

436-262

JUL 1975 

PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE Da. 26911-SPAIN.

Ex. No. 1086

Memoria Descriptiva

sobre:

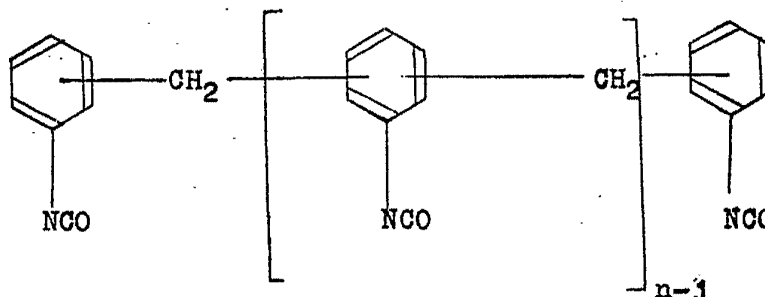
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIISOCIANATOS

=====
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED., entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1. Inglaterra.

=====
La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones de poliisocianato que comprenden polifenilpoliisocianatos con puentes metileno, útiles en la fabricación de poliuretanos, en particular espumas rígidas y semirígidas de piel solidaria y poliuretanos microcelulares.



Los polifenilpolisocianatos con puentes metileno son bien conocidos en la técnica y tienen la fórmula general



5 en la que n es un entero de 1 ó más en el caso de que compuestos individuales y es un valor medio de uno o más en el caso de mezclas de tales compuestos.

Los miembros más simples de la serie son los diisocianatodifenilmetanos isoméricos, por ejemplo los isómeros 2,4' y 4,4' en donde n tiene un valor de uno.

10 Las polifenilpoliaminas con puentes metileno son de estructura similar a la indicada anteriormente, con un grupo amino en lugar del grupo isocianato.

15 La fabricación de las poliaminas como de los poliisocianatos, ya es bien conocida. Las polifenilpoliaminas con puentes metileno se fabrican por condensación de anilina con formaldehído, bien en presencia de ácidos fuertes tal como ácido clorhídrico o bien en presencia de otros catalizadores, comprendiendo los condensados diaminas, triaminas y poliaminas de funcionalidad superior. Mediante condensación de anilina con formaldehído, se puede preparar un gran número de mezclas de poliaminas de distinta composición. Por ejemplo, mediante un ajuste adecuado de la relación anilina/formaldehído y/o de la relación anilina/ácido, es posible producir productos que contienen diversas proporciones de diaminas y

20



5 y poliaminas superiores, por lo que es posible fabricar productos que contienen una gran proporción de diaminas isoméricas o fabricar productos con una proporción inferior de diaminas isoméricas y proporciones correspondientemente incrementadas de triaminas y poliaminas de funcionalidad superior. Hablando en términos generales, cuanto mayor sea la relación de anilina a formaldehído, mayor será la cantidad de diamina en el producto.

10 Los poliisocianatos se fabrican por fosgenación de poliaminas a partir de la condensación anilina/formaldehído y las diferencias en las proporciones de diaminas, triaminas y poliaminas superiores en el producto de condensación se reflejan en las diferencias relacionadas en los contenidos en diisocianato, trisocianato y poliisocianatos superiores de los polifenilpoliisocianatos con puentes metileno producidos por fosgenación del producto de condensación. De éste modo, pueden prepararse y de hecho han sido preparados, una gran variedad de composiciones de polifenilpoliisocianato con puentes metileno, que contienen diferentes proporciones de diisocianato, trisocianato y poliisocianatos superiores.

15 Las proporciones relativas de diisocianato, trisocianato y poliisocianatos superiores en tales composiciones, determinan la funcionalidad media de la composición poliisocianato, es decir el número medio de grupos isocianato por molécula. El contenido en diisocianato de dicha composición, determina también, en un elevado grado, la viscosidad de la composición y, en general, es cierto decir que la viscosidad está proporcionada a la funcionalidad de la composición.

20
30 Las composiciones de polifenilpoliisocianato, con



puentes metileno, usadas en la fabricación de espuma rígida de poliuretano, tienen una funcionalidad media de aproximadamente 2,6 a 3,1 y una viscosidad, a 25°C, de 130-300 centipoises, si bien en ciertas aplicaciones de laminados de espuma se utiliza un grado de funcionalidad superior con una viscosidad de 1.000 o más.

Para otras aplicaciones, especialmente aquellas en donde es ventajoso un grado de flexibilidad en el poliuretano, se requiere una funcionalidad media del isocianato inferior. Tales aplicaciones incluyen las espumas de uretano, rígidas, de piel solidaria, en las cuales la flexibilidad ligera mejora la resistencia al impacto de la piel de espuma. Las aplicaciones tales como elastómeros de poliuretano microcelulares, usados en la fabricación de suelas para calzado, paragolpes de automóviles y espumas flexibles auto-cicatrizantes, requieren un isocianato de una funcionalidad incluso inferior y con frecuencia un diisocianato puro de una funcionalidad media de 2.

Es deseable tener mezclas de polifenilpoliisocianato, con puentes metileno, en bruto, para tales aplicaciones, ya que las mezclas no destiladas, en bruto, son menos costosas de fabricar y con frecuencia es ventajoso un pequeño grado de reticulación a la hora de realzar las propiedades físicas del poliuretano final.

Desafortunadamente, los polifenilpoliisocianatos con puentes metileno, mezclados, en bruto, producidos por fosgenación de condensados en bruto de anilina/formaldehído y de la funcionalidad adecuada, es decir 2,1 a 2,4, son de una viscosidad demasiado baja y tienen un contenido elevado en 4,4'-difenilmetanodiisocianato y, debido a éste último,



no son suficientemente estables en el almacenamiento, ya que se separan cristales del 4,4'-difenilmetanodiisocianato del producto líquido en bruto, como un sedimento pesado bajo condiciones de almacenamiento o de transporte en invierno.

5 Las ventajas de utilizar un líquido se pierden por lo tanto ya que la masa entera ha de ser recalentada hasta fundir los cristales y entonces volverse a mezclar completamente.

Esta invención proporciona una composición de poliisocianato de una gama de funcionalidad muy baja, que es estable al almacenamiento y que no cristaliza para sedimentar tras el reposo. La composición comprende una mezcla de polifenilpoliisocianato, con puentes metileno, de baja funcionalidad, un producto de reacción parcial de difenilmetanodiisocianato con un glicol que incrementa la viscosidad sin aumentar la funcionalidad y, opcionalmente, otro difenilmetanodiisocianato que contiene preferiblemente una proporción del 2,4-diisocianato.

Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona una composición de poliisocianato que comprende
20 (A) de 30 a 85 % en peso de una mezcla de polifenilpoliisocianatos con puentes metileno que contiene de 30 a 65 % en peso de difenilmetanodiisocianatos, siendo el resto polifenilpoliisocianatos con puentes metileno de una funcionalidad superior junto con subproductos formados en la fabricación de tales poliisocianatos por fosgenación, (B) de 5 a
25 70 % en peso de un producto de reacción de una proporción molar de difenilmetanodiisocianato con 0,005 a 0,6 proporciones molares de un alquileno o polioxialquileno-diol y (C) de 0 a 50 % de un difenilmetanodiisocianato o una mezcla
30 de los isómeros del mismo, siendo tales las proporciones de



(A), (B) y (C) que la cantidad total de difenilmetanodiisocianato presente en la composición, incluyendo la pre-reaccionada con el diol, comprende de 55-90 % en peso de la composición.

5 Las composiciones preferidas de la presente invención, que han resultado ser particularmente valiosas para la fabricación de espumas con pieles solidarias y elastómeros microcelulares, son aquellas en donde (A) está presente en una cantidad de 30 a 60 % en peso, (B) está presente en una cantidad de 25 a 50 % en peso y (C) está presente en una cantidad de 10 a 35 % en peso.

10 El componente (A) es una mezcla de polifenilpoliisocianatos con puentes metileno que tiene un contenido en diisocianato de 30 a 65 % en peso y puede ser un producto en bruto obtenido por fosgenación de las poliaminas en bruto a partir de la condensación de anilina y formaldehído. Dicha mezcla, además de contener diisocianato, triisocianato, tetraisocianato y poliisocianatos superiores, contendrá también sub-productos formados durante la fosgenación. Tales mezclas de polifenil-diisocianatos con puentes metileno se pueden preparar por fos-
15 genación de las poliaminas producidas por condensación de anilina y formaldehído en la proporción de 4:1 a 1,5:1. El componente (A) puede ser una mezcla de polifenilpoliisocianato con puentes metileno a partir de la cual se han separado algunos diisocianatos por destilación o cristalización.

20 El componente (B) se forma por reacción de 0,005 a 0,6 proporciones molares de un alquileno o polioxialquilenodiol con un mol de un difenilmetano diisocianato. El diisocianato puede ser cualquier mezcla de los 2,2'-, 2,4'- ó 4,4'- difenilmetanodiisocianato isoméricos o un isómero puro y preferiblemente contiene de 70 a 100 % del isómero 4,4' y de
25
30



0 a 30 % del isómero 2,4'.

5 El alquileno o polioxialquileno-diol puede ser un diol simple tal como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-glicol, butilenglicol, 1,3-glicol, 1,4-butanodiol o hexilenglicol, o puede ser un polioxialquiliendiol producido por condensación de un óxido de alquileno en presencia de un iniciador tal como agua o etilenglicol, y un catalizador para dar, por ejemplo, un polietilenglicol o polipropilenglicol que tiene, por ejemplo, un peso molecular de 100 a 1.000. En lugar del diol simple, puede ser ventajoso utilizar una mezcla de dos o más dioles.

10 Las proporciones molares preferidas de diol o dioles mezclados en total a diisocianato son de 0,05 a 0,35 a 1.

15 Podrá apreciarse que reaccionaran de 0,005 a 0,6 proporciones molares de diol con 0,5 a 60 % de los grupos isocianato del diisocianato.

20 La reacción del diol y diisocianato se efectúa convenientemente fundiendo el diisocianato, añadiendo el diol y calentando los dos conjuntamente, por ejemplo a 50-80°C hasta la reacción completa.

25 El componente (C) comprende un difenilmetanodisocianato que puede ser una mezcla de isómeros en cualquier proporción y que con preferencia es una mezcla que comprende de 30 a 95 %, particularmente 70-90 %, de 4,4'-difenilmetanodisocianato y de 5-70 %, particularmente 10-30 % de 2,4'-difenilmetanodisocianato, expresándose todos los porcentajes en peso.

30 El difenilmetanodisocianato útil como componente (C) puede obtenerse por destilación de una mezcla de polifenilpoliisocianatos con puentes metileno producidos por fosge-



nación de las poliaminas a partir de un condensado de anilina/
/formaldehído.

5 La fracción diisocianato puede enriquecerse en
contenido en isómero 2,4' mediante destilación fraccionada,
siendo más volátil el 2,4'-difenilmetanodiisocianato que el
4,4'-difenilmetanodiisocianato. Alternativamente, se puede
usar cristalización para separar los cristales de 4,4'-dife-
nilmetanodiisocianato puro, dejando licores madres enri-
quecidos en el isómero 2,4', pudiéndose emplear también
10 una combinación de cristalización/destilación.

Las composiciones de la presente invención se pue-
den preparar mezclando los componentes entre sí. El mezclado
se efectúa convenientemente, por ejemplo, a temperaturas
de 50-70°C, siendo licuado cualquier componente diisocia-
nato sólido mediante fusión, antes del mezclado.
15

Las composiciones de la invención son útiles como
componentes isocianato en la fabricación de poliuretanos
por reacción de las composiciones de poliisocianato con
compuestos que contienen dos o más átomos de hidrógeno activo.
20

En particular, a partir de las composiciones de
poliisocianato se pueden producir espumas de poliuretano
rígidas, semirígidas y flexibles, de piel solidaria, para
golpes para vehículos, a base de poliuretano, almohadilla-
dos y suelas de calzado microcelulares.

25 La invención se ilustra por los siguientes ejem-
plos en los cuales todas las partes y porcentajes son en
peso, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

30 Se prepara una composición (A) mezclando conjun-
tamente los siguientes componentes: (a) una mezcla de poli-



fenilpoliisocianatos con puentes metileno que contiene 54 % de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y 3,6 % de 2,4'-difenilmetanodiisocianato-100 partes, (b) el producto de reacción de 90 partes de difenilmetanodiisocianato (98,5 % de isómero 4,4', 1,5 % de isómero 2,4') con 10 partes de una mezcla equimolecular de propilenglicol, dietilenglicol y 1,3-butilenglicol-69 partes y (c) una composición de difenilmetanodiisocianato que comprende 70 % del isómero 4,4, 29 % del isómero 2,4' y 1 % del isómero 2,2' - 30 partes, con agitación a 50°C.

La mezcla (a) tiene un contenido en isocianato de 29,2 % y una viscosidad de 114 centistokés a 25°C. Después de un almacenamiento de dos semanas a 0°C, no se presenta ninguna formación de sedimentos.

EJEMPLO 2

Se prepara una composición (B) mezclando entre sí los siguientes componentes:

(a) una mezcla de polifenilpoliisocianatos con puentes metileno que contiene 48,4 % de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y 3,8 % de 2,4'-difenilmetanodiisocianato - 40 partes, (b) el producto de reacción de 90 partes de difenilmetanodiisocianato (99,3 % de isómero 4,4', 0,7 % de isómero 2,4') con 10 partes de una mezcla equimolar de propilenglicol, dietilenglicol y 1,3-butilenglicol - 35 partes y (c) una composición de difenilmetanodiisocianato que comprende 83,3 % de isómero 4,4', 16,1 % de isómero 2,4' y 0,6 % de isómero 2,2' - 25 partes, con agitación a 70°C.

La mezcla (B) tiene un contenido en isocianato de 29,2 % y una viscosidad de 114 centistokes a 25°C. Después de un almacenamiento de dos meses, a 10°C, no se presenta nin-



guna formación de sedimentos.

Se prepara una espuma plástica, rígida, de poli-
metano, estructural, de piel integral, haciendo reaccionar
la mezcla (B), 187 partes en peso, con una mezcla de polio-
les, 112,3 partes en peso, preparada como sigue:

5	Trimetilpropano oxipropilado,	70 partes
	índice hidroxilo, 880 mg.KOH/g	
	Glicerol oxipropilado/oxietilado	30 partes
	P.M. 3.500	
10	N,N-dimetilciclohexilamina	1,8 partes
	Surfactante de silicona	0,5 partes
	Acido salicílico	0,5 partes
	Agua (total)	0,5 partes
	Agente emulsionante (éster de ácido graso,	4,0 partes
15	índice hidroxilo 45 mg KOH/g)	
	Triclorofluormetano (agente expansionante)	5 partes

Las propiedades físicas de la espuma estructural
son las siguientes:

	Densidad global	530 kgm ⁻³
20	Temperatura de distorsión térmica a 4,62 kg/cm ² (ensayo ASTM 648-56)	93°C
	Resistencia al impacto BS 2782/3/306B	26,0 Julios
	Dureza Shore D	77 sec ⁻¹
25	Propiedades flexurales	{ Tensión, Límite elástico 32,8 MNm ⁻² , Rotura 26,0 MNm ⁻² Deformación, Límite elástico 6,9 %, Rotura 10,6 % Módulo, 881 MNm ⁻²

30 Se prepara una espuma de poliuretano, flexible,
auto-cicatrizante, haciendo reaccionar la mezcla (B), 69,7
partes, con una mezcla de polioles, 138,7 partes, preparada
como sigue:



	Glicerol oxipropilado/oxietilado, P.M. 5300	100 partes
	Mezcla de dietilenglicol, dipropilenglicol y poliol tetrafuncional de bajo P.M.	19 partes
	Dabco 33LV (catalizador)	1,5 partes
5	Pasta Black S (10 % de negro de humo)	3 partes
	Agua (total en la mezcla)	0,2 %
	Triclorofluormetano (agente expansionante)	15 partes

Las propiedades físicas de la espuma de poliuretano son:

10	Densidad global	250 kgm^{-3}
	Espesor de la piel	1,524 mm
	Densidad de la piel (exterior, 4 mm)	380 kgm^{-3}
	Resistencia a la tracción de la piel	2.100 KNm^{-2}
	Resistencia al desgarramiento de la piel	1.800 NM^{-1}
15	Alargamiento de la piel	95 %

Reduciendo la cantidad de triclorofluormetano en la formulación anterior a 6 partes, se obtiene un poliuretano de las siguientes propiedades físicas:

	Densidad global	880 kgm^{-3}
20	Dureza shore A global	90
	Resistencia a la tracción	5.500 KNm^{-2}
	Módulo a un alargamiento al 50 %	3.300 KNm^{-2}
	Alargamiento	88 %
	Resistencia al desgarramiento	3.000 Nm^{-1}

25 EJEMPLO 3

Se prepara una composición (C) mezclando componentes como en el ejemplo 2, excepto que el componente (b) es el producto de reacción de 90 partes de difenilmetano-diisocianato (92,9 % de isómero 4,4', 6,9 % de isómero 2,4', 0,2 % de isómero 2,2') con 10 partes de la mezcla de glicoles.

30



La mezcla (C) tiene un contenido en isocianato de 29,2 % y una viscosidad de 121 centistokes a 25°C. Después de un almacenamiento de dos meses a 10°C, no se presenta ninguna formación de sedimentos.

5 Se prepara una espuma rígida de poliuretano, estructural, de piel solidaria, reemplazando la mezcla (B) por la mezcla (C) en la formulación descrita en el ejemplo 2. Las propiedades físicas de la espuma estructural son:

	Densidad global	530 kgm ⁻³
10	Temperatura de distorsión térmica a 4,62 kg/cm ² ASTM 648-56	95°C
	Resistencia al impacto BS 2782/3/306B	25,5 Julios
	Dureza Shore D	76 sec ⁻¹
15	Propiedades flexurales {	Tensión Límite elástico 31,8 MNm ⁻² , Rotura 31,6 MNm ⁻²
		Deformación Límite elástico 6,5 %, Rotura 7,8 %
		Módulo 859 MNm ⁻²

20 Se prepara un plástico de poliuretano flexible reemplazando la mezcla (B) por la mezcla (C) en la formulación de densidad más elevada (6 partes en peso de triclorofluormetano) descrita en el ejemplo 2. Las propiedades físicas obtenidas son:

	Densidad global	890 kgm ⁻³
	Dureza Shore A global	85
	Resistencia a la tracción	6.000 KNm ⁻²
25	Módulo a un alargamiento del 50 %	3.200 KNm ⁻²
	Alargamiento	105 %
	Resistencia al desgarro	3.600 Nm ⁻¹

EJEMPLO 4

30 Se prepara una composición (D) mezclando los componentes como en el ejemplo 2, excepto que el componente



(b) es el producto de reacción de 90 partes de difenilmetano-diisocianato (83,3 % de isómero 4,4', 16,1 % de isómero 2,4', 0,6 % de isómero 2,2') con 10 partes de la mezcla glicólica.

5 La mezcla (D) tiene un contenido en isocianato de 29,3 % y una viscosidad de 117 centistokes a 25°C. Después de un almacenamiento de 2 meses, a 10°C, no se presenta ninguna formación de sedimentos.

10 Se prepara una espuma de poliuretano flexible, autocicatrizante, reemplazando la mezcla (B) por la mezcla (D) en la formulación de densidad más baja descrita en el ejemplo 2. Se obtienen las siguientes propiedades físicas:

Densidad global	250 kgm^{-3}
Espesor de la piel	1,524 mm
Densidad de la piel (exterior 4 mm)	370 kgm^{-3}
15 Resistencia a la tracción de la piel	2.300 KNm^{-2}
Resistencia al desgarro de la piel	1.900 Nm^{-1}
Alargamiento de la piel	83 %

20 La mezcla (D) se emplea también para reemplazar la mezcla (B) en la formulación de densidad superior descrita en el ejemplo 2. Las propiedades físicas obtenidas son:

Densidad global	880 kgm^{-3}
Dureza Shore A global	88
Resistencia a la tracción	6.500 KNm^{-2}
Módulo a un alargamiento del 50 %	3.500 KNm^{-2}
25 Alargamiento	107 %
Resistencia al desgarro	3.300 Nm^{-1}

N O T A

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-



ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 14.785/74 de 3 de abril de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIISOCIANATOS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar composiciones de poliisocianatos, caracterizado porque comprende mezclar (A) de 30 a 85 % en peso de una mezcla de polifenilpoliisocianatos con puentes metileno que contiene de 30 a 65 % en peso de difenilmetanodiisocianatos, siendo el resto polifenilpoliisocianatos con puentes metileno de funcionalidad superior junto con subproductos formados en la producción de tales poliisocianatos por fosgenación; (B) de 5 a 70 % en peso de un producto de reacción de una proporción molar de difenilmetanodiisocianato con 0,005 a 0,6 proporciones molares de un alquilen- o polioxialquilendiol; y (C) de 0 a 50 % de un difenilmetanodiisocianato o una mezcla de isómeros del mismo, siendo tales las proporciones de (A), (B) y (C) que la cantidad total de difenilmetanodiisocianato presente en la composición, incluyendo la pre-reaccionada con el diol, comprende de 55 a 90 % en peso de la composición.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cualquier componente diisocianato sólido se licua mediante fusión antes del mezclado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado porque el mezclado se efectúa a 50-70°C.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (A) se mezcla en una cantidad de 30 a 60 % en peso, el componente (B) en una cantidad de 25 a 50 % en peso y el componente (C) en una cantidad de 10 a 35 % en peso.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (A) se obtiene por fosgenación de una mezcla de poliaminas obtenida por condensación de anilina y formaldehído en la proporción de 4:1 a 1,5:1.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el difenilmetano diisocianato empleado en la obtención del componente (B) contiene de 70 a 100 % de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y de 0 a 30 % de 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de reacción, que consiste en el componente (B), se prepara utilizando una mezcla de alquilen- o polioxialquilen-dioles.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente (B) se prepara utilizando de 0,05 a 0,35 proporciones molares de un alquilen- o polioxialquilen-diol.

25 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente (C) es una mezcla de difenilmetanodiisocianatos isoméricos que comprende de 70 a 90 % de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y de 10 a 30 % de 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

10.- Procedimiento para preparar composiciones



28 JUL 1975

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

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

28 JUL 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A GUINZA ROLDAN I MEXICO
En la Ciudad de La Costa Fuerte