de triisocianatos de tres núcleos y un 0 -

20 % de triisocianatos de tres núcleos y un 0 - 4 % de isocianatos de 4 y más núcleos.

5 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de varios componentes líquida de poliisocianatos aromáticos contiene un 40 - 90 % de un producto de fosgenación de condensado de anilina/formaldehído que tienen un contenido de dos núcleos de un 70 - 100 % y un 10 - 60 % de toluilendiisocianato.

10 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como mezcla de varios componentes, líquida, de poliisocianatos aromáticos se emplea el residuo de destilación industrial que se obtiene en la destilación de mezclas de toluilendiisocianatos industriales y que se caracteriza por un contenido de como máximo un 50 % en peso de isómero de toluilendiisocianato libre.

15 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de varios componentes, líquida, de poliisocianatos aromáticos, antes, durante o después de la reacción se modifica con 0,2 - 25 moles 100 %, referido a la mezcla de poliisocianato de partida, de un compuesto que lleva como mínimo dos grupos hidroxilo.

20 8ª.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos aromáticos líquidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 MAR. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. ROMEZ ACEBO Y MURBEY
F. Firmador: L. Gasta Fernández

