



439879 *coll*

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Le A 15 900-Sp.

Memoria Descriptiva
sobre: 27 OCT. 1978

Procedimiento para preparar composiciones de poliisocianatos estabilizadas contra la inversión monomérica.

MULADO
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
CONSULTA
DE
PROPIEDAD INDUSTRIAL
Y LA EXPOSICIÓN DE
COPIAS

Los poliisocianatos que contienen grupos biuret, especialmente los basados en hexametilendiisocianato, han adquirido una significación comercial universal en la fabricación de lacas estables a la luz y extremadamente resistentes a la interperie, con una elevada retención del



brillo. Los poliisocianatos de este tipo se producen y comercialmente con un contenido en diisocianato monomérico tan bajo como es posible. La gran investigación toxicológica y larga experiencia que se tiene en el procesado de estos productos, han demostrado que el límite superior de monómero (hexametilendiisocianato) de 0,7 %, basado en el contenido en sólidos, que se mantiene en los poliisocianatos de este tipo, proporciona un procesado seguro de lacas producidas a partir de los mismos, a condición de que se tomen las medidas de seguridad aplicadas normalmente en el procesado de lacas. El límite antes mencionado del 0,7 % ya viene indicado en la literatura, por ejemplo en un artículo titulado "PUR-Anstrichstoffe" emitido por Hauptverband der deutschen gewerblichen Berufsgenossenschaft y también en "Polyurethanes Report" de la Paintmakers Association.

Las recientes investigaciones han demostrado que, en las mezclas de poliisocianatos polimoleculares antes mencionadas, conteniendo grupos biuret, el límite citado de 0,7% de hexametilendiisocianato monomérico se excede durante el almacenamiento prolongado, especialmente sin controlar, por ejemplo durante el transporte por barco en climas cálidos, etc., como resultado de la catálisis en pared de los recipientes de vidrio o metálicos, atribuible a los efectos catalíticos aún desconocidos y a impurezas que no pueden ser totalmente detectadas por análisis, en función de la temperatura, por ejemplo a temperaturas de 20 a 60°C, pudiendo incrementar el contenido en monómero a más de 1 %, en un periodo de 4 a 12 meses. En el caso de biuret-poliisocianatos de baja viscosidad, con una viscosidad del orden de 1.000 a 4.000 cP/20°C, que han sido producidos a partir de una poca cantidad de



5

agente biuretizante y una gran cantidad de hexametilendiisocianato (relación molar, 20-11 aproximadamente de hexametilendiisocianato y 1 mol de terco-butanol o agua o compuestos eliminadores de agua), se encontraron velocidades de inversión de hasta 1,5 % en peso de hexametilendiisocianato monomérico después de 2 a 3 semanas, especialmente a temperaturas de 40 a 50°C en forma sin diluir, pero en muchos casos incluso a temperatura ambiente.

10

Puesto que comercialmente es posible mantener el límite monomérico de 0,7 % en la producción de los poliisocianatos antes citados y puesto que los productos de tipo ya han sido procesados de forma segura durante más de una década, el incremento de la estabilidad y la reducción de la inversión monomérica son unas necesidades importantes tanto desde un punto de vista técnico como desde un punto de vista ecológico. Igualmente, es muy importante reducir la viscosidad de los biuret-poliisocianatos convencionales, basados en diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, que con frecuencia es de 10.000 a 120.000 cP a 20°C. Dicha reducción de viscosidad haría posible producir lacas de poliuretano, de uno o dos componentes, libres de disolvente. En particular, los biuret-poliisocianatos, libres de disolventes, estabilizados contra la inversión monomérica, son los que están adquiriendo un interés en aumento, en especial con vistas a mantener un ambiente libre de contaminación.

15

20

25

30

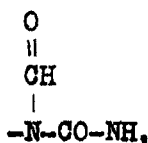
Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en estabilizar biuret-poliisocianatos, basados en hexametilendiisocianato, contra la inversión monomérica y, al mismo tiempo, reducir su viscosidad para que estos poliisocianatos sean diluidos de un modo más eficaz o aplicados sin



disolventes.

Según la invención, a los poliisocianatos que contienen grupos biuret, se añaden ureas conteniendo grupos NCO y poliureas conteniendo grupos N-formilo, bien en una operación separada o bien durante la producción in situ de los biuret-poliisocianatos, utilizando agentes biuretizantes y, además, ácido fórmico o compuestos que eliminan ácido fórmico.

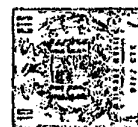
En consecuencia, la invención se relaciona con una mezcla de biuret-poliisocianatos, basada en tris(isocianato-hexil)-biuret y sus homólogos superiores, que estabiliza contra la inversión monomérica y que está caracterizada por un contenido en compuestos orgánicos que contienen grupos N-formilurea:



que corresponde a una concentración de 1 a 36 % en peso de estos grupos formilurea en la mezcla de poliisocianatos.

La invención se relaciona también con el empleo de esta mezcla como componente isocianato en la producción de plásticos de poliuretano mediante el proceso de poliadicción de isocianato.

Las mezclas según la invención muestran una estabilidad aumentada, considerable, contra la inversión monomérica durante el almacenamiento a temperatura ambiente, en comparación con todos los biurets-poliisocianatos de calidad comercial, convencionales. Incluso a 50°C, las mezclas preferidas según la invención muestran una estabilidad incrementada en el almacenamiento y su contenido monomérico permanece por de-



5

bajo del límite de 0,7 % antes mencionado. Incluso en el caso de un calentamiento continuo durante cuatro semanas a 80°C, el contenido en monómero experimenta poco cambio según el análisis por cromatografía de gases, cromatografía de capa delgada o cromatografía de gel y no excede del límite crítico antes mencionado (véase ejemplo 2).

10

En adición, las mezclas según la invención muestran sorprendentemente unos niveles de viscosidad reducidos en ausencia de disolvente, en comparación con los biuret-poliisocianatos, de calidad comercial, basados en hexametildisocianato. Por lo tanto, son de particular valor para la aplicación, libre de disolvente, en la producción de revestimientos de placas y otro tipo de revestimientos.

15

La estabilidad aumentada contra la inversión monomérica encontrada en las mezclas según la invención, es extremadamente sorprendente debido a que se suponía que la N-acilación con ácidos fuertes, tales como ácido fórmico, conduciría a una tendencia mayor hacia la inversión de las ureas N-formiladas, a través de la positivación del nitrógeno. Sin embargo, y de un modo sorprendente, no solo son las ureas N-formiladas y poliureas mismas muy estables, sin ninguna tendencia apreciable hacia la disociación de los grupos urea, incluso a temperaturas elevadas de hasta 80°C, sino que también este efecto estabilizante sorprendente ha podido ser aplicado a biuret-poliisocianatos conocidos per se.

20

25

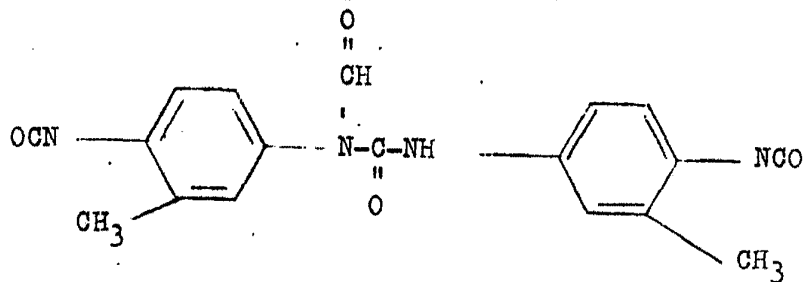
30

Las ureas N-formiladas y poliureas usadas preferiblemente según la invención, son productos de reacción de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, preferiblemente hexametildisocianato, con ácido fórmico o compuestos que liberan ácido fórmico, temperaturas de 80 a 90°C. Los reac-



5
10
15
20
25
30

tantes se usan preferiblemente en relaciones molares que corresponden a una relación molar de diisocianato a ácido fórmico de 2:1 a 50:1, con preferencia de 3:1 a 16:1 y, con preferencia particular, de 5:1 a 8:1. Las ureas N-formiladas se pueden producir en gran grado por el proceso descrito en la Patente alemana No. 1.174.760, aunque deberán tomarse las medidas oportunas para que las temperaturas superiores a 130°C no sean superadas durante la reacción principal de ácido fórmico con hexametildisocianato. Por ejemplo, y tal como puede demostrarse (en particular) por cromatografía de gel y por comprobación analítica de los equilibrios CO_2/CO , la formación de grupos N-formilo viene gobernada, en un gran grado, por la temperatura. Un factor muy importante a este respecto es que los grupos N-formilo preformados en N-formil-urea-diisocianatos, alifáticos y cicloalifáticos, poseen una resistencia, relativamente alta, a la temperatura, y son relativamente estables a la temperatura, a temperaturas de tan elevadas como 190°C, mientras que los urea-diisocianatos aromáticos, que contienen grupos N-formilo, por ejemplo de fórmulas

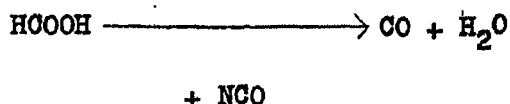


desprenden CO en un grado mucho mayor en presencia de cantidades en exceso de poliisocianatos, incluso a temperaturas tan bajas como 100 a 130°C y cambian a biuret-poliisocianatos por medio del urea-diisocianato formado como intermediario. Con el fin de obtener ureas y poliureas que contienen grupos



N-formilo, el ácido fórmico no deberá añadirse al hexametilendiisocianato a 150°C, según el ejemplo 1 de la Patente alemana No. 1.174.760, debido a que el efecto eliminador de agua del isocianato, según:

5



10

15

20

25

30

es demasiado grande a esta temperatura. Por el contrario, y si las mezclas según la invención se preparan mediante un proceso en dos etapas, descrito a modo de ejemplo a continuación, es decir si se usan temperaturas del orden de 90 a 130°C, por ejemplo en una primera etapa, y temperaturas del orden de 130 a 190°C en una segunda etapa, es posible la conversión de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos particulares, con distintas constituciones, en mezclas de poliisocianatos estables que contienen grupos N-formilo, en rendimientos relativamente elevados. Por consiguiente, el papel sobresaliente de un proceso de dos etapas no se encuentra reconocido en la Patente alemana No. 1.174.760, estando basada la enseñanza de dicha patente, principalmente, en los poliisocianatos fácilmente descomponibles, que contienen grupos N-formilo junto con grupos urea y poliurea aromáticos, que pueden ser convertidos, muy fácilmente, en biuret-poliisocianatos, a temperaturas tan bajas como de 90 a 120°C.

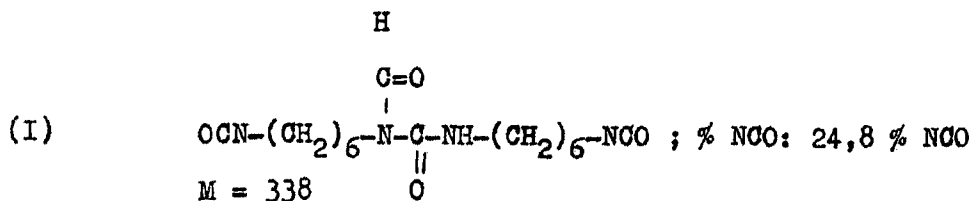
Se ha encontrado que los urea-diisocianatos de hexametilendiisocianato, conteniendo grupos N-formilo, se forman a partir de ácido fórmico o compuestos que liberan ácido fórmico a temperaturas de, preferiblemente, 80 a 130°C, estando gobernados los pesos moleculares de los poliisocianatos obteni



dos por la velocidad de adición, por la relación molar de hexa-
 metilendiisocianato a ácido fórmico o compuestos que liberan
 ácido fórmico, y por la temperatura usada. La temperatura pre-
 ferida es de 90 a 130°C. El hecho de que si esta reacción a
 5 80-130°C, preferiblemente 90-130°C, deberá o no venir seguida
 por un calentamiento a 130-190°C, depende principalmente del
 tipo de agente biuretizante usado en adición al ácido fórmico.
 El calentamiento a temperaturas de esta gama es aconsejable
 en aquellos casos en donde, como agentes biuretizantes, se uti-
 10 lizan alcoholes terciarios, aminas primarias y ureas. Incluso
 en los casos en donde se usa ácido fórmico, es también aconse-
 jable calentar la mezcla de reacción en dos etapas a tempera-
 turas del orden de 80 a 130°C.

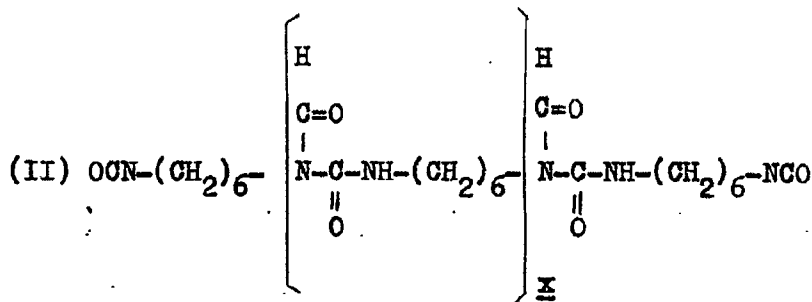
Basicamente, la proporción de

15



y homólogos poliméricos

20



25

$$M_2 = 508, = 16,45 \% \text{ NCO}$$

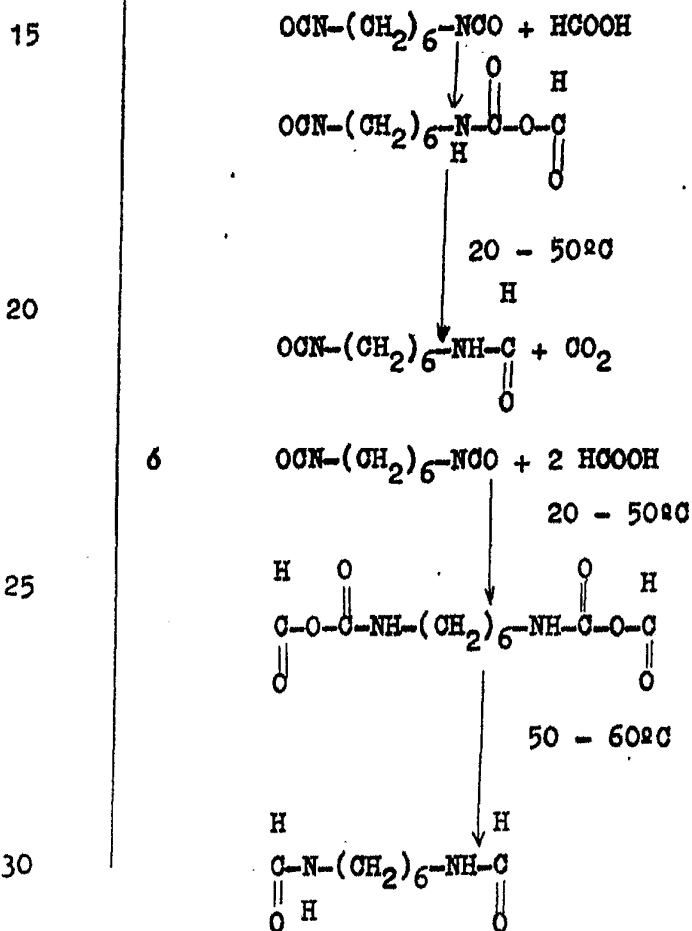
30

(x = 1) incrementa al aumentar las cantidades de hexametilendiisocianato al comienzo de la reacción, seguido por la separación del exceso sin reaccionar, por ejemplo por destilación de capa delgada, y en la reacción de 8 moles de hexametilendi-



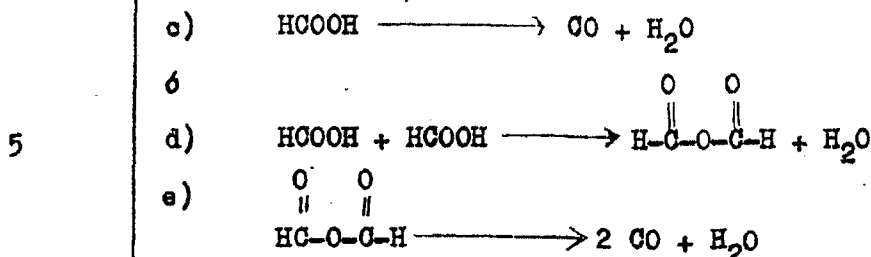
isocianato con un mol de ácido fórmico para (I), a un valor entre 65 y 68 % en peso aproximadamente en la reacción de 24 moles de hexametildisocianato con 1 mol de ácido fórmico para (I), a entre 78 y y 79 % en peso aproximadamente en la reacción de 32 moles de hexametildisocianato con 1 mol de ácido fórmico para (I) y a 89 % en peso aproximadamente en la reacción de 40 moles de hexametildisocianato con 1 mol de ácido fórmico para (I).

A partir de los equilibrios CO_2 y CO medidos y a partir de la distribución de los componentes, determinada por cromatografía de gel, puede apreciarse que la reacción de hexametildisocianato con ácido fórmico, o compuestos que liberan ácido fórmico, no solo viene acompañada por las reacciones





bajo el efecto separador de agua del hexametildisocianato en exceso, sino también por las reacciones

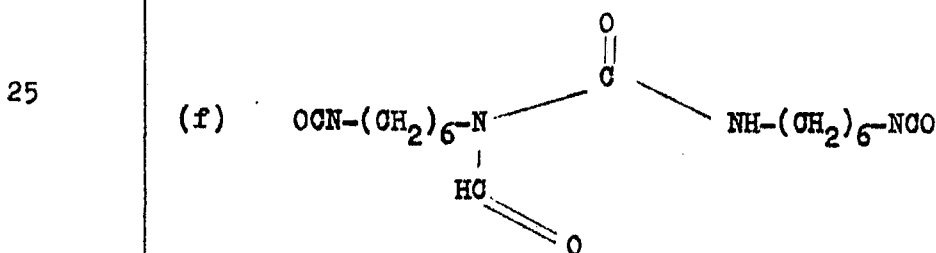


10

Quando se emplea ácido fórmico como componente de reacción, la cantidad determinada de CO, tal y como se muestra por el examen comparativo de la distribución de componentes en los productos de reacción por cromatografía de gel, es una medida de la biuretización que tiene lugar durante la reacción, debido a que el agua desaparece completamente durante la biuretización en una reacción paralela.

15

Las reacciones c), d), e), pueden suprimirse a temperaturas del orden de -20 a 20°C. A temperaturas superiores a 20°C, las reacciones c), d) y e), que siempre contribuyen hacia la biuretización, tienen lugar en un grado incrementado, a 100-130°C aproximadamente, en un grado de 30 a 40 %, basado en la reacción e), especialmente la formación de un N-formilhexilmonoisocianato, lo cual representa la etapa preliminar en la formación de:

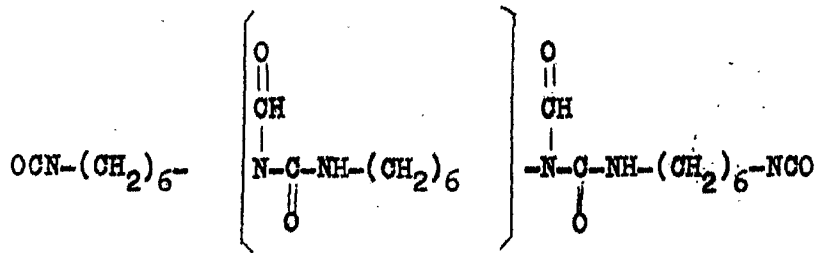


30

es decir, el primer miembro de la serie homóloga de N-poli-formil-poliurea-diisocianatos que corresponden a la fórmula:



5



(n = 0 - 10, preferiblemente 0 - 6).

10

Como norma, es muy notable que las mezclas preparadas a partir de hexametilendiisocianato y ácido fórmico, estén prácticamente libres de hexametilendiisocianato diméricos (uretdionas) y poliuretdionas.

15

Por otra parte, es también importante que cuando se añade ácido fórmico, gota a gota, a hexametilendiisocianato, el cociente de CO₂/CO deberá ser de 1,882, es decir ascender a 1,9 aproximadamente, tanto en el término de la formación de anhídridos mixtos como en el término de la reacción de N-formilación a temperaturas por encima de 100-130°C aproximadamente. De hecho, el cociente CO₂/CO deberá ser exactamente 1, según lo descrito en la Patente alemana No. 1.174.760, en función de las condiciones de temperatura allí descritas. Además del análisis por cromatografía de gel, el cociente CO₂/CO encontrado de 1,882 indica por sí mismo claramente que las mezclas de poliisocianato según la invención contienen grandes proporciones de grupos N-formilo.

20

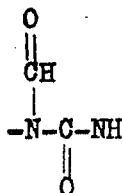
25

Por consiguiente, la reacción de hexametilendiisocianato con ácido fórmico puro, proporciona biurets además de ureas N-formiladas que actúan como estabilizadores según la invención. Por lo tanto, la reacción de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con ácido fórmico puro, proporciona biurets además de ureas N-formiladas, utilizadas

30



5 como estabilizadores según la invención. Mediante la separación del exceso de isocianato de partida sin reaccionar, por ejemplo por destilación de capa delgada, es posible así obtener mezclas que contienen de 1 a 36 % en peso, con preferencia de 10 a 20 % en peso, de los siguientes grupos urea formilados:



10 Estos grupos, que son de una significación crucial en la invención, están presentes en las mezclas según la invención, preferiblemente en forma de di-isocianatohexil)ureas formiladas y ω, ω' -diisocianatohexil/y polihexametileno poliureas, que pueden contener otros grupos isocianatohexilo, opcionalmente a través de ramificaciones biuret. Estas mezclas, o sus mezclas con biuret-poliisocianatos convencionales, basados en hexametilendiisocianato, representan las mezclas según la invención. Como ya se ha mencionado, las mezclas se pueden añadir a los biuret-isocianatos convencionales, basados en hexametilendiisocianato. Las relaciones cuantitativas se eligen de modo tal que las mezclas según la invención contengan de 1 a 36 % en peso, con preferencia de 1,6 a 18 % en peso, de grupos urea formilados:



30 La presencia de los citados grupos urea N-formilados en las mezclas según la invención, solo es esencial para



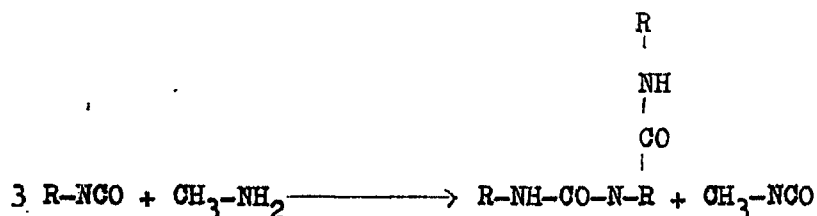
5 el efecto estabilizante obtenido según la invención. En parti-
cular, esto significa que el tipo de sustituyentes sobre los
grupos urea N-formilados; esencial para la invención, es de
una importancia secundaria. Así, en principio, debería ser to-
talmente posible estabilizar biuret-polisocianatos, basados
en hexametilendiisocianato, utilizando ureas N-formiladas uti-
lizadas según el principio antes descrito por reacción de cual-
quier isocianato alifático, aralifático o cicloalifático con
ácido fórmico. Sin embargo, y en la práctica, las ureas N-for-
miladas usadas como estabilizadores, no se producirán a par-
tir de monoisocianatos, debido a que las ureas N-formiladas
así obtenidas no contendrían ningún grupo isocianato adicional
y no sería posible así su incorporación en los plásticos de
poliuretano obtenidos finalmente a partir de las mezclas esta-
bilizadas. Las ureas N-formiladas basadas en el mismo diiso-
cianato, se usan con preferencia según la invención para esta-
bilizar los biuret-polisocianatos basados en hexameten-
diisocianato.

15
20 Otro método posible para preparar las mezclas esta-
bilizadas según la invención consiste en una reacción en una
sola etapa en la cual la reacción biuretizante, conocida per
se, se efectúa haciendo reaccionar hexametilendiisocianato con
agentes biuretizantes, en presencia de ácido fórmico o com-
puestos que liberan ácido fórmico.

25
30 En el contexto de la invención, los agentes biureti-
zantes son compuestos químicos que reaccionan con isocianatos
orgánicos a temperaturas elevadas, para formar biurets. Los
agentes biuretizantes monofuncionales son compuestos que, uti-
lizados en una cantidad de 1 mol en una reacción estequiométrí-
ca, convierten 3 moles de grupos isocianato a un grupo biuret.



Ejemplos típicos de agentes biuretizantes monofuncionales son, por ejemplo, agua o metilamina. Por ejemplo, el agente biuretizante monofuncional, metilamina, usado en una cantidad de 1 mol, reacciona con 3 moles de monoisocianato, según la siguiente ecuación, para formar el correspondiente biuret:



Un agente biuretizante difuncional típico es, por ejemplo, 1,4-bis-(dimetilhidroximetil)-benceno que, en una reacción estequiométrica, es suficiente, incluso en una concentración 0,5 molar, para convertir tres grupos isocianato en un grupo biuret.

Los agentes biuretizantes preferidos son agua, compuestos liberadores de agua, alcoholes terciarios y, más especialmente, tero-butanol, monoaminas primarias tales como metilamina, etilamina, propilamina y similares. Según esta segunda forma de realización para la producción de mezclas según la invención, estos agentes biuretizantes se pueden usar en mezcla con ácido fórmico o incluso en una forma en la cual se combinan químicamente con ácido fórmico. Ejemplos de agentes formilantes y biuretizantes combinados de este tipo son, por ejemplo, sales de ácido fórmico con las aminas primarias antes citadas o incluso dihidrato de ácido oxálico, ya que se ha encontrado que, a 100-120°C, los poliisocianatos descomponen ácido oxálico en un grado, para formar dióxido de carbono y ácido fórmico y, en un grado bastante menor, para formar agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono.



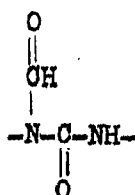
Naturalmente, también es posible usar sales de ácido oxálico con las aminas primarias ya citadas, como agentes formilantes y biuretizantes combinados.

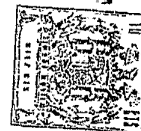
5 En el segundo método de obtención de las mezclas estabilizadas según la invención, se hace reaccionar hexametilendiisocianato con la combinación de agente biuretizante y ácido fórmico (potencial), utilizándose de 3 a 50 y preferiblemente de 4 a 18 moles de diisocianato por mol de ácido fórmico (potencial) más agente biuretizante (estando basadas estas cifras en el número total de moles de agente biuretizante más moles de ácido fórmico). La relación molar entre ácido fórmico (potencial) y agente biuretizante es con preferencia de 14:1 a 1:14 y, más especialmente, de 2:1 a 1:2. Todas las referencias cuantitativas al agente biuretizante, están basadas en el agente biuretizante monofuncional.

15 En el segundo método para producir las mezclas estabilizadas, el hexametilendiisocianato se introduce preferiblemente en primer lugar, seguido por la adición gota a gota gradual de la mezcla de ácido fórmico y agente biuretizante, a 80-130°C, preferiblemente a 90-130°C. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se calienta preferiblemente durante 1 a 3 horas, a 130-190°C, en función del agente biuretizante. El hexametilendiisocianato sin reaccionar se separa entonces, con preferencia por destilación de capa delgada.

20 Las mezclas según la invención que contienen de 1 a 36 % en peso, más especialmente de 1,6 a 18 % en peso de las siguientes ureas N-formiladas

30





se forman directamente de este modo, en una sola operación.

Los agentes biuretizantes se pueden añadir, desde luego, conjuntamente con ácido fórmico en solución en disolventes orgánicos inertes, por ejemplo durante la preparación de las mezclas de poliisocianato según la invención. Se ha encontrado que para esta finalidad son particularmente adecuados los disolventes polares, tales como acetonitrilo, propionitrilo, dioxano, tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano y también acetona, metiletilcetona, acetato de butilo.

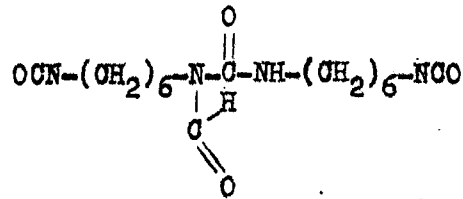
Con el fin de incrementar su funcionalidad NCO por ejemplo, las mezclas de poliisocianato según la invención, que contienen grupos N-formilo, se pueden modificar in situ usando trioles tales como glicerol o trimetilolpropano, o ácido succínico o ácido adípico, en proporciones de 0,1 a 0,5 moles por mol de ácido fórmico. De este modo se forman proporcionalmente por lo menos poliisocianatos trifuncionales o tetrafuncionales.

Puede ser también conveniente llevar a cabo las reacciones antes mencionadas en recipientes cerrados, bajo la presión natural de los gases desprendidos, especialmente CO₂ y CO, es decir a 2-60 atmósferas, al objeto de evitar las pérdidas por evaporación de hexametildisocianato y de ácido fórmico y agua, y, por consiguiente, la formación de poliureas sustancialmente insolubles en los conductos de descarga de los aparatos empleados.

Otra variación interesante del proceso, consiste en llevar a cabo la reacción de N-formilación con ácido fórmico a 100-130°C aproximadamente, en cuyo caso el ácido fórmico es arrastrado en el hexametildisocianato en forma de vapor bajo presión reducida, con preferencia bajo 200 a 20 Torr. Una



característica diferencial de las mezclas según la invención, preparadas de este modo, consiste en el hecho de que son claras casi como el cristal. Proporcionando una relación molar de 10 moles de hexametildisocianato a 1 mol de ácido fórmico gaseoso, el diisocianato correspondiente a la fórmula



puede ser enriquecido en un 42 % en peso aproximadamente, según el análisis por cromatografía de gel. Puede ser conveniente usar catalizadores que aceleren la reacción biuretizante, tales como ácido clorhídrico, fosgeno, o catalizadores según la publicación de patente alemana No. 1.931.055, especialmente en aquellos casos en donde se utilizan ácido fórmico y alcoholes terciarios como agentes formilantes y biuretizantes. Incluso en aquellos casos en donde las mezclas de poliisocianatos según la invención, se preparan de acuerdo con la publicación de patente alemana citada, y teniendo en cuenta las proporciones de ácido fórmico o donadores de ácido fórmico, utilizadas, que son unos factores cruciales en el proceso según la invención, se obtienen los rendimientos en volúmen-tiempo mejorados del proceso de la publicación de patente alemana 1.931.055 sin ningún cambio en viscosidad, la cual es bastante reducida en comparación con la de los biuret-poliisocianatos convencionales, y en adición las mezclas de poliisocianato que contienen grupos N-formilo se encuentran estabilizadas contra la inversión monomérica.

Además del tipo de agentes formilantes y biuretizantes usados en la preparación de las mezclas de poliiso-



cianatos estabilizadas según la invención, las mezclas se distinguen, de los poliisocianatos biureticos convencionales, por dos ventajas principales:

5

10

15

20

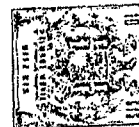
25

30

1. Se reduce grandemente la tendencia a la inversión monomérica. En general, el contenido libre en hexametilendisocianato de las mezclas recientemente preparadas según la invención, después de la separación del hexametilendisocianato en exceso por destilación de capa delgada e incluso por extracción, por ejemplo con n-hexano, asciende como máximo a 0,5 % en peso. El límite crítico de 0,17 % en peso de hexametilendisocianato libre no es superado, incluso después de un almacenamiento durante 6 meses a 25-35°C, mientras que biuret-poliisocianatos convencionales similares, recientemente preparados, tienen en general un contenido libre en hexametilendisocianato de 1,2 a 1,5 % en peso después de un almacenamiento de solo 3 semanas a 25°C.

2. Las mezclas según la invención tienen una viscosidad grandemente reducida en comparación con los biuret-poliisocianatos correspondientes, convencionales. Generalmente, las mezclas según la invención tienen una viscosidad de 300 a 6.000 cP a 20°C.

En virtud de su baja viscosidad, las mezclas según la invención son eminentemente adecuadas para utilizarse como componentes isocianatos, especialmente en la producción de lacas de poliuretano de dos componentes, libres de disolvente. Sin embargo, y básicamente, las mezclas según la in-



5 vención son adecuadas para utilizarse como diluyentes reac-
tivos para poliisocianatos convencionales. Así, la viscosi-
dad de los poliisocianatos con frecuencia altamente visco-
sos, encontrados generalmente en la química de los poliur-
retanos, puede ser reducida considerablemente añadiendo las
mezclas según la invención. Por otro lado, sería también
posible, naturalmente, aplicar la reacción de formilación
aquí descrita a otros poliisocianatos alifáticos, cicloali-
fáticos o aralifáticos, al objeto de obtener poliisocianatos
10 modificados que tienen una viscosidad grandemente reducida,
exactamente del mismo modo que se ha descrito con referencia
al ejemplo del hexametildisocianato. Las mezclas según
la invención no solo son valiosas como componentes isociana-
tos para las lacas de poliuretano de dos componentes, li-
15 bres de disolventes, sino que también se pueden endurecer
para formar lacas altamente estables a la luz y sorprenden-
temente elásticas, en presencia de catalizadores tales como,
por ejemplo, las conocidas sales orgánicas de zinc o es-
taño, con humedad atmosférica, sin necesidad de añadir com-
20 puestos o disolventes polihidroxílicos.

EJEMPLO 1 (Comparativo)

Se mezclan a temperatura ambiente, 100 partes
en peso de hexametildisocianato (5,952 moles) y 50 partes
en peso de alcohol terc-butílico (0,676 moles). La relación
25 molar corresponde a 8,8 moles de diisocianato por 1 mol de
terc-butanol. La temperatura de la mezcla de reacción se
incrementa a 160°C en un periodo de unos 30 minutos. A esta
temperatura se inicia un fuerte desprendimiento de dióxido
de carbono e isobutileno. La temperatura se incrementa
30 entonces lentamente a 185°C en un periodo de de 30 minutos



más. Después de un tiempo total de 3 horas aproximadamente a 185°C, cesa el desprendimiento de CO₂ e isobutileno gaseoso, indicando el término de la reacción. El producto de reacción se libera entonces de hexametilendiisocianato monomérico en un evaporador de capa delgada, bajo una presión de 0,2 Torr y a una temperatura de 175°C. Se obtienen unas 284 partes en peso de un biuret-poliisocianato viscoso. Contenido NCO: 21,3 % en peso. El producto tiene una viscosidad de 5.200 cP a 20°C.

5

Según el análisis de cromatografía de gel y separación en fracciones individuales utilizando tetrahidrofurano como eluente, el biuret-poliisocianato así preparado muestra el siguiente contenido monomérico y la siguiente composición molecular:

10

Distribución de componentes

15

Hexametilendiisocianato:	0,5 % en peso
Hexametilendiisocianato dimérico, peso molecular 336: aproximadamente	2,3 % en peso
Trisocianatohexilbiuret, peso molecular 478: aproximadamente	37,9 % en peso
Poliisocianatopolibiuret, peso molecular 789: aproximadamente	23,9 % en peso
Poliisocianatopolibiuret, peso molecular 1099: aproximadamente	11,9 % en peso
Poliisocianatopolibiuret, peso molecular aproximado 1410: aproximadamente	6,8 % en peso
Poliisocianatopolibiurets y poliisocianatos de peso molecular relativamente alto es decir > 1600: aproximadamente	16,6 % en peso

20

25

30



5 Cuando esta mezcla de biuret-poliisocianatos es atemperada durante 4 semanas a 50°C, el contenido monomérico de hexametilendiisocianato incrementa de 0,5 a 1,1 % en peso. Este y todos los valores analíticos siguientes fueron determinados por cromatografía de capa delgada, cromatografía de gases o cromatografía de gel. En consecuencia, el límite establecido de 0,7 % de hexametildiisocianato, fue excedido en $\Delta + = 0,4 \%$.

EJEMPLO 2

10 La relación molar de hexametilendiisocianato a ácido fórmico = 8,1 aproximadamente.

15 Bajo nitrógeno, y a 95-98°C, se calientan primero 2.688 g (16 moles) de hexametilendiisocianato. A continuación se añaden 92 g (unos 2 moles) de ácido fórmico al 98 %, gota a gota, con agitación durante un periodo de 2,5 horas en cuyo tiempo se interrumpe el flujo de nitrógeno. Inmediatamente comienza el desprendimiento de CO₂ y CO, en una relación en volumen de 3:1 aproximadamente (a continuación 2:1 aproximadamente) una vez añadido el ácido fórmico, se encuentra un volumen de gas desprendido de 54,4 litros. Después

20 de agitar durante una hora a 100°C, la cantidad de gas desprendido asciende a 64,4 litros de CO₂ + CO. Composición media: aproximadamente 2 partes en volumen de CO₂ + 0,8 partes en volumen de CO.

25 La mezcla de reacción se agita entonces durante 2 horas a una temperatura interna de 130°C. El desprendimiento residual de gas es mínimo y asciende solamente a unos 3 litros. Total de CO₂ + CO % 67,7 litros.

% NCO- de la solución : 42,0

30 Viscosidad η 20°C: 6,2 cP



5

Si bien la solución es completamente clara a temperatura ambiente, se filtra antes de la cromatografía de capa delgada con el fin de eliminar partículas de polvo, etc. La cromatografía de capa delgada de la solución en bruto se efectúa a 175°C/0,1 Torr aproximadamente:

Rendimiento: 710 g (basado en el ácido fórmico usado = sustancialmente 100 % del rendimiento teórico).

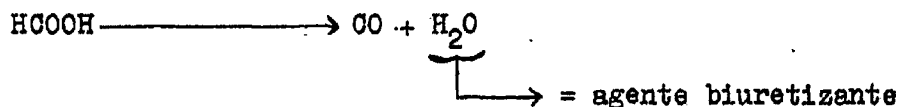
Producto final: 23,1 % NCO; $\eta_{20°C} = 827$ cP

10

Contenido monomérico residual: aproximadamente 0,3 % en peso de hexametilendiisocianato.

15

La determinación analítica continua de gases de la proporción de monóxido de carbono y dióxido de carbono, demuestra que solamente se desprenden unos 15 litros de CO del contenido teórico de CO de 44,4 litros para las reacciones biuretizantes puras. El grado de biuretización por el ácido fórmico usado, esencialmente debido a



20

asciende solamente a un 34 %, es decir un 66 % en peso del ácido fórmico usado para la reacción se combina en forma de grupos N-formilo. El grado de formilación determinado a partir del análisis de gases es claramente consistente con el determinado de la separación mucho más exacta de los componentes individuales de la mezcla de reacción por cromatografía de gel.

25

La mezcla de biuret-poliisocianato conteniendo N-formilurea y N-poliformil-urea-poliisocianato, muestra la siguiente distribución de componentes en un cromatograma de gel:

30



<u>Distribución de componentes</u>	
	Hexametilendiisocianato: 0,4 % en peso
	N-formildiidisocianatohexilurea, peso molecular: 36 % en peso
	Triisocianatohexilbiuret, peso molecular 478: 34,5 % en peso
5	Poliformil-poliurea- diisocianatos, peso molecular 678: 11,8 % en peso
	Polisocianatopolibiuret, peso molecular 796: 8,8 % en peso
	Poliformil-poliurea-poliiso- cianatos, peso molecular 1018: 3,6 % en peso
10	Polisocianatopolibiurets, peso molecular 1114: 2,5 % en peso
	Polisocianatos de elevado peso molecular de estructura poliformil-poliurea y polibiuret, peso molecular >1600: 2,9 % en peso
15	
	Contenido total en -N(CHO)-CO-NH: aproximadamente: 15,1 % en peso

Mientras que en el ejemplo 1 el contenido mono-
mérico del producto incrementa a 1,1 % de hexametilendiiso-
cianato después de un almacenamiento durante 4 semanas a
50°C, de modo que el límite monomérico establecido de 0,7 %
en peso de hexametilendiisocianato es superado en
 $\Delta = + 0,4$ % en peso y la inversión absoluta de hexametilendiisocianato asciende a + 0,6 %, el atemperado de la mezcla según la invención, bajo exactamente las mismas condiciones, demuestra que, después de un almacenamiento durante 4 semanas a 50°C, el valor original de hexametilendiisocianato a subido desde 0,4 a solo 0,5 %. En consecuencia, la mezcla de polisocianato según la invención muestra una notable



estabilidad en almacenamiento y permanece por debajo del límite monomérico antes mencionado de 0,7 % en $\Delta = - 0,2 \%$, incluso después de un almacenamiento durante un mes a 50°C. A pesar del atemperado, la viscosidad de la mezcla permanece sustancialmente en el valor notablemente bajo, antes citado, de aproximadamente 850 cP a 50°C. El límite monomérico de 0,7 % no es excedido incluso cuando la mezcla de poliisocianato según la invención se almacena durante 3 semanas.

5

EJEMPLO 3

El siguiente ejemplo demuestra la excelente reproducibilidad del ejemplo 2, acortándose la post-reacción a 130°C en media hora con respecto al ejemplo 2.

Después de la cromatografía de capa delgada se obtiene una mezcla de poliisocianato que tiene un contenido NCO de 22,9 % y una viscosidad de 867 cP a 20°C.

15

El análisis por cromatografía de gel muestra la siguiente distribución de componentes:

Hexametildisocianato:	0,4 % en peso
N-formildisocianatohexilurea, peso molecular 338: aproximadamente	35,8 % en peso
Triisocianatohexilbiuret, peso molecular 478:	35,5 % en peso
Poliformil-poliureadisocianatos, peso molecular aprox. 678	aproximadamente 11,9 % en peso
Poliisocianato-polibiuuret, con- teniendo posiblemente algunos grupos N-formilo, peso mole- cular 796:	aproximadamente 8,1 % en peso
Poliformil-poliurea-poliiso- cianatos, peso molecular 1018:	aproximadamente 3,5 % en peso
Poliisocianatopolibiurets peso molecular 1114:	aproximadamente: 2,1 % en peso

20

25

30



Polisocianatos de elevado peso molecular de estructura poliformilurea y polibiuret, peso molecular < 1600 : aproximadamente 2,7 % en peso

-N(CHO)-CO-NH-: aproximadamente 14,8 % en peso

5

10

15

20

25

30

Mientras que en el ejemplo 1 el contenido monomérico del producto incrementa desde su nivel original de 0,5 % en peso a 1,1 % en peso de hexametildisocianato monomérico después de un almacenamiento durante 4 semanas, de modo que el límite monomérico establecido de 0,7 % en peso de hexametildisocianato es superado en $\Delta = + 0,4$ % en peso, y la inversión absoluta de hexametildisocianato asciende a $\Delta = + 0,6$ %, el atemperado de la mezcla según la invención, efectuado del mismo modo exactamente a 50°C, muestra que el nivel original de hexametildisocianato monomérico de 0,4 % en peso, a subido a solo 0,5 % en peso, en otras palabras el incremento Δ x encontrado está dentro de los límites de error. En consecuencia, la mezcla según la invención muestra una notable estabilidad en almacenamiento y permanece por debajo del límite monomérico antes mencionado de 0,7 % en peso de hexametildisocianato en $\Delta - 0,2$ % en peso, incluso después de un almacenamiento durante un mes a 50°C. El contenido en monómero incrementa solamente a 0,6 % en peso después de un almacenamiento durante 3 semanas a 80°C y asciende solamente a 0,7 % en peso de hexametildisocianato monomérico después de un almacenamiento durante 4 semanas a 80°C.

EJEMPLO 4

Se mezclan 100 partes en peso de un biuret-polisocianato al 100 %, que tiene la distribución de componentes



por cromatografía de gel especificada en el ejemplo 1, con 100 partes en peso de la mezcla según la invención, como se ha descrito en el ejemplo 3. El efecto de mezclado es tal que la viscosidad original del producto de calidad comercial 100 % de 5.200 cP aproximadamente a 20°C, cae a 1.100 cP. En consecuencia, el efecto disminuidor de la viscosidad de la mezcla según la invención sobre los biuret-poliisocianatos altamente viscosos, es extremadamente fuerte. La mezcla tiene un contenido monomérico de 0,4 % en peso de hexametilendiisocianato. La distribución de componentes en la mezcla 1:1, calculada a partir de las distribuciones de componentes de los ejemplos 1 y 3, asciende ahora a:

	Hexametilendiisocianato:	0,4 % en peso
15	Hexametilendiisocianato dimérico, peso molecular 336:	aproximadamente 1,2 % en peso
	Triisocianatohexilbiuret, peso molecular 478:	aproximadamente 37,2 % en peso
	N-formildisocianatohexilurea, peso molecular 338:	aproximadamente 19,5 % en peso
20	Poliformil-poliurea - diisocianatos peso molecular 678:	aproximadamente 5,9 % en peso
	Poliisocianatopolibiurets, peso molecular 796:	aproximadamente 14,2 % en peso
	Poliisocianatopolibiurets, peso molecular 1099:	aproximadamente 7,1 % en peso
	Poliisocianatopolibiurets, peso molecular 1410:	aproximadamente 4,7 % en peso
25	Poliformilureapoliisocianatos, peso molecular 1018:	aproximadamente 1,7 % en peso
	Poliisocianatos de elevado peso molecular con estructuras poliformilurea y polibiuret, peso molecular 1500:	aproximadamente 1,4 % en peso
30	Poliisocianato-polibiurets de alto peso molecular, peso molecular 1500	aproximadamente 7,6 % en peso



-N(CHO)-CO-NH-; aproximadamente: 7,4 % en peso

5 Si bien la mezcla de biuret-poliisocianatos usada para preparar la mezcla según la invención, experimenta un incremento en su contenido monomérico de hexametilendiisocianato desde 0,4 % en peso a 1,2 % en peso, después de un almacenamiento durante 4 semanas a 50°C, de modo que el límite monomérico establecido de 0,7 % en peso es superado en
10 $\Delta + 0,5$ % y la inversión absoluta de hexametilendiisocianato asciende a $\Delta = + 0,8$ % en peso, el almacenamiento de la mezcla según la invención, es decir la mezcla de éste ejemplo, durante 4 semanas a 50°C, causa un incremento en el contenido monomérico a solo 0,7 % en peso de hexametilendiisocianato monomérico, es decir dentro del límite antes
15 mencionado de 0,7 % en peso de hexametilendiisocianato.

EJEMPLO 5

Se preparan las mezclas según la invención teniendo una distribución de componentes similar a la del ejemplo
20 4, constituyendo la diferencia el que los componentes individuales no son mezclados, pero en su lugar la biuretización y formación de los urea- y poliurea-poliisocianatos, conteniendo grupos N-formilo, se efectúan in situ, es decir en una sola operación, como sigue:

- 25 a) Se calientan 74 partes en peso (1 mol) de *terc*-butanol y 46 partes en peso (1 mol) de ácido fórmico al 98 % aproximadamente, con 2.688 partes en peso de hexametilendiisocianato (16 moles), primero a 98°C, a continuación durante 2 horas a 140°C y luego durante 2 horas a
30 185°C, purificándose la mezcla de poliisocianatos



en un evaporador de capa delgada hasta un contenido residual de 0,4 % de hexametilendiisocianato. Porcentaje de NCO de la mezcla de poliisocianato= 22,8 %.

5

b) Una mezcla de 46 g de ácido fórmico anhidro (1 mol) y 18 partes en peso de agua (1 mol) se hace reaccionar a 97°C con 2.688 partes en peso de hexametilendiisocianato (16 moles), manteniéndose la mezcla de reacción a 130°C durante 3 horas y liberándose a continuación de hexametilendiisocianato monomérico en un evaporador de capa delgada. Contenido residual de hexametilendiisocianato monomérico: 0,3 % en peso. Porcentaje de NCO de la mezcla de poliisocianatos: 23,1 %.

10

15

c) En la forma descrita en b), se hacen reaccionar 75,6 partes en peso de ácido fórmico acuoso al 86 %, conteniendo 65 partes en peso de ácido fórmico (1,41 moles) y 10,6 partes en peso de agua (0,59 moles) y 2.688 partes en peso de hexametilendiisocianato (16 moles), liberándose del hexametilendiisocianato en exceso en un evaporador de capa delgada. Contenido residual en hexametilendiisocianato: 0,4 % en peso. Porcentaje NCO de la mezcla de poliisocianatos: 23,4 %.

20

25

d) En la forma descrita en b), se reaccionan y purifican 63 partes en peso de formato amónico (1 mol) y 2.688 partes en peso de hexametilendiisocianato (16 moles). Contenido residual en hexametilendiisocianato: 0,5 % en peso. Porcentaje NCO de la mezcla de poliisocianatos: 21,8 %.

30

e) Como en b) se reaccionan y purifican 172 partes en peso de N,N'-bis-formil-hexametilendiamina y 672 partes en peso (4 moles) de hexametilendiisocianato. Contenido



residual en hexametilendiisocianato: 0,4 % en peso. Porcentaje NCO del poliformil-poliurea-poliisocianato: 21,4 %.

Las mezclas de poliisocianatos resultantes, que contienen grupos N-formilo, muestran todas una estabilidad aumentada después de un almacenamiento durante 4 semanas a 50°C en comparación con el ejemplo 1, y tienen los siguientes contenidos monoméricos de hexametilendiisocianato los cuales son grandemente reducidos en comparación con los del ejemplo 1, determinados analíticamente por cromatografía de capa delgada:

- 5
- 10
- a) 0,6 %
- b) 0,7 %
- c) 0,6 %
- d) 0,6 %
- e) 0,5 %

15 Según la cromatografía de gel, todos los poliisocianatos a) hasta e) tienen contenidos en biuret-poliisocianatos de 29 a 34 % en peso aproximadamente. El contenido en -N(CHO)-CO-NH- es de 7 a 9 % en peso, en cada caso.

EJEMPLO 6

20 Una mezcla de poliisocianatos que contiene grupos biuret, preparada a partir de 1 mol de agua y 16 moles de hexametilendiisocianato, y purificada por destilación de capa delgada, tiene una viscosidad de 3.049, un contenido NCO de 23,5 y un contenido residual en hexametilendiisocianato de 25 0,4 % en peso, según el cromatograma de gel, posee la siguiente distribución de componentes:

Hexametilendiisocianato: 0,4 % en peso
Hexametilendiisocianato dimérico (uretdiona) peso molecular 336: aproximadamente 4,5 % en peso
30 Trisisocianatohexilbiuret, peso molecular 478: aproximadamente 51,5 % en peso



	Poliisocianatobiuret, peso molecular 789:	aproximadamente	17,4 % en peso
	Poliisocianatopolibiuret, peso molecular 1099:	aproximadamente	8,9 % en peso
5	Poliisocianatopolibiuret, peso molecular 1410:	aproximadamente	7,0 % en peso
	Poliisocianatopolibiuret, peso molecular 1720:	aproximadamente	3,0 % en peso
10	Poliisocianato-polibiurets de alto peso molecular, posiblemente con grupos uret-diona y isocianurato, peso molecular >1700:	aproximadamente	7,0 % en peso

15 La mezcla de biuret-poliisocianatos tiene un contenido monomérico de hexametilendiisocianato de 0,9 % en peso después de un almacenamiento durante solo 4^{tes} semanas a 50°C y, por lo tanto, excede del límite monomérico de hexametilendiisocianato, establecido, de 0,7 % en peso en + 0,2 % en peso. Sin embargo, cuando se mezclan 100 partes en peso de

20 esta mezcla de poliisocianatos con 100 partes en peso de la mezcla de poliisocianatos según la invención conteniendo grupos N-formilo, descrita en el ejemplo 2, la mezcla obtenida permanece por debajo del límite de 0,7 % después de un almacenamiento durante 4 semanas a 50°C y, según el cromatograma de capa delgada, tiene un contenido en hexametilendiisocianato de 0,7 %.

25

EJEMPLO 7

Por el procedimiento del ejemplo 2, se obtienen poliisocianatos particularmente interesantes que contienen



grupos N-formilo con una viscosidad grandemente reducida según la invención, excepto que se hacen reaccionar 20 moles de hexametildiisocianato con 1 mol de ácido fórmico. La purificación se efectúa también como en el ejemplo 2. Contenido monomérico residual: 0,4 % en peso de hexametildiisocianato. La mezcla de poliisocianatos según la invención tiene sorprendentemente una viscosidad de solamente 350 cP aproximadamente a 20°C. Según el análisis por cromatografía de gel, consiste en los siguientes componentes:

Distribución de componentes

Hexametildiisocianato:	aproximadamente	0,4 % en peso
N-formildiisocianatohexil- urea, peso molecular 338:	aproximadamente	50,8 % en peso
Triisocianatohexilbiuret, peso molecular 478:	aproximadamente	38,5 % en peso
Poliformil-poliureadiisocianatos, peso molecular 678:	aproximadamente	4,5 % en peso
Poliformil-poliurea-poliisocianatos + poliisocianato-polibiuret, peso molecular 1114:	aproximadamente	3,9 % en peso
Poliisocianatos de elevado peso molecular de estructura poli- formil-poliurea y polibiuret, peso molecular >1300:	aproximadamente	2 % en peso
-N(CHO)-CO-NH-:	aproximadamente	12,8 % en peso

Esta mezcla de poliisocianatos de baja viscosidad representa un excelente diluyente reactivo, reductor de viscosidad, y un "licuador" que tiene grupos NCO incorporables, reactivos, para una variedad de productos de poliadición de diisocianatos de alta viscosidad, diferentes.

La citada mezcla de poliisocianatos de viscosidad extremadamente baja, según la invención, se puede usar también como un diluyente reactivo para todos los diversos



biuret-poliisocianatos de alta viscosidad mencionados a continuación y para poliisocianatos que contienen grupos ureta de trimetilpropano o glicerol, en cuyo caso que obtienen poliisocianatos libres de disolvente, de viscosidad grandemente reducida, por ejemplo en mezcla 1:1:

5

a) Un biuret-poliisocianato de hexametildisocianato y agua en una relación molar de 6:1, obtenido según la patente alemana nº 1.101.394, tiene una viscosidad de 10.500 cP a 20°C. Cuando se mezclan 100 partes en peso de este poliisocianato con 100 partes en peso de la mezcla según la invención de N-formilurea- y N-poliformilurea-poliisocianatos, descrita en el ejemplo 7, se obtiene una viscosidad de solo 2.500 cP.

10

b) Una mezcla de poliuretano-poliisocianato obtenida a partir de trimetilolpropano y hexametildisocianato en una relación molar de 1:8, y purificada, tiene una viscosidad de aproximadamente 120.000 cP a 20°C después de la separación de los monómeros por destilación de capa delgada. Cuando este poliisocianato se mezcla con la mezcla según la invención del ejemplo 7, como en a), se obtiene una viscosidad reducida de aproximadamente 12.500 cP a 20°C.

15

c) Después de la destilación de capa delgada, un biuret-poliisocianato de 20 moles de 3,3,5-trimetilol-5-isocianatometilciclohexilisocianato (=isoforonadiisocianato) y 1 mol de *terc*-butanol, tiene una viscosidad de 135.500 cP a 20°C. Cuando este poliisocianato se mezcla como en a) con la mezcla del ejemplo 7 según la invención, se obtiene una viscosidad de 12.800 cP a 20°C. Se encuentran viscosidades reducidas en aproximadamente 10^1 como en c) en biuret-poliisocianatos de 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano,

20

25

30



4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, m-xililendiisocianato, cuyas viscosidades son superiores a 130.000 cP a 20°C en ausencia del diluyente reactivo según la invención.

EJEMPLO 8 (Ejemplo de aplicación)

5 Se añaden 20 mg de una sal de zinc de ácido 2-
 etilcaproico a 10 partes en peso de la mezcla a) de baja vis-
 cosidad del ejemplo 7. El poliisocianato de baja viscosidad
 se puede colar fácilmente sobre sustratos de cualquier tipo.
 Cuando se aplica a sustratos de cristal, se obtiene una ex-
10 celente igualación sin necesidad de añadir un disolvente.
 La laca reticula en un periodo de 48 horas para formar una
 película elástica, estable a la luz, a través de los gru-
 pos úrea formados por reacción con la humedad atmosférica.

EJEMPLO 9

15 Cuando 200 partes en peso de la mezcla de poliiso-
 cianatos de viscosidad extremadamente baja, descrita en el
 ejemplo 7, conteniendo 0,2 partes en peso de agua (disuelta
 en 2 partes en peso de acetato de etilglicol), se dejan
 reaccionar, a través de la unión urea y biuretización acom-
20 pañada por la evolución de CO₂, se encuentra la siguiente
 distribución de componentes por cromatografía de gel, des-
 pués de unas tres semanas a temperatura ambiente, incremen-
 tándose la viscosidad inicial del producto desde 350 cP a
 1.723 cP aproximadamente a 20°C. La mezcla de poliisociana-
25 tos obtenida permanece completamente clara y no existe la
 formación, incluso en trazas, de poliureas insolubles.
 En un cromatograma de gel, el producto final muestra la
 siguiente composición e incremento de las gamas de peso
 molecular:



Distribución de componentes

	Hexametilendiisocianato:	aproximadamente 0,5 % en peso
	N-formildisocianatohexilurea, peso molecular 338:	aproximadamente 30,6 % en peso
5	Trisocianatohexilbiuret, peso molecular 478:	aproximadamente 15,5 % en peso
	Poliformilpoliurea- diisocianatos, peso mole- cular 678:	aproximadamente 15,1 % en peso
	Poliformilpoliurea- poliisocianatos, pe- so molecular 1018:	aproximadamente 7,7 % en peso
10	Poliformil-poliurea- poliisocianatos + po- liisocianato-poliurea, peso molecular 1114:	aproximadamente 5,4 % en peso
	Poliisocianatos de elevado peso molecular con estruc- turas poliformil-poliurea y polibiuret, peso mole- cular > 1700:	aproximadamente 25,4 % en peso

15

Por comparación con la distribución de los compo-
nentes del ejemplo 7 se puede apreciar que, por la reacción
del agua, el espectro de los polisocianatos de poliformil-
poliurea de alto peso molecular y los poliisocianato-poli-
biuret se ha desplazado en aproximadamente un 22,5 % en pe-
so en dirección hacia las zonas de mayor peso molecular.

EJEMPLO 10

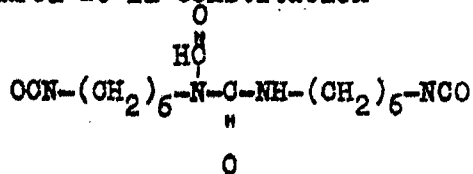
25

Este ejemplo indica una ulterior variante ventaja-
rosa del procedimiento en la obtención de las mezclas de
poliisocianato según la presente invención, obteniéndose
mezclas de poliisocianato casi claras como el agua:
1.008 partes en peso de hexametilendiisocianato (6 moles)
se calientan bajo eliminación en forma continua del oxígeno
del aire disuelto mediante una corriente de nitrógeno seco
a 60°C. A 14 Torr se aspiran ahora desde un matraz, conec-



tado a un aparato agitador, 23 partes en peso de ácido fórmico anhidro (0,5 moles) en el transcurso de 2 horas. Se sigue agitando durante 1 hora desligándose todo el dióxido de carbono del preparado de reacción. A continuación se aumenta la temperatura a 85°C desligándose en la segunda etapa unos 6,5 litros de óxido de carbono. Continuando la agitación a 120°C se completa la disociación de gas.

Mediante repetida extracción de la mezcla de reacción con n-hexano (extracción 4 veces) se retira el diisocianato monómero de la mezcla de poliisocianato. Después de retirar el agente de extracción se obtiene una mezcla de poliisocianato con una viscosidad extremadamente reducida que contiene aproximadamente un 42 % en peso del diisocianato de N-formilurea de la constitución



y aproximadamente un 15 % en peso de $-\text{N}-(\text{CHO})-\text{CO}-\text{NH}$.

Rendimiento: 376 partes en peso; contenido NCO: 24,8 %; Viscosidad a 20°C: 730 cP.

EJEMPLO 11

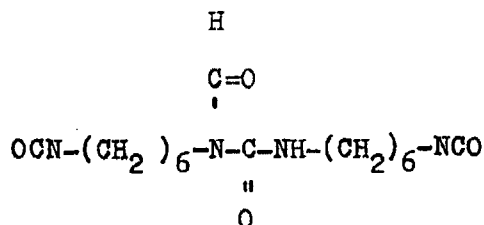
Resulta interesante usar ácido oxálico anhidro o dihidrato de ácido oxálico tanto como agente biuretizante como, al mismo tiempo, agente formilante.

De éste modo, la reacción de un mol de ácido oxálico con 32 moles de hexametildisocianato según el ejemplo 2, y después de la purificación, proporciona mezclas de poliisocianatos que contienen grupos N-formilo según la invención, con una viscosidad de 1.500 cP aproxima-



damente a 20°C. Contenido monomérico residual: 0,4 % en peso de hexametildiisocianato. La mezcla de poliisocianatos con un contenido en NCO de 22,8 %, contiene aproximadamente 25 % en peso de

5



10

y 11 % en peso de $-\text{N}(\text{CHO})-\text{CO}-\text{NH}$.

EJEMPLO 12

15

Para preparar las mezclas de poliisocianatos que contienen grupos N-formilo según la invención, es posible también usar otros donadores de ácido fórmico, como se muestra más adelante.

20

El procedimiento es como en el ejemplo 2 usando 6 moles de hexametildiisocianato y, como sustancias que actúan como agentes biuretizantes y formilantes, los siguientes compuestos, cada uno de ellos en una cantidad de 0,5 moles, en otras palabras se utiliza una relación molar de 12:1 para la formilación y biuretización:

25

- a) 30,5 partes en peso de formato amónico
- b) 38 partes en peso de formatometil amónico
- c) 22 partes en peso de N,N'-dimetilurea y 11,5 partes en peso de ácido fórmico al 98 %.

30

Al principio, la reacción se efectúa a 120°C bajo nitrógeno como un gas inerte y propulsor, tras lo cual la temperatura se aumenta a 145°C y, en ensayos b) y c), se condensa isocianato de metilo en trampas frías a -70°C/40 mm de Hg. Las mezclas se calientan entonces durante 1,5 horas



5 más a 150°C. Las soluciones son entonces liberadas de hexa-
metilendiisocianato monomérico a 0,15 Torr en un evapora-
dor de capa delgada. Se obtienen mezclas de viscosidad ex-
tremadamente baja según la invención, que tienen los siguien-
tes contenidos NCO y viscosidades a 20°C:

a) Contenido NCO: 23,3 %; 850 cP/20°C

b) Contenido NCO: 22,4 %; 956 cP/20°C

c) Contenido NCO: 22,9 %; 1080 cP/20°C

10 De acuerdo con el análisis de cromatografía de gel,
todas las mezclas de poliisocianatos tienen contenidos en
N-formilureadiisocianato de 30 a 35 % en peso y un conte-
nido en -N(CHO)-CO-NH- de aproximadamente 5,5 a 7 % en peso.

EJEMPLO 13

15 Este ejemplo demuestra sorprendentemente que los
poliisocianatos que contienen grupos N-formilo según la in-
vención, teniendo solo unos niveles de viscosidad modera-
mente incrementados, pueden obtenerse también haciendo reac-
cionar hexametilendiisocianato y ácido fórmico al 98 % apro-
ximadamente, en una relación molar de 4:1 (=a) a 3:1 (=b)
20 mediante un proceso de dos etapas, según el ejemplo 2,
y purificando el producto resultante:

a) % NCO = 22,8; viscosidad 1200 cP/20°C

b) % NCO = 18,4; viscosidad 2100 cP/20°C

25 Las mezclas de poliisocianatos según la invención
contienen aproximadamente 15 % en peso de diisocianato-hexil-
N-formilurea monomérica y solamente un 15 % en peso de biu-
ret-poliisocianatos. El resto consiste en N-poliformil-poli-
urea-poliisocianatos. Contenido en -N(CHO)-C-NH- ,

0

30 32 a 36 % en peso aproximadamente.



5

Para un contenido monomérico residual de 0,4 % en peso en a), se encuentra un incremento en el contenido monomérico de solo 0,2 % después del almacenamiento durante 4 semanas a 50°C. Por consiguiente, éste ejemplo demuestra que, incluso con una distribución de componentes altamente variables en las mezclas de poliisocianatos, según la invención, se obtiene una estabilización extremadamente eficaz contra la inversión monomérica, con respecto a los biuret-poliisocianatos del ejemplo 1 y su atemperado durante 4 semanas a 50°C.

10

EJEMPLO 14 (Ejemplo de aplicación)

15

El procedimiento es exactamente idéntico al ejemplo 5 a), excepto que se emplea como catalizador una mezcla de 0,3 partes en peso de cloruro de dimetilamonio, 0,5 partes en peso de cloruro de N-N-dimetilhidrazinio y 1,5 partes en peso de cloruro de ácido dimetilcarbámico, efectuándose la reacción a una temperatura de 165°C.

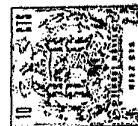
20

En comparación con la reacción sin catalizar, se encuentra una disociación de *terc*-butiluretano grandemente acelerada, obteniéndose una mezcla de poliisocianatos que contiene grupos N-formilo según la invención de viscosidad grandemente reducida y de elevada estabilidad de color bajo calor. Cuando se estufa con compuestos polihidroxílicos, proporciona lacas sustancialmente incoloras de estabilidad a la luz y retención de brillo extremadamente elevados $\eta_{20^{\circ}\text{C}}$: 1337 cP; contenido en NCO: 26,15 %; rendimiento: 234,5 partes en peso.

25

30

Las lacas de estufado, no pigmentadas, de la mezcla de poliisocianatos de este ejemplo, permanece incolora durante periodos prolongados a temperaturas de hasta



200°C, mientras que los poliisocianatos producidos en ausencia de catalizador, muestran rayas de color marrón después de estufarse con compuestos polihidroxílicos.

EJEMPLO 15 (Ejemplo de aplicación)

5 100 partes en peso de un poliéster de 3 moles de ácido ftálico y 4 moles de trimetilolpropano (10,1 % de OH) se procesan a una pasta con 100 partes en peso de una mezcla de partes iguales de tolueno, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de glicolmonometiléter y con 105 partes
10 en peso de dióxido de titanio (tipo rutilo). A la pasta resultante se añaden otras 179 partes en peso de la mezcla disolvente y 2 partes en peso de polivinilmetiléter. La mezcla del ejemplo 2 según la invención (106 partes en peso) se añade como reticulador a la mezcla que contiene pigmento sin
15 la adición de disolvente adicional, en tal cantidad que se reticulán los grupos hidroxilo que contiene el poliéster en una relación NCO:OH de 1:1. Las mezclas tienen una pot-life suficientemente larga. Cuando las soluciones de laca se aplican a cualquier sustrato, se obtiene, después del secado,
20 lacas elásticas extremadamente resistentes. Cuando a las mezclas de laca se añaden 0,1 partes en peso de una sal de estaño (II) de ácido 2-etilcaproico o sales de zinc (II) de ácido 2-etilcaproico, las lacas obtenidas son duras, resistentes a los arañazos y a los disolventes, por ejemplo tolueno, después de solo 24 horas. No muestran signo alguno
25 de amarilleamiento tras la exposición tanto a la luz artificial como natural y exhiben propiedades de retención de brillo sobresalientes.

EJEMPLO 16 (Ejemplo de aplicación)

30 Soluciones al 75 % en peso de un poliéster de ácido



ftálico y trimetilolpropano, que tienen un contenido en grupos hidroxilo del orden de 8,5 %, en acetato de etilglicoléter y metiletilcetona (1:1), se diluyen con la mezcla de poliisocianatos según la invención, preparada según el ejemplo 3
5 (contenido en NCO, 22,9 %, 80 partes en peso), para formar una solución clara de laca, de dos componentes, que se iguala de un modo muy eficaz sin vitrificación.

A ésta mezcla se añaden 0,05 partes en peso de sal de zinc del ácido 2-etilcaproico, como catalizador. Cuando
10 la mezcla se aplica en capas finas a superficies, se forman películas de laca claras, duras de alto brillo, no amarillean-tes, en un periodo de 24 horas a temperatura ambiente.

EJEMPLO 17 (Ejemplo de aplicación)

a) 200 partes en peso de un policarbonato de hexanodiol (índice OH 56) y 168 partes en peso de un poliéster de
15 ácido adípico, neopentilglicol y hexanodiol y 1,4-butilenglicol (relación de los dioles, 1:1:1) y 200 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y 1,4-butanodiol que tiene un índice OH de 54, se mezclan sin reticulación prematura a
20 75°C con 300 partes en peso del poliisocianato de baja viscosidad que contiene grupos N-formilo descrito en el ejemplo 2 (contenido en NCO del 23,3 %). Se forman mezclas de prepolímeros NCO en ausencia de cualquier reacción de reticulación prematura, mediante reacción de los hidroxilpoliésteres lineales con las mezclas de poliisocianato según la invención,
25 utilizadas en exceso.

b) A partir de fusiones de éstas mezclas prepoliméricas NCO se pueden producir revestimientos altamente elásticos sobre cualquier sustrato, reticulando bajo el efecto
30 de la humedad atmosférica. Tienen un caracter elastomérico



y muestran una excelente estabilidad a la luz.

5 c) Cuando se añaden ξ -caprolactama, metiletiletoxi-
ma, fenol, a las mezclas NCO-prepolímeras antes mencionadas,
en ausencia de disolventes, se forman, en una reacción len-
ta, los correspondientes donadores de isocianato. Se obtienen
revestimientos elásticos, tipo caucho, aplicando los donado-
res fácilmente esparcibles que funden a 90°C y reticulándolos
con trimetilolpropano fundido.

- N O T A -

10 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental. También se hace cons-
15 tar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente,
presentada en Alemania, con fecha 1 de agosto de 1974, bajo
el número P 24 37 130.0, acogiéndose por lo tanto a los be-
neficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
20 por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en
España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE
POLIISOCIANATOS ESTABILIZADAS CONTRA LA INVERSION MONOMERICA,
caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento para preparar composiciones de
poliisocianatos estabilizadas contra la inversión monomérica,
a base de tris-(isocianatohexil)-biuret y sus homólogos supe-
riores conteniendo compuestos orgánicos con agrupaciones N-
formilurea en una concentración de 1-36 % en peso de esta
agrupación formilurea en la composición de poliisocianato,
30 caracterizado porque se hace reaccionar hexametilendiisociana



to, entre 80 y 130°C, con ácido fórmico, o con compuestos que, a esta temperatura disocian ácido fórmico y, en caso dado, ulteriores compuestos que a temperaturas más altas reaccionan con isocianatos orgánicos bajo formación de biurets, en caso dado la mezcla de reacción se calienta a continuación a 130-190°C y finalmente el hexametilendiisocianato sin reaccionar se separa por destilación o extracción.

2ª.- Procedimiento para preparar composiciones de poliisocianatos estabilizadas contra la inversión monomérica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 42 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

30 JUL 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

RECEIVED Y RUIJER
Sr. Comodoro J. Suarez Diaz

15