

442353 3.ª COPIA

Patente de Invención

Le A 15 885 - Sp

Int. Cl.:	C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS
CON ESTRUCTURA ISOCIANURATO

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

Ya se han descrito numerosos procedimientos para la obtención de productos de polimerización de isocianurato de principalmente poliisocianatos y catalizadores básicos. Aquí se obtienen en una polimerización a fondo,
5 bajo desarrollo de un gran número de anillos de cianurato

unos productos finales insolubles con caracter de material sintético o, en una interrupción prematura de la polimerización, por ejemplo, por neutralización de los catalizadores, unos productos de polimerización conteniendo grupos NCO aún solubles con estructura isocianurato y mayor funcionalidad, en comparación con los isocianatos de partida. Estos poliisocianatos solubles, de mayor peso molecular, de estructura isocianurato, se emplean en la química de los poliuretanos, por ejemplo, como humectadores para la obtención de lacas, y en la patente alemana 1 022 789 y en la patente alemana 1 027 394 se recomienda su empleo para la obtención de materiales espumados. En los últimos tiempos ha adquirido el campo de empleo mencionado en último lugar una gran importancia debido al reconocimiento de que con los poliisocianatos con estructura de cianurato y mayor funcionalidad se pueden obtener materiales espumados de poliéster altamente elásticos y además repeledores de la inflamación, siempre y cuando se trabaje bajo ausencia de los estabilizadores de la espuma tradicionales del tipo de copolímeros de bloque de organosiloxano-oxialquileno (Publicación alemana DAS 1 929 034). Con la gran importancia de esta circunstancia es comprensible que también tengan cada vez mayor importancia los procedimientos para la obtención de poliisocianatos con estructura isocianurato, siendo de especial importancia el dominio seguro en escala industrial de la polimerización de desarrollo exotérmico.

Una característica destacada de los procedimientos, hasta ahora dados a conocer, para la obtención de los poliisocianatos con estructura isocianurato es la necesidad de una interrupción prematura de la polimerización de los

poliisocianatos de partida, producida por los catalizadores básicos, a un grado de polimerización determinado.

Si esta interrupción de la polimerización, que por regla general se produce por una inactivación de los catalizadores por sustancias de reacción ácida o por agentes de alquilación, no se realiza, se obtienen con la polimerización continuamente progresando finalmente productos finales insolubles y con ello inservibles. Frecuentemente conducen las polimerizaciones exotérmicas de desarrollo incontrolado, además, a unos aumentos de temperatura peligrosos, ya incontrolables, que finalmente pueden provocar reacciones secundarias, tales como formación de carbodiimida con ulterior formación de uretonimina, con lo cual se obtienen productos finales totalmente inservibles.

En la fabricación de productos de polimerización por trimerización de isocianato repercuten también desventajosamente los tiempos de incubación frecuentemente observados antes de iniciarse la trimerización. Esto es el caso, por ejemplo, en el procedimiento descrito en la patente alemana 1 106 767. Si, según este procedimiento, a una solución de 100 partes de fenilisocianato en 100 partes de acetona se agregan 0,66 partes de trietilendiamina y 1,34 partes de óxido propilénico como co-catalizador se observa solo después de un largo tiempo de incubación de unos 70 minutos a 30°C una trimerización exotérmica. En la práctica, sin embargo, se da preferencia a una polimerización de iniciación inmediata y progreso continuo sobre una con un tiempo de incubación y después fuerte reacción exotérmica, y esto debido a la mayor seguridad de servicio.

Un procedimiento de múltiples variaciones pa-

ra la obtención de poliisocianatos con estructura isocianurato se describe en la patente alemana 1 013 869, según el cual mono- y/o poliisocianatos orgánicos monómeros se calientan en presencia de reducidas cantidades de aminas terciarias y carbamidatos monosustituídos en el nitrógeno. La interrupción de la polimerización mediante aditivos de reacción ácida es, al trabajar según este procedimiento con las aminas terciarias allí indicadas, tales como ejemplo, hexahidrodimetilanilina o dietilentriamina permetilada, sin embargo, una forzosa necesidad si se quiere interrumpir la reacción en un grado de polimerización determinado.

Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden obtener poliisocianatos solubles, conteniendo grupos NCO, con estructura de isocianurato, sin peligro alguno y sin interrumpir las polimerizaciones exotérmicas mediante aditivos, si los poliisocianatos se calientan en presencia de bases de Mannich bajo la presencia simultánea de ésteres de ácido carbamídico, monosustituídos en el nitrógeno, de isocianatos y alcoholes secundarios. Al trabajar de esta manera se ha observado, sorprendentemente, que las polimerizaciones se inician, por una parte, sin tiempos de incubación y que, por otra parte, sin la inactivación de los catalizadores mediante aditivos resultan más fácilmente controlables contra más alta se haya seleccionado la temperatura de reacción inicial. Un comportamiento así en una combinación de co-catalizador es naturalmente en alto grado deseable pues permite la obtención sin riesgo alguno de poliisocianatos aún solubles, conteniendo grupos NCO, con estructura isocianurato, también en grandes cantidades donde con otros catalizadores o combinaciones de catalizadores se presentan dificultades invenci-

bles con frecuencia para la evacuación del calor de reacción exotérmico.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliisocianatos orgánicos en presencia de catalizadores aceleradores de la trimerización de grupos isocianurato, bajo formación de isocianurato e interrupción de la reacción de polimerización con un contenido en NCO de la mezcla de poliisocianato que se forma correspondiente a un 50 a 90 % del contenido de isocianato de la mezcla de poliisocianato empleada al comienzo de la reacción de polimerización por desactivación del catalizador empleado, caracterizado porque

a) como catalizador se emplea una mezcla de bases de Mannich y esteres de ácido carbámico de isocianatos y alcoholes con grupos hidroxilo secundarios y

b) la desactivación del catalizador se logra termicamente calentando la mezcla de reacción a temperaturas de unos 90 hasta unos 150°C.

Como productos de partida para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los isocianatos alifáticos y preferentemente aromáticos polivalentes, tales como, por ejemplo, alquilendiisocianatos, tales como tetra-, penta- y hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, los xililendiisocianatos isómeros, arilendiisocianatos y sus productos de alquilación, tales como fenilendiisocianatos, neftilendiisocianatos, difenilmetandiisocianatos, tolulendiisocianatos, trifenilmetantriisocianatos. Además, los ésterisocianatos de ácidos del fósforo, tales como triéster de ácido p-isocianatofenil-fosfórico, triéster de ácido o-isocianato-

fenil-tiofosfórico, estirilfosfonato de bis-(3-isocianato-4-metilfenilo) 6, según la patente alemana 1 066 582 de isocianatos obtenidos de ésteres de ácido silícico monómero o polímero que lleva grupos amino primarios o bien silanoléter.

5 Adecuados, principalmente en combinación con poliisocianatos monómeros líquidos son, además, los isocianatos que contienen grupos uretano obtenidos de los poliisocianatos antes mencionados y compuestos conteniendo grupos hidroxilo alifáticos o aromáticos mono-y/o polivalentes en proporción
10 NCO/OH superior a 1, así como los biuret-poliisocianatos obtenidos según las patentes alemanas 1 101 394, 1 174 759 y 1 227 004 de poliisocianatos monómeros y agua, aminas primarias o bien úreas sustituidas o, en el caso de la reacción con amoníaco, los carbamilbiuret-poliisocianatos obtenibles
15 según la patente alemana 1 227 003.

Se pueden emplear simultáneamente isocianatos monofuncionales, tales como propilisocianato, fenilisocianato, p-clorofenilisocianato, su proporción no deberá ascender, sin embargo, a más de un 20 % de la combinación de isocianato a emplear según la presente invención, referido al contenido en isocianato.
20

Los isocianatos mencionados como ejemplo se pueden emplear solos o en mezcla entre sí. Como poliisocianatos que entran preferentemente en consideración sean mencionados toluilen-2,4- y toluilen-2,6-diisocianato, especialmente las mezclas de estos isómeros. Asimismo son muy adecuados el difenilmetan-4,4'-diisocianato, así como los poliisocianatos que se obtienen por fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído, o bien las mezclas de los
25 toluilendiisocianatos antes mencionados con los poliisociana-
30

tos de la serie difenilmetano mencionados en último lugar.

El procedimiento de la presente invención se efectúa en presencia de combinaciones de bases de Mannich y ésteres de ácido carbamídico de isocianatos y alcoholes secundarios como catalizadores.

Las bases de Mannich a emplear preferentemente en cantidades de 50 a 3000, especialmente de 200 a 2000 ppm, referido a la cantidad total del poliisocianato de partida pueden ser en principio aquellas de clase arbitraria, pero preferentemente se trata de aquellas de clase en si conocida a base de fenoles, tal y como se obtienen en forma conocida por reacción según Mannich de fenoles con aldehidos, preferentemente formaldehido y aminas secundarias, preferentemente dimetilamina, donde mediante selección adecuada de las proporciones molares de los componentes de partida se obtienen bases de Mannich mono- o polinucleares como mínimo con un grupo dialquilaminobencilo en la molécula además de grupos hidroxilo fenolicamente ligados. Dentro del margen de la presente invención bajo "bases de Mannich" se han de entender también aquellos productos de condensación para cuya obtención también se emplean otros aldehidos distintos al formaldehido, tal como especialmente benzaldehido. Para la obtención de las bases de Mannich, a emplear con preferencia según la presente invención, se emplean por mol de fenol por lo general 1 a 3 moles de aldehido y 1 a 3 moles de amina secundaria.

Fenoles adecuados para la obtención de las bases de Mannich a emplear preferentemente según la presente invención son los fenoles mono- o polivalentes como mínimo con un enlace OH capaz de condensar con formaldehido en la posi-

ción o y/o p con respecto a los grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos son el fenol, los cresoles, xilenoles, dihidroxibencenos, nonilfenoles, nonilcresoles, terc.butilfenoles, isododecilfenoles, etilfenoles, etc. Los fenóles empleados pueden estar también sustituidos por sustituyentes tales como cloro o bromo. En lugar de estos fenóles mononucleares se pueden emplear también fenóles polinucleares tales como 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, tetracloro- y tetrabromo-4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenil- ó 2,4'-dihidroxi-difenilmetano. Como aldehído se emplea preferentemente el formaldehído en forma de su solución acuosa formalina o como paraformaldehído ó trioxano. Las bases de Mannich que se han obtenido con otros aldehídos, tales como por ejemplo, butiraldehído o benzaldehído, son asimismo adecuadas para el procedimiento de la presente invención. Amina secundaria preferente es dimetilamina. Para la obtención de las bases de Mannich, a emplear según la presente invención, son asimismo adecuadas otras aminas alifáticas secundarias con restos C₁-C₁₈-alquilo, tales como N-metil-butilamina, aminas secundarias cicloalifáticas de fórmula HN(R₁)R₂ (R₁ = C₁-C₄-alquilo, R₂ = C₅-C₇-cicloalquilo), tal como N-metil-ciclohexilamina o también las aminas secundarias heterocíclicas, tales como, por ejemplo, piperidina, pirrolidina o morfolina.

La obtención de los compuestos a emplear como catalizadores según la presente invención se efectúa según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante adición de formaldehído a la mezcla presentada de componentes fenólicos y la dimetilamina a 50 a 100°C. Aquí se han de emplear por mol de amina secundaria como mínimo 1 mol de formaldehído para lograr una reacción lo mas amplia posible de estos com-

ponentes. El desarrollo simultáneo de un sistema poliaromático implica naturalmente el empleo de aldehído adicional sobre la cantidad correspondiente a la amina.

5 Detalles sobre la obtención de los catalizadores a emplear según la presente invención figuran también en los ejemplos.

Los ésteres de ácido carbamídico, a emplear según la presente invención como segundo componente catalizador representan productos de reacción de isocianatos orgánicos
10 arbitrarios con alcoholes secundarios arbitrarios, especialmente isopropanol, sec.butanol ó polipropilenglicoléteres mono- o polifuncionales que llevan grupos hidroxilo. Preferentemente se emplea como componente isocianato para estos ésteres de ácido carbamídico el poliisocianato a emplear como
15 isocianato de partida en el procedimiento de la presente invención, es decir, preferentemente se preparan los co-catalizadores de éster de ácido carbamídico in situ mediante adición de un alcohol que lleve uno o varios grupos hidroxilo secundarios al poliisocianato a polimerizar según la presente
20 invención. Aquí se emplean los alcoholes en una cantidad que corresponda a una proporción NCO/OH molar de 4:1 a 15:1, preferentemente 6:1 a 10:1. Naturalmente los ésteres de ácido carbamídico, a emplear como co-catalizadores según la presente invención, se pueden preparar también en un proceso de
25 trabajo independiente de polipropilenglicoléteres polifuncionales y poliisocianatos orgánicos, que no han de ser idénticos al poliisocianato de partida a emplear según la invención. No tiene influencia alguna sobre el desarrollo de la polimerización según la presente invención si un éster de ácido
30 carbamídico previamente formado y aislado se agrega al

isocianato o mezcla de isocianato a polimerizarlo, o si éste se forma por la adición del componente alcohol al isocianato a polimerizar. Los alcoholes secundarios que llevan como mínimo un grupo hidroxilo, adecuados en el sentido de la presente invención son alcoholes secundarios sencillos o se obtienen por adición de óxido propilénico a compuestos hidroxilo mono- o polifuncionales, ó a agua, según procedimientos conocidos con ayuda de catalizadores básicos o ácidos. Los productos de reacción que llevan grupos éter contienen como mínimo dos unidades de óxido propilénico y grupos hidroxilo en enlace secundario y en caso dado primario y tienen pesos moleculares hasta 1000, preferentemente, sin embargo, hasta 600. La proporción NCO/OH anterior se refiere en el caso de la presencia simultánea de grupos hidroxilo primarios, también a estos. Los polioles con menos de un 60 % de grupos hidroxilo secundarios, referido a la cantidad total de grupos hidroxilo, son menos adecuados. Como compuestos hidroxilo para la adición de óxido propilénicos son adecuados, por ejemplo; el agua, alcoholes alifáticos de fórmula general $C_nH_{2n+1}-OH$ ($n = 1 - 18$) tales como alcohol metílico, alcohol etílico, butanol, 1-decanol, 1-octadecanol, 9-octadecen-1-ol, alcohol isopropílico, 1-cloro-2-propanol, alcohol sec.butílico, 2-etil-o-hexanol, dietilenglicolmonoalquiléter, ciclohexanol, alcohol bencílico y los productos de sustitución del mismo. Además, los compuestos polioxi tales como etilenglicol, 1,2- ó 1,3-propilenglicol, butandioles, 2,2-dimetil-1,3-propan-diol, 1,6- ó 2,5-hexandiol, 1,12-octadecandiol, los compues-tos oxi insaturados, tales como 2-buten-1,4-diol, 2-butin-1,4-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritrita, sor-

5 bita. También son adecuados los compuestos que llevan grupos hidroxilo aromáticamente enlazados. Como ejemplo-sean mencionados los fenoles, cresoles, xilenoles, dihidroxibencenos, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, tetracloro- y tetrabromo-4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilo. La naturaleza de la molécula de partida empleada en la propoxilación es de importancia totalmente subordinada para el empleo según la presente invención del éster de ácido carbamídico obtenido de los poliéteres como co-catalizador.

10 Para la realización del procedimiento de la presente invención es solamente necesario agregarle al isocianato a polimerizar un alcohol secundario de la clase arriba definida, o bien un éster de ácido carbamídico monosustituido, obtenido en un proceso de fabricación independiente, 15 así como una base de Mannich. Para lograr el efecto de la presente invención se han de determinar para cada isocianato a polimerizar, o bien para cada combinación de isocianato, tres factores entre sí. Se trata aquí de 1) la clase y cantidad del alcohol mono- y/o polifuncional secundario, debiéndose determinar fundamentalmente que la eficacia de este 20 componente, que actúa como co-catalizador, depende decisivamente de la concentración de los ésteres de ácido carbamídico monosustituido que se forma o que esté presente; 2) de la clase y cantidad de la base de Mannich y 3) de la temperatura. Directrices obligatorias no se pueden dar por adelantado 25 para la selección de la concentración del sistema co-catalizador, ya que como ulterior dependencia del desarrollo de la polimerización es de influencia el contenido en cloro hidrolizable, especialmente el contenido HCl latente del isocianato a polimerizar, en forma de cloruros de ácido carbamídico 30

monosustituidos. Sin embargo se puede apreciar que a 100°C de temperatura de polimerización y con una proporción NCO/OH en el preparado de polimerización entre 4:1 a 15:1, preferentemente 6:1 a 10:1 las bases de Mannich se deben emplear en una concentración de 50 a 3000 ppm, referido al poliisocianato de partida. En todos los casos se seleccionará la concentración de las bases de Mannich con condiciones de polimerización previamente dadas con respecto a temperatura, calidad del isocianato y concentración del co-catalizador de manera que las polimerizaciones se paren por si mismas a temperaturas especialmente a partir de 100°C sin la adición de inhibidores de la polimerización. El punto de final de polimerización, que es decisivo para la constitución del poliisocianato soluble con estructura isocianurato, se determina por lo tanto por la cantidad de la base de Mannich. Si se desea un grado de polimerización más alto se puede continuar la polimerización mediante ulterior adición de catalizador de nuevo hasta un punto final definido. A temperaturas mas altas, de por ejemplo 130 - 150°C, se logran con iguales cantidades de catalizador grados inferiores de polimerización, observándose una rápida parada de la reacción. Una parada prematura de la reacción de una polimerización efectuada a temperaturas bajas de por ejemplo 70°C se puede lograr también mediante aumento de la temperatura a la zona mencionada, de manera que en el sentido del procedimiento reivindicado los preparados de desarrollo exotérmico en este caso no pueden salirse de control. Esto es, a su vez, de alta importancia industrial y por lo tanto también económica.

El hecho hallado según la presente invención de que al emplear la combinación de catalizadores esencial

**POOR
QUALITY**

según la presente invención se puede ajustar el grado de polimerización de la mezcla de reacción con una concentración de catalizadores dada mediante simple selección de la temperatura de reacción es en máximo grado sorprendente, ya que, según este principio, solo empleando la combinación de catalizadores esenciales según la invención es posible proceder. Así, por ejemplo, ensayos paralelos empleando dietilenglicol o trietilenglicol y bases de Mannich adecuadas según la presente invención, o bien empleando amines terciarias y propilenglicoléter, adecuado según la presente invención, no se logra la regulabilidad de la reacción de polimerización hallada según la presente invención mediante simple selección de la temperatura de reacción (véase también el ejemplo 10). La desactivación, según la presente invención, de la mezcla de catalizadores empleados se efectúa durante la reacción en forma sencilla mediante calentamiento del preparado de reacción por calor alimentado desde el exterior y/o que se forma durante la reacción a 90 - 150°C, preferentemente 100 - 130°C. En una forma de ejecución especialmente preferente del procedimiento de la presente invención se calienta la combinación del poliisocianato de partida a emplear según la presente invención y el alcohol secundario a la temperatura de desactivación y a esta temperatura se le agrega al preparado de reacción el segundo componente catalizador, la base de Mannich. La ventaja principal del procedimiento de la presente invención consiste en la circunstancia de que también en preparados de polimerización industriales grandes se puede evitar un "pasado" de la reacción incontrolable y que no se puede ya regular mediante enfriamiento desde el exterior, ya que la reacción exotérmica en un desarrollo de

calor demasiado fuerte tiene como consecuencia la desactivación del catalizador y con ello una interrupción de la reacción. Mediante el procedimiento de la presente invención se logra, por lo tanto, fácilmente que la polimerización se pare con un contenido en isocianato de la mezcla de reacción que corresponda a un 50 a 90 % del contenido en isocianato del poliisocianato empleado al comienzo de la reacción.

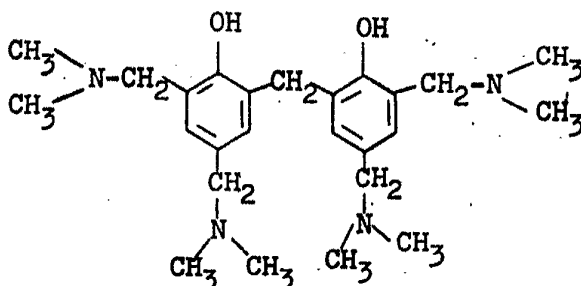
En los ejemplos a continuación se explica con más detalle la posición especial del sistema de co-catalizador según la presente invención donde también mediante ensayos comparativos con aminas terciarias tradicionales según la patente alemana 1 013 869 y también otros formadores de ácido carbámico distintos a los compuestos hidroxilo, esenciales según la presente invención, se demuestra esta posición especial.

Ejemplo 1

Obtención de una base de Mannich a emplear según la presente invención.

188 partes en peso de fenol se mezclan con 720 partes en peso de una solución acuosa al 25 % de dimetilamina, a continuación se agregan en el transcurso de 30 minutos 425 partes en peso de solución al 40 % de formalina. Se calienta durante una hora a unos 30°C y después, en el transcurso de otras 2 horas, a 80°C. Después de 2 horas a 80°C se separa mediante adición de sal común la fase orgánica de la solución acuosa y la fase orgánica se concentra por evaporación a 80 - 90°C/10 - 20 Torr. Se obtienen unas 390 partes en peso de un producto de condensación que con un contenido en nitrógeno de un 13,5 % tiene una viscosidad de unos

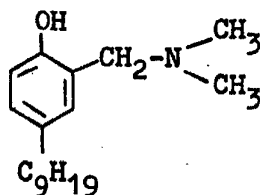
500 cP₂₅. La base de Mannich se caracteriza esencialmente por la fórmula



Ejemplo 2

Obtención de una base de Mannich a emplear según la presente invención.

220 partes en peso de p-isononilfenol y 45 partes en peso de dimetilamina en forma de una solución acuosa al 25 % se presentan a unos 25°C y a esto se agregan en el transcurso de 30 minutos 30 partes en peso de formaldehído en forma de una solución acuosa al 40 %. Después de un tiempo de reacción de una hora a 30°C se aumenta la temperatura en el transcurso de dos horas a 80°C y se deja durante otras dos horas así. Mediante adición de sal común se separa entonces la fase orgánica de la fase acuosa y la primera se concentra por evaporación a 70°V y 12 Torr. Después de concentrar las partes inorgánicas eventualmente precipitadas éstas se separan por filtración. Se obtienen 264 partes en peso de base de Mannich con una viscosidad de 218 cP 25°C. La base de Mannich se caracteriza esencialmente por la fórmula



Ejemplo 3

A 100 partes en peso de toluidendisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) se agregan 92 partes de bis-(2-hidroxi-1-propil)-éter a 80 - 90°C en el transcurso de 10 minutos. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente una hora a 90 - 100°C se obtiene un producto de reacción con un valor NCO de 38,7 % con índice de refracción n_D^{20} de 1,5570 (el desarrollo de la reacción de polimerización se puede seguir fácilmente mediante observación de los índices de refracción).

En cada caso a 300 partes en peso del producto de adición se agregan a a) 70°C, b) 130°C y c) 150°C cada vez 0,4 partes en peso del catalizador descrito en el ejemplo 1. Las polimerizaciones se inician inmediatamente y conducen en el caso a) con progresión continua de la trimerización y sin deceleración apreciable de la reacción, después de 30 minutos a un producto de reacción altamente viscoso con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5910. En el caso b) se observa con un comienzo continuado de la reacción pronto una ralentización de la reacción que, después de 70 minutos, conduce a un producto de reacción con un 33 % de NCO y n_D^{20} de 1,5720 y después de cinco horas a 130°C a uno con un 31,3 % de NCO y un índice de refracción n_D^{20} de 1,5762. En el caso c) se aprecia más claramente la ralentización de la reacción hasta finalmente su parada. Después de 5 horas se obtiene un producto de reacción con n_D^{20} de 1,5690 y, en comparación con el ensayo b) un mayor contenido en NCO.

Si se emplea toluiden-2,4-diisocianato puro y se polimeriza a 150°C se obtiene con similar desarrollo de la reacción como en el caso b) después de 5 horas un pro-

ducto de reacción con un valor NCO de un 31,5 % con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5770. En todos los ensayos aquí descritos aumentó la temperatura de reacción desde la temperatura inicial indicada en 10 a 40°C. En el ejemplo a) evidente este aumento de la temperatura no era suficiente para lograr la temperatura de descomposición del sistema catalizador.

Ejemplo 4

A 1000 partes en peso de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) se agregan 402 partes en peso de un polipropilenglicoléter bifuncional obtenido de 1,2-propilenglicol y óxido propilénico, índice hidroxilo 192, en el transcurso de 10 minutos a 80 - 90°C. Después de un tiempo de reacción total de una hora a 90 - 100°C se obtiene un producto de reacción con un contenido en NCO de un 30,3 % con un índice de refracción de n_D^{20} 1,5285.

A 300 partes de este producto de reacción se agregan 0,4 partes en peso de la base de Mannich obtenida según el ejemplo 1, a 130°C y se observa que con una polimerización inicialmente continuada se presenta una ralentización de la reacción hasta casi parar. Después de 30 minutos se mide un contenido en NCO de un 22,1 %, después de 5 horas de un 21,0 %; los índices de refracción correspondientes a estos valores son n_D^{20} 1,5448 y 1,5470.

A 150°C se observa un desarrollo de la reacción análogo, hallándose después de cinco horas para n_D^{20} un valor de 1,5420. A 70°C por el contrario no se aprecia ninguna ralentización de la reacción, después de 30 minutos se mide para n_D^{20} un valor de 1,5540. En todos los ensayos aquí

5 descritos aumento la temperatura de reacción en el transcurso de la reacción en 40 a 80°C por encima de la temperatura inicial indicada. Con una temperatura de partida de 70°C evidentemente aquí no se alcanza la temperatura de descomposición del sistema catalizador.

Los resultados de medición de este ejemplo se representan graficamente en el dibujo adjunto para su mayor claridad.

Ejemplo 5

10 A 1000 partes en peso de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) se agregan 142,4 partes en peso de un producto de adición de trimetilolpropano y óxido propilénico, índice hidroxilo 541, a 80 - 90°C en el transcurso de 10 minutos.

15 Después de un tiempo de reacción de aproximadamente una hora a 90 - 100°C se obtiene un producto de reacción con un valor NCO de un 36,8 % y un índice de refracción de n_D^{20} 1,5538.

20 A 300 partes de este producto de adición se agregan a 130°C 0,4 partes en peso de la base de Mannich obtenida según el ejemplo 1. La polimerización moderadamente exotérmica, que se inicia inmediatamente, conduce después de una hora a un producto con un 31,9 % de NCO y $n_D^{20} = 1,5649$ y después de otras 4 horas a 130°C se alcanza un valor NCO de un 30,8 % con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5680.

25 Si por el contrario se trabaja a 70°C con las condiciones de ensayo por lo demás invariadas, se observa una polimerización progresante en forma continua obteniéndose después de 25 minutos un producto de reacción altamente

viscoso con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5850. En todos los ensayos aquí descritos subió la temperatura de reacción en el transcurso de la reacción en 40 a 80°C sobre la temperatura inicial indicada. Con una temperatura de partida de 70°C evidentemente aquí no se alcanza la temperatura de descomposición del sistema catalizador.

Ejemplo 6

A 1000 partes en peso de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) se agregan 207 partes en peso de un producto de adición de trimetilolpropano y óxido propilénico, índice hidroxilo 372, a 80 - 90°C en el transcurso de 10 minutos. Después de un tiempo de reacción de una hora aproximadamente a 90 - 100°C se obtiene un producto de reacción con un valor NCO de un 35,0 % (valor calculado 35,2 %) y un índice de refracción n_D^{20} de 1,5462.

A 300 partes en peso de este producto de adición se agregan a 130°C 0,4 partes en peso de la base de Mannich obtenida según el ejemplo 1. La polimerización exotérmica, moderada que se inicia sin tiempo de incubación se vuelve pronto mas moderada, después de una hora se caracteriza el producto de reacción por un contenido en NCO de un 28,5 %, después de otras cinco horas a 130°C se miden un 27,0 % de NCO con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5652.

Si bajo condiciones de ensayo por lo demás invariadas se trabaja a 70°C se observa una progresiva polimerización obteniéndose después de 20 minutos un producto de reacción altamente viscoso con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5730. En todos los ensayos aquí descritos subió la temperatura de reacción en el transcurso de la reacción en 40 a

ción altamente viscosa con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5972.

Ejemplo 8

5 A una mezcla de 500 partes de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) y 500 partes de 4,4'-difenilmetandiisocianato se agregan 100 partes en peso de tripropilenglicol a 80°C en el transcurso de 10 minutos y a continuación se hace reaccionar durante una hora a 90 - 100°C. Se forma un producto de reacción con un contenido NCO de un 32,7 % y un índice de refracción n_D^{20} de 1,5694.

15 A 300 partes en peso de este producto de adición de NCO se agregan a 130°C 0,4 partes en peso de la base de Mannich obtenida según el ejemplo 1. La polimerización exotérmica moderada que se inicia inmediatamente sin tiempo de incubación conduce después de 30 minutos a un producto de reacción con un 26,8 % de NCO, después de 6 horas a uno con un 25,5 % de NCO, lo que indica que la polimerización prácticamente ha parado después de un tiempo de reacción de 20 l hora. Los valores de n_D^{20} correspondientes a los valores NCO son 1,5868 y 1,5888.

25 Si con iguales cantidades se trabaja a 70°C no se observa ninguna parada de la polimerización. Después de 40 minutos se obtiene una mezcla de reacción altamente viscosa con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5944.

Ejemplo 9

A 1000 partes en peso de 4,4'-difenilmetandiisocianato se agregan a 70 - 80°C 132 partes en peso de tri-

propilenglicol en el transcurso de 10 minutos. Después de un tiempo de reacción total de aproximadamente una hora a 90 - 100°C se obtiene un producto de reacción con un valor NCO de un 24,5 % (valor calculado 24,6 %).

5 a) Si 300 partes en peso del producto de adición se mezclan con 0,4 partes en peso de la base de Mannich obtenida según el ejemplo 1, a 130°C se aprecia después de una iniciación inmediata de la polimerización pronto una ralentización de la velocidad de reacción, obteniéndose después de tres ho-
10 ras un producto de reacción con un 21,8 % de NCO y n_D^{20} de 1,5920. A 70°C de temperatura de reacción se observa por el contrario un desarrollo continuo de la polimerización sin nin-
guna disminución de la velocidad de reacción apreciable.

15 b) Si bajo las condiciones de ensayo sin variar la base de Mannich según el ejemplo 1 se sustituye por una cantidad equi-
valente de hexahidrometilánilina conducen las polimerizacio-
nes efectuadas a 70°C y 130°C en ambos casos sin disminución
apreciable de la velocidad de reacción a productos de reac-
ción de alta viscosidad con estructura isocianurato.

20 Ejemplo 10

A 1000 partes en peso de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) se agregan en el trans-
curso de 10 minutos 132 partes en peso de tripropilenglicol
a 80°C. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente
25 una hora a 90 - 100°C se obtiene un producto de reacción
con un valor NCO de un 37,4 % y un índice de refracción n_D^{20}
de 1,5530.

a) A 300 partes en peso de este producto de adición se agre-
gan a 130°C 0,4 partes en peso de la base de Mannich obtenida

según el ejemplo 1. La polimerización que se inicia inmediatamente se para prácticamente después de un tiempo de reacción de 1 hora; el producto de reacción formado tiene un valor NCO de un 33,0 % con un índice de refracción n_D^{20} de 1,5640. Si se trabaja a una temperatura de 70°C no se aprecia ninguna deceleración de la polimerización, después de 30 minutos se ha formado un producto de reacción altamente viscoso con n_D^{20} de 1,5832 con la reacción aún progresando.

b) Si como comparación con la base de Mannich se polimeriza con cantidades equivalentes de hexahidrodimetilanilina ó dietilentriamina permetilada, en cada caso a 70°C y 130°C se obtienen en todos los casos polimerización continuamente progresando, lo que está en clara oposición con las polimerizaciones efectuadas con las bases de Mannich a 130°.

Si las 132 partes en peso de tripropilenglicol del ejemplo se sustituyen por cantidades OH-equivalentes de trietilen- ó dietilenglicol, esto es 103,1 partes en peso o bien 72,9 partes en peso, se obtienen productos de reacción con un 38,5 % o bien un 39,6 % de NCO.

Si estos productos de adición se polimerizan con la base de Mannich mencionada a 130°C ó 150°C se observan reacciones fuertemente exotérmicas que después de breve tiempo conducen a productos de reacción altamente viscosos. En el caso del trietilenglicol se obtiene después de dos minutos a 130°C hasta un producto final sólido, la polimerización se ha desarrollado por lo tanto en forma incontrolada.

Ejemplo 11

Si 300 partes en peso del producto de adición de tripropilenglicol y tolulendiisocianato obtenido según el

ejemplo 10 con 37,4 % de NCO se mezclan a 70°C con 0,15 partes en peso de la base de Mannich según el ejemplo 1 se presenta en el transcurso de 20 minutos una polimerización continua que conduce a un producto de reacción con n_D^{20} de 1,5646.

5 Si ahora la temperatura se aumenta en el transcurso de 12 minutos a 150°C se observa durante este aumento de la temperatura una disminución creciente de la velocidad de la reacción que después de alcanzar 150°C termina finalmente en n_D^{20} : 1,5691.

10 Ejemplo 12

A 300 partes en peso del producto de adición obtenidos según el ejemplo 10 de tripropilenglicol y toluilendiisocianato con un 37,4 % de NCO se agregan 0,4 partes en peso de la base de Mannich obtenida según el ejemplo 2 a 130°C. Después del comienzo continuado de la reacción se midió después de una hora un contenido en NCO de un 31,7 % y después de seis horas uno de 30,9 %. La reacción ha parado por lo tanto prácticamente después de un tiempo de reacción de una hora.

20 Si se trabaja con 0,2 partes en peso de base de Mannich, por lo demás bajo condiciones de ensayo sin variar, se obtiene después de un desarrollo análogo del ensayo después de 6 horas un producto de reacción con un contenido en NCO de un 34,0 %.

25 Ejemplo 13

A 500 partes en peso del producto de adición del ejemplo 10 se le agregan a 130°C 100 ppm de la base de Mannich según el ejemplo 1. La polimerización que se inicia

5 inmediatamente para practicamente después de un tiempo de
reacción de 90 minutos. Después se le agregan al preparado
por segunda vez 100 ppm de la mencionada base de Mannich. La
polimerización se vuelve a iniciar inmediatamente y después
de 3 1/2 horas de tiempo de reacción se para prácticamente
con un índice de refracción n_D^{50} de 1,5592. Al preparado se
le agregan por tercera vez 50 ppm de la base de Mannich. La
polimerización se vuelve a parar después de unos 90 minutos
de tiempo de reacción. A continuación se le agregan al pre-
10 parado 50 ppm de base de Mannich. La polimerización se vuel-
ve a iniciar y se para después de 4 horas de tiempo de reac-
ción con un índice de refracción n_D^{50} de 1,5672.

Ejemplo 14

15 A 500 partes en peso del producto de adición
del ejemplo 10 se le agregan a 130°C 1340 ppm de la base de
Mannich del ejemplo 2. La polimerización que se inicia inme-
diatamente se para prácticamente después de 4 1/2 horas de
tiempo de reacción; el producto de reacción que se forma
tiene un índice de refracción n_D^{50} de 1,5688 y un valor NCO
20 de un 30,5 %.

Ejemplo 15

25 A 500 partes del producto de adición del ejem-
plo 10 se le agregan a 130°C 680 ppm de la base de Mannich
obtenida en analogía al ejemplo 2 de cantidades equimolares
de benzamida, formaldehído y dimetilamina. La polimerización
que se inicia inmediatamente ha terminado practicamente des-
pués de un tiempo de reacción de 5 1/2 horas; el producto de
reacción formado tiene un índice de refracción n_D^{50} de 1,5584

y un valor NCO de un 34,5 %.

Ejemplo 16

5 A 500 partes en peso del producto de adición del ejemplo 10 se agregan a 130°C 670 ppm de una base de Mannich obtenida en analogía al ejemplo 2 de cantidades equimolares de 2,4-dimetilfenol, benzaldehído y dimetilamina. La polimerización que se inicia inmediatamente se para practicamente después de un tiempo de reacción de 5 horas; el producto de reacción formado tiene un índice de refracción n_D^{50} 10 de 1.5591 y un valor NCO de un 34,2 %.

Ejemplo 17

15 A 500 partes en peso del producto de adición del ejemplo 10 se agregan a 130°C 650 ppm de una base de Mannich obtenida en analogía al ejemplo 2 de cantidades equimolares de indol, formaldehído y dimetilamina. La polimerización que se inicia inmediatamente ha terminado practicamente después de un tiempo de reacción de 5 horas; el producto de reacción formado tiene un índice de refracción n_D^{50} de 1,5608 y un valor NCO de un 34,1 %.

20 Ejemplo 18

A 500 partes en peso del producto de adición del ejemplo 10 se agregan a 130°C 1340 ppm de una base de Mannich obtenida en analogía al ejemplo 2 de cantidades equimolares de indol, benzaldehído y piperidina. La polimerización que se inicia inmediatamente ha terminado practicamente después de 3 1/2 horas; el producto de reacción formado tiene un índice de refracción n_D^{50} de 1.5620 y un valor NCO de un 33,5%.

Ejemplo 19

5 A 500 partes en peso de toluilendiisocianato (80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero) se agregan en el transcurso de 10 minutos 47,7 partes en peso de isopropanol a unos 80°C. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora a 80° se obtiene un producto de reacción con un contenido en NCO de un 39,0 %.

10 A 500 partes en peso de este producto de adición se agregan a 100°C 300 ppm de la base de Mannich del ejemplo 1. La polimerización, que se inicia inmediatamente, para practicamente después de 6 horas de tiempo de reacción; el producto de reacción formado tiene un índice de refracción n_D^{50} de 1,5554 y un valor NCO de un 35,5 %.

- N O T A -

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que
20 el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 6 de noviembre de 1974, bajo el número P 24 52 532.4, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
25 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIISOCIANATOS ORGANICOS CON ESTRUCTURA ISOCIANURATO; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de poliisocianatos orgánicos con estructura isocianurato por polimerización de poliisocianatos orgánicos en presencia de catalizadores escleradores de la trimerización de grupos isocianato bajo formación de isocianurato e interrupción de la reacción de polimerización con un contenido en NCO en la mezcla de poliisocianato que se forma que corresponde a un 50 a 90 % del contenido de isocianato de la mezcla de poliisocianato empleada al comienzo de la reacción de polimerización, por desactivación del catalizador empleado, caracterizado porque

5 a) como catalizador se emplea una mezcla de bases de Mannich y ésteres de ácido carbamídico de isocianatos y alcoholes con grupos hidroxilo secundarios y

10 b) la desactivación del catalizador se efectúa térmicamente calentando la mezcla de reacción a temperaturas entre unos 90 y 150°C.

Este procedimiento

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ésteres de ácido carbamídico empleados como co-catalizadores se preparan in situ por adición de un alcohol secundario al poliisocianato a polimerizar, correspondiendo la proporción cuantitativa a una proporción molar NCO/OH de 4:1 a 15:1.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2 caracterizado porque las bases de Mannich se emplean en cantidades de 200 a 2000 ppm, referido al poliisocianato.

25

4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de reacción a polimerizar de poliisocianato de partida y ésteres de ácido carbámico de isocianatos y alcoholes secundarios se calienta a 100 - 130°C y la base de Mannich se mezcla a esta temperatura con la mezcla de reacción.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como bases de Mannich se emplean aquellas de fenol, formaldehído y dimetilamina.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque como poliisocianato de partida se emplea 2,5- y/o 2,6-toluidiisocianato y/o un poliisocianato de la serie difenilmetano.

7. Procedimiento para la obtención de poliisocianatos orgánicos con estructura isocianurato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

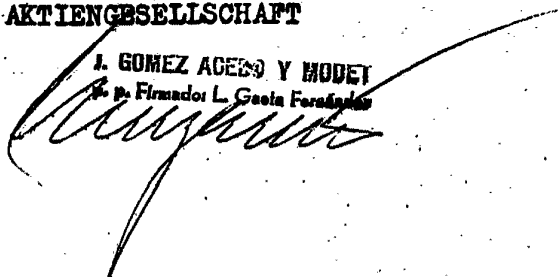
- 5 NOV. 1975

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEVEDO Y HOJER

En su calidad de Firmadores L. García Fernández

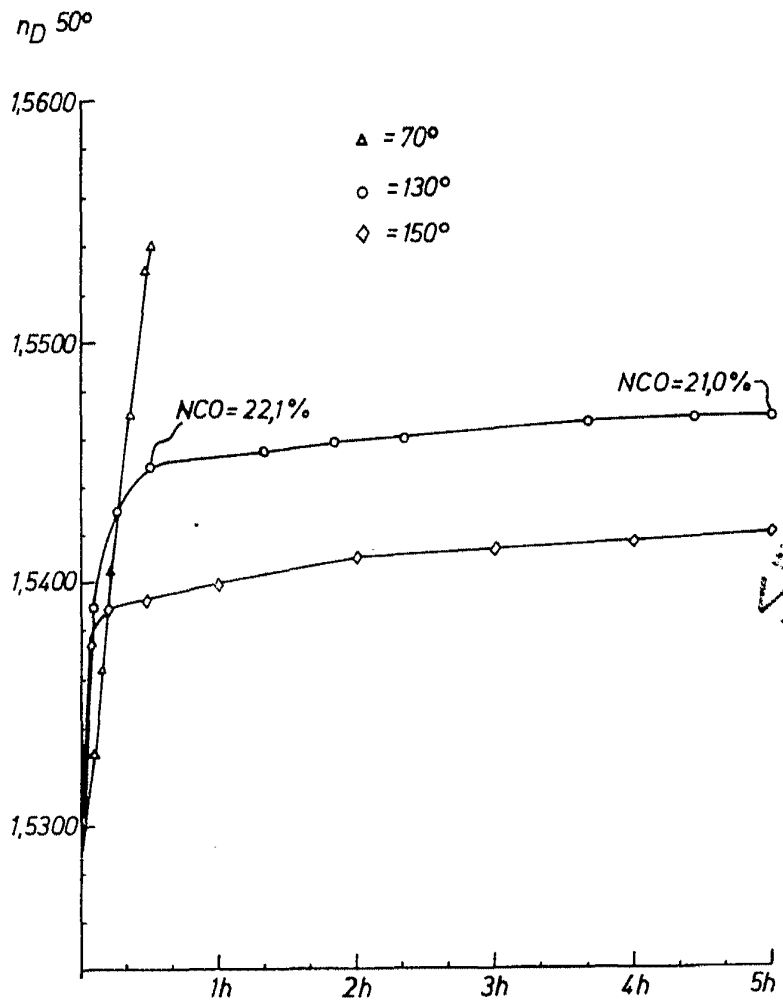


5

10

15

20



ESCALA
VARIABLE

- 5 NOV. 1975

Madrid

J. GOMEZ ALEJO Y TRUJILLO

p. Firmador L. Gasia Ferrández