

119172
442476

Int. Cl.: C08G

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "PROCESO PARA LA FABRICACION DE ISOCIANATOS POLIMEROS", a favor de COOK PAINT & VARNISH COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en KANSAS, Missouri (U.S.A.) - 1412 Knox Street.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Invención se refiere a la fabricación de polímeros de isocianato funcional con aplicaciones útiles. Los polímeros de esta invención tienen una serie de utilidades típicas de los productos

5. que contienen grupos isocianato reactivos. Sin embargo, un área muy importante de utilización de dichos productos se encuentra en los compuestos para revestimientos, que se pueden curar o secar a muy baja temperatura. A causa de consideraciones de energía, por ejemplo, hay una importante

10. necesidad de disponer de productos de revestimiento industrial que se puedan secar o curar a temperaturas bajas o incluso que se puedan curar a temperatura ambiente.

Los compuestos de revestimiento que contienen

- resinas realizadas a base de monómeros de isocianato o intermedios, son candidatos atractivos para las aplicaciones de baja temperatura, puesto que los grupos isocianato reaccionan usualmente de modo muy fácil, incluso a
5. temperatura ambiente, con las aminas, ácidos, alcoholes u otros compuestos que contengan hidrógenos activos para formar capas o revestimientos de aplicaciones útiles. Sin embargo, hay algunas limitaciones prácticas para la disponibilidad y utilización de dichos sistemas. Así por
10. ejemplo, para ser satisfactorias para su utilización industrial, las resinas de isocianato funcional que se utilizan deben estar realizadas a base de isocianatos alifáticos o cicloalifáticos en su naturaleza. De manera adicional, los isocianatos deben ser de tipo no volátil y
15. deben tener por lo menos una funcionalidad con valor 2. Como resultado de estas restricciones, se dispone de muy pocos materiales con isocianato funcional que se puedan utilizar y los que cumplen dichas condiciones son de precio muy elevado. La mayor parte de isocianatos son pre-
20. parados por reacción entre diaminas, las cuales son caras y el fosgeno que es difícil de manejar. Así pues, es interesante encontrar alguna forma fundamentalmente nueva de fabricar materiales con isocianato funcional, si dichos materiales deben ser efectivamente utilizados en
25. sistemas de recubrimientos industriales.

Un problema particularmente difícil con los polímeros anteriormente conocidos de isocianato funcional realizados a partir de un isocianato monómero o intermedio, es el hecho de que tales productos usualmente con-

30. tienen monómeros libres de isocianato, que tienden a vo-

latilizarse y que hacen difícil el manejo.

La principal finalidad de la presente invención es proporcionar un nuevo proceso para fabricar polímeros de isocianato funcional. Otra finalidad más precisa de esta Patente es proporcionar un procedimiento que solucione los problemas e inconvenientes de esta técnica existentes con anterioridad y que se han mencionado.

Otra finalidad es la de proporcionar un proceso para fabricar polímeros con isocianato funcional que sea fácil de llevar a cabo y que sustancialmente reduzca los costes de preparación de dichos polímeros.

Otra finalidad es la de proporcionar nuevos polímeros funcionales de isocianato que queden libres de grupos isocianato no unidos y que por otra parte, son altamente deseables para su utilización en la fabricación de revestimientos o recubrimientos capaces de ser curados o secados a baja temperatura.

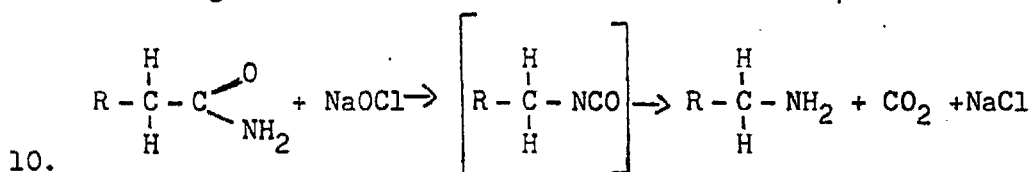
Otras finalidades de la presente invención que darán evidentes de la descripción siguiente de la misma.

Hablando de modo amplio, el proceso objeto de esta Patente comprende hacer reaccionar polímeros de amidas inhibidos estéricamente con un hipoclorito y procediendo a recuperar el polímero de isocianato funcional que resulta de ello. El éxito de esta invención es debido en gran medida al descubrimiento de que al utilizar un polímero de amida estéricamente inhibido para su reacción con hipoclorito sódico u otro hipoclorito similar, se puede obtener un polímero que contenga un grupo isocianato reactivo unido directamente a la cadena principal del polímero y asimismo se puede recuperar con un rendimiento

útil.

La reacción de Hoffman, que se refiere a la reacción de una amida con hipoclorito sódico para producir aminas primarias, es bien conocida. También es bien conocido

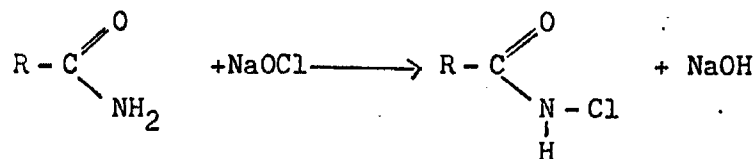
5. que en esta reacción se forma un isocianato como producto intermedio. La reacción que se tiene se puede ilustrar del modo siguiente:



- La reacción tiene lugar rápidamente, de modo que incluso si se forma un isocianato intermedio, no se ha considerado con anterioridad posible o factible el terminar la reacción en la fase intermedia como manera de preparar
15. isocianatos recuperables. La presente invención se basa sin embargo en el descubrimiento de que si la amida utilizada como reactivo es un polímero de amida estéricamente inhibido, tal como se ha descrito anteriormente, se puede conseguir un rendimiento de características útiles en isocianato
20. y éste puede ser aislado. Los resultados son particularmente efectivos utilizando un polímero de amida de alfa carbono terciario, aunque se pueden también observar cantidades útiles de polímeros de isocianato utilizando como reactivos los polímeros de amida alfacarbono secundarios.

25. Sin intentar el quedar limitados por ningún tipo de teoría de reacción, queda evidente que la reacción hipoclorito-amida que se ha descrito procede en varias fases, como se indica a continuación, produciendo una serie de compuestos intermedios que llevan a conseguir el producto
30. deseado.

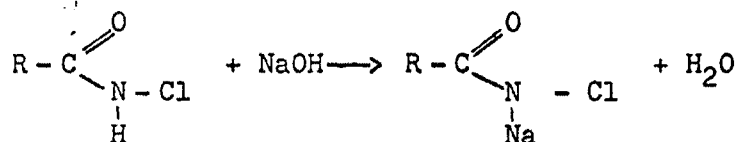
Fase 1:



5. De modo general, esta fase proporciona el mejor rendimiento de cloroamida en la escala de temperatura comprendida entre 2°C hasta 4°C, con un período de 2 ó 3 horas cuando se utiliza una solución de hipoclorito sódico con una concentración de 11%-14% y una solución de 5% de amida.

Fase 2:

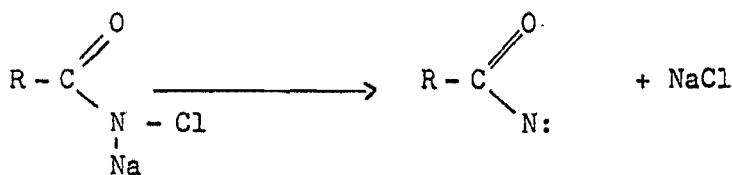
15. La cloroamida es un compuesto ácido que inmediatamente forma una sal con el hidróxido sódico libre en la mezcla de reacción tal como se indica a continuación:



20. La cloroamida libre se puede aislar de la mezcla de reacción acidificándola con un ácido mineral (mientras se encuentra en frío) para impedir la formación de sales con el hidróxido sódico.

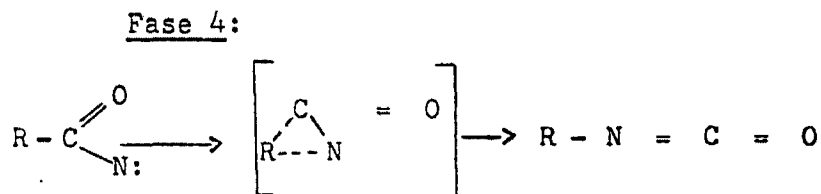
Fase 3:

25. La cloroamida sódica es un compuesto inestable que se descompone térmicamente cuando la mezcla de reacción se calienta, del modo que se indica a continuación.



5. El calentamiento hace que el ClNa se separe del compuesto dejando el átomo de nitrógeno con dos electrones de valencia no utilizados o libres. Esta fase tiene lugar con preferencia en una escala de temperaturas comprendida entre 20°C y 30°C, durante un período de una a tres horas, en el mismo medio de reacción.

La amida resultante, dotada de un átomo de nitrógeno no saturado, sufre una reordenación inmediata e instantánea para producir un compuesto de isocianato, por ejemplo según la reordenación de Hoffman, tal como se indica a continuación.



20. La amida dotada de un nitrógeno no saturado, tal como se muestra dentro de los paréntesis, es un concepto teórico y el compuesto no ha sido todavía aislado. El efecto total de la reordenación es un movimiento del grupo alquilo R del carbono carbonilo al átomo de nitrógeno y la formación de doble enlace entre el nitrógeno y el carbono.

Tal como se ha observado antes, esta invención requiere la utilización de un polímero de amida estéricamente inhibida para la reacción con el hipoclorito. Se pueden utilizar en este procedimiento polímeros que se

pueden llamar secundarios de amida α -carbono o terciaria α -carbono.

- Por polímero de amida α -carbono secundarios se comprenden los polímeros que tienen por lo menos un grupo
5. amida CONH_2 unido a un átomo de carbono de la cadena básica del polímero, con lo que el átomo de carbono de la cadena básica tiene solamente un hidrógeno directamente unido a la misma. Un polímero de amida terciaria α -carbono, cuyo uso es preferible en este procedimiento, es un polí
 10. mero en el que el carbono que lleva el grupo amida no tiene hidrógeno alguno unido al mismo. Los polímeros de amida primarios α -carbono no funcionan satisfactoriamente para las finalidades del presente procedimiento, puesto que este tipo de amida reacciona tan rápidamente con
 15. el hipoclorito formando aminas, que cualquier isocianato intermedio que se produzca se convierte de manera casi inmediata en la amina y los derivados de la amina no se pueden aislar en cantidades útiles.

- Los polímeros representativos para la utilización del presente procedimiento comprenden copolímeros
20. de acrilamida con monómero vinílico que es libre de grupos hidroxí y COOH , por ejemplo estireno, metilestireno y alquil acrilatos y/o metacrilatos, tales como etil acrilato, etil metacrilato, metil metacrilato, butil metacri
 25. lato, etil metacrilato y/o acrilonitrilo. La composición de tales copolímeros es variable, pero habitualmente comprende desde 5 hasta 95% en peso de acrilamida y de 95 hasta 5% del comonómero o de los comonómeros. Se pueden utilizar otros copolímeros similares de metacrilamida,
 30. debiéndose comprender que los polímeros de acrilamida son

polímeros de amida secundarios α -carbono tal como se han descrito anteriormente, es decir, los grupos amida de los mismos están unidos a átomos de carbono secundarios a lo largo de la cadena del polímero, mientras que los políme

5. ros de metacrilamida tienen los grupos amida fijados a carbonos terciarios. Los copolímeros son preferibles, pero también es posible, de acuerdo con la presente invención, utilizar polímeros de acrilamida y metacrilamida.

El peso molecular del polímero de amida se puede variar en una amplia escala y no es crítico para el presente procedimiento. Así pues, se pueden utilizar polímeros de pesos moleculares de 10.000 e incluso más altos, por ejemplo 500.000-1.000.000 y también es posible utilizar de manera efectiva polímeros de bajo peso molecular tales como dímeros y trímeros dependiendo de la naturaleza del isocianato deseado. Estos polímeros se pueden preparar de manera convencional polimerizando los monómeros en presencia de un catalizador apropiado y de un disolvente, por ejemplo, el peróxido de benzoilo y un azobisisobutironitrilo y xileno, respectivamente.

El polímero se puede hacer reaccionar con un hipoclorito de metal alcalino, si bien se prefiere el hipoclorito sódico. La temperatura de reacción puede ser hasta de unos 30°C o incluso más elevada. Si bien la temperatura más ventajosa no excede los 15°C y de manera útil se encuentra en la escala comprendida entre 0° y 15°C o incluso más baja.

Las proporciones de reactivos se pueden variar. Sin embargo, se utiliza preferentemente el hipoclorito con exceso molar. La cantidad de dicho exceso molar no es

crítica, pero habitualmente no es práctico o económico el utilizar más de un exceso molar de 200-300%.

- La reacción se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un disolvente orgánico inerte, por ejemplo
5. xileno, alcanoles bajos o similares. De manera conveniente, la reacción se lleva a cabo mezclando entre sí una solución del polímero de amida terciaria α -carbono. De manera preferente, la solución polímera se lleva a cabo polimerizando los monómeros en un disolvente apropiado
 10. con una solución acuosa de hipoclorito sódico o equivalente, al tiempo que se mantiene la temperatura en el nivel o valor deseado. Esto proporciona una emulsión acuosa que contiene el polímero de isocianato, del cual se eliminan el agua y por lo menos una parte del disolvente,
 15. por ejemplo mediante destilación o por fraccionamiento por emulsión, para proporcionar una resina de isocianato anhidro de tipo estable.

- El fraccionamiento por emulsión es preferible a la destilación y se utiliza en los casos en los que
20. aquél se puede conseguir. Si la emulsión puede ser fraccionada, se formará una capa orgánica que contiene la resina de isocianato y agua. El escurrido de la capa de agua elimina también el producto secundario, cloruro sódico, puesto que éste se puede disolver en el agua.

25. Se ha descubierto que las emulsiones que contienen un porcentaje significativo de disolventes solubles en agua se pueden fraccionar procediendo a la congelación y descongelación. Como ejemplos de dichos disolventes en agua se puede citar el dioxano, dixopropanol y
30. el sulfolano. Para la congelación, las emulsiones se pue

den enfriar a -30°C hasta -40°C o incluso a temperaturas más bajas con dióxido de carbono sólido.

Algunas emulsiones se pueden fraccionar por la adición de pequeñas cantidades de agentes con acción su-

5. perfcial. Una emulsión formada a base de una solución de xileno y un copolímero de metacrilamida-butilmetacrilato se puede fraccionar por acidificación con ácido clorhídrico seguida de la añadidura de 1%-2% de cloruro amónico de alquil dimetil bencilo en solución concentrada.
10. Si bien la mayor parte del agua y de la sal (95%-99%) se eliminan con la capa de agua obtenida en el fraccionamiento por emulsión, permanecen trazas de la misma en la capa de resina, las cuales se deben eliminar. En este caso la solución de resina es deshidratada por
15. destilación en vacío y la sal residual se elimina por filtrado.

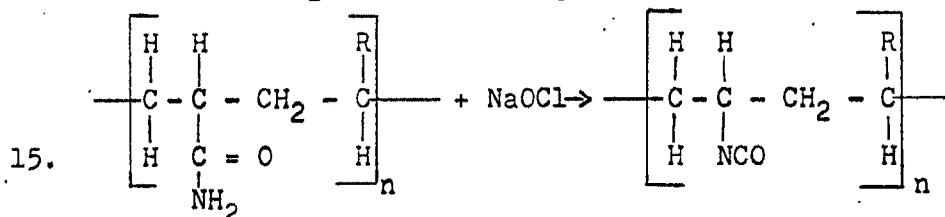
- Procediendo inicialmente a eliminar el volumen más importante de agua y sal por fraccionamiento mediante emulsión, la destilación y el filtrado se hacen mucho
20. más fáciles y más rápidamente y se pierde una cantidad mucho menor de isocianato.

- Los productos de isocianato son apropiados para reaccionar con compuestos que contengan hidrógeno activo para formar capas y revestimientos útiles. Así pues,
25. por ejemplo, se puede mezclar una amina tal como metilendiamina o exametilendiamina con la resina de isocianato derivada de los polímeros de metacrilamina, tal como se describe en esta memoria, en cantidades suficientes para proporcionar un grupo amina para cada grupo isocianato.
 30. Se pueden realizar capas de pintura aplicando revestimien

to a base de estas soluciones con grosores uniformes sobre placas de vidrio. Después del curado o secado de un día para otro a temperatura ambiente (por ejemplo 20-25°C) las láminas o revestimientos formados son fuertes y resis

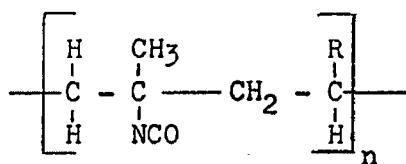
5. tentes, no se pegan, son insolubles, presentan brillo y tienen una adherencia muy fuerte al cristal. La proporción de reacción entre la amina y los grupos isocianato es tal que proporciona velocidades de curado altamente utilizables para láminas de pinturas y revestimientos.

10. Utilizando un copolímero de acrilamida con estireno a efectos demostrativos, la reacción con hipoclorito sódico tiene lugar del modo siguiente:



en el que R es fenilo y n es un entero. El producto correspondiente utilizando un copolímero de metacrilamida con estireno se puede mostrar del modo siguiente.

20.



25. Se observará que las estructuras de polímero mostradas anteriormente son teóricas y que solamente se muestran para finalidades de ilustración puesto que, en la práctica, el posicionado de la amida de los grupos isocianato quedará situado al azar a lo largo de la cadena del polímero. Sin embargo, las estructuras indicadas muestran que los productos de referencia son polímeros que in

30.

cluyen grupos isocianato alifáticos a lo largo de la cadena, fijados a un carbono secundario o terciario. Los productos son sustancialmente no volátiles y pueden tener cualquier funcionalidad deseada, dependiendo del por

5. centaje de amida que se ha hecho reaccionar con el hipoclorito. Por lo tanto pueden haber casos en los que el polímero incluye tanto grupos amida como isocianato unidos a la cadena básica del polímero.

- Se ha descubierto que tanto las soluciones de
10. copolímero de acrilamida como de metacrilamida proporcionan buenos rendimientos de polímero de isocianato cuando se agitan con un exceso molar de hipoclorito sódico a 0°C hasta 15°C durante un tiempo corto. Estos copolímeros forman emulsiones muy estables durante la reacción, que pueden presentar problemas de separación, pero el agua presente se puede eliminar usualmente por destilación de aceotrópica, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 50°C y 70°C.

- Los productos de isocianato conseguidos a partir de los copolímeros de acrilamidas, es decir, las amidas secundarias de α -carbono, aparecen moderadamente estables a temperatura ambiente, pero pueden tender a polimerizarse formando un gel rígido durante la destilación del agua. Por lo tanto, se debe tomar la precaución de
25. evitar la gelificación prematura en esta fase.

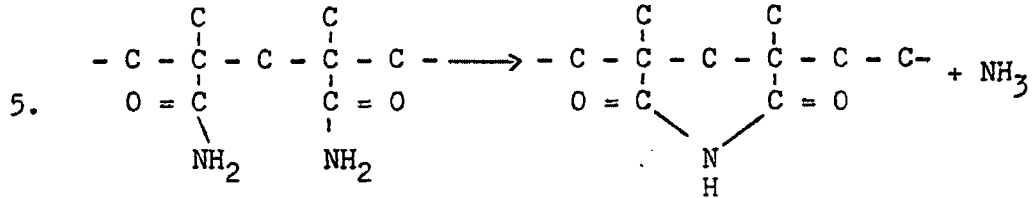
- Se obtienen altos rendimientos de isocianatos de los copolímeros de metacrilamida y no hay dificultad con la gelificación o los incrementos no deseados de viscosidad durante la destilación del agua. Por lo tanto, se
30. pueden fabricar a partir de los copolímeros de metacrilamida

mida resinas anhidras que contienen considerables cantidades de isocianato.

- El rendimiento de isocianato de los copolímeros de metacrilamida parece aumentar rápidamente al disminuir la temperatura de reacción desde 30°C, hasta aproximadamente 0°C. Incluso para las temperaturas más bajas sin embargo, la reacción es exotérmica y rápida, requiriendo menos de tres horas para ser llevada a cabo. El rendimiento en isocianato parece ser aumentado por el uso de grandes excesos molares de hipoclorito sódico, con rendimientos que se elevan hasta 70% o incluso superiores. La utilización de otros hipocloritos, por ejemplo hipoclorito cálcico, puede ser utilizada en lugar de hipoclorito sódico, pero en contrapartida se consiguen rendimientos más bajos.

- Se debe observar que los rendimientos en isocianato que se facilitan en esta memoria se calculan en base al peso de monómero amida utilizado en la mezcla de polimerización. Los rendimientos alcanzados sobre esta base varían entre 70% y 45%. Los rendimientos basados en el verdadero contenido de amida del polímero son más elevados, puesto que ya es sabido que algunos de los grupos amida primarios se pierden durante la polimerización. Cuando se utilizan catalizadores de peróxido con compuesto de mercaptano, la cantidad de amida primaria en el polímero se observa que queda muy reducida, aparentemente por la reacción de la misma con uno o con los dos de dichos compuestos. Asimismo, se pierden considerables cantidades de amida primaria por la formación de imidas. Se forman fácilmente imidas especialmente estables entre

grupos adyacentes amida de la misma cadena, pero también se pueden formar por otros pares de grupos amidas.



Los grupos imida son desfavorables, puesto que consumen hipoclorito sódico y no producen isocianato. De acuerdo con ello, se deben evitar los grupos imida tanto como sea posible.

Las resinas anhidras de isocianato derivadas de la metacrilamida reaccionan a la temperatura ambiente con los glicoles, ácidos dibásicos y aminas tales como la etilendiamina y la eximetilendiamina. La añadidura de una pequeña cantidad de estos compuestos, por ejemplo una o más amidas a la resina de isocianato, provoca su gelificación en unos pocos minutos y las bandas de isocianato se eliminan del espectro de infrarrojos.

La invención queda ilustrada pero no limitada por los siguientes ejemplos en los que las partes y porcentajes, en caso de que no se indique lo contrario, tienen significación en peso.

Ejemplo 1.

Una resina (XA-3001-MX) se preparó por polimerización conjunta de monómeros en la proporción de 7,5 gramos de acrilamida, 12,5 gramos de estireno y 30,0 gramos de butilmetacrilato en mezcla de disolventes en proporción de 25,25 gramos de xileno, 7,5 gramos de n-butyl alcohol y 11,25 gramos de "cellosolve". Se utilizaron

catalizadores peróxidos en un procedimiento convencional. El producto contenía 56,2% de sólidos y tenía una viscosidad Gardner-Holdt Z6.

Se pesaron muestras de 10 gramos de cada una, 5. de las resinas mencionadas en solución en diferentes matraces y se diluyó cada una de ellas con 15 mililitros de tolueno para reducir la viscosidad. Se añadió una solución acuosa que contenía 12,5 gramos de hipoclorito sódico NaOCl a las diferentes soluciones de resina en cantidades destinadas a proporcionar 1/2, 1 y 1 1/2 moldes de hipoclorito por mol de grupo amida. Estas mezclas se agitaron cuidadosamente a temperatura ambiente. En cada caso se formó una emulsión estable y se produjo un ligero calentamiento, indicando una reacción exotérmica.

15. Se tomaron espectros de infrarrojos de las soluciones antes de la añadidura del hipoclorito sódico y por períodos de 30 minutos, 1,3 horas y 18 horas después. Los grupos isocianato orgánicos $R-N=C=O$, muestran una banda de absorción fuerte y altamente característica en 20. el espectro de infrarrojos, en las proximidades de 2.260 cm^{-1} . Antes de reaccionar con el hipoclorito sódico, las soluciones de resina no mostraban bandas de absorción en esta zona del espectro. La aparición de la banda de 2.260 cm^{-1} es una indicación positiva de la presencia de compuesto de isocianato y la fuerza de la banda es indicativa de la cantidad de isocianato existente en la mezcla.

Después de 30 minutos, cada una de las muestras mostró una banda de isocianato de fuerza media. Después de 1,3 horas apareció un ligero incremento en la fuerza de la banda de isocianato, mostrando que la formación se 30.

había completado esencialmente durante los primeros 30 minutos. Después de 18 horas, la mayor parte del isocianato todavía se encontraba presente, demostrando que solamente una parte del mismo había reaccionado con el

5. agua que se encontraba presente. La muestra "1 1/2 mol" mostró una banda de isocianato más fuerte que la muestra "1 mol", que era más fuerte que la muestra "1/2 mol", mostrando que la cantidad de isocianato producido aumentaba con la cantidad de hipoclorito sódico utilizado.

10. Ejemplo 2.

Este ejemplo muestra la eliminación de agua de la mezcla de reacción por medio de destilación.

15. La resina (XA-3001-MX), equivale en 100 gramos a 0'118 moles de amida y 100 gramos de tolueno se pesaron en un matraz de tres cuellos y de capacidad 1 litro. El matraz se equipó de un agitador, termómetro, condensador de reflujo y un decantador de líquidos. El matraz se enfrió con una cubeta de hielo y agua o se calentó por medio de una camisa de calefacción, según requerido.

20. Con la solución de la resina a 10°C se añadieron 54 ml de hipoclorito sódico (equivalente a 0'117 moles o bien 1 1/2 moles amida) también a 10°C. La temperatura se elevó a 23°C en cinco minutos, pero se bajó inmediatamente con hielo a 9°C. Los infrarrojos mostraron que se
25. habían formado isocianatos. Después de 30 minutos no se había formado más isocianato, aumentando la viscosidad de la mezcla y su pH era de 7-8.

30. El reactor se dispuso para destilación en vacío y el azeótropo de agua se destiló a 45°C-50°C. En este punto la solución de resina había formado un gel muy rí-

gido, que no se podía agitar.

Ejemplo 3.

Se repitió el ejemplo excepto en que se utilizó un mol de NaOCl por amida con una temperatura más baja de
5. reacción, de 8°C-17°C. Se hizo un esfuerzo para quitar por destilación el agua a una temperatura más baja, a efectos de evitar gelificación. Después de 30 minutos de reacción con NaOCl se tomó un espectro de infrarrojos y éste mostró la presencia de isocianato. El reactor se dis
10. puso para destilación en vacío.

La destilación se inició a 32 mm Hg de presión y a una temperatura de 24°C. No se recogió agua alguna en el decantador del destilado, indicando que no se forma el aceotrope tolueno agua a esta presión y temperatu-
15. ra. La presión se ajustó a 36 mm Hg, dando una temperatura de 26°C. Solamente una pequeña cantidad de agua se presentó en estas condiciones. A 70 mm Hg de presión y a una temperatura de 40°C, el agua se eliminó por destilación rápidamente. Después de que aproximadamente la mitad
20. del agua había sido eliminada por destilación, la resina formó un gel rígido que no se podía agitar.

Un espectro de infrarrojos de la resina gelificada mostró una cantidad de agua muy reducida, la mayor parte de la banda de amida a 1.660 cm⁻¹ había desapareci-
25. do y se encontraba presente una considerable cantidad de isocianato.

Ejemplo 4.

Se preparó una resina por polimerización conjunta de monómeros en la proporción de 7,5 g de metacri-
30. lamida, 12,5 g de estireno, 15 g de butilmetacrilato y

- 15 g de butilacrilato. La resina se polimerizó en una ma
nera convencional utilizando un catalizador de peróxido
de benzoilo. La resina se utilizó en un disolvente de xi
leno. La solución contenía 52,6% de sólidos, tenía una
5. viscosidad Gardner-Holdt de 0 y contenía 15% de metacri-la
mida, en base a sólidos.

- Se agitó vigorosamente una muestra de esta re-
sina con un volumen igual de una solución acuosa de 11,5%
NaOCl. Se formó una emulsión muy estable inmediatamente.
10. Después de 20 minutos a temperatura ambiente, un espectro
de infrarrojos de la emulsión mostró una banda de isocia-
nato a 2.260 cm⁻¹ de fuerza media. Después de 1½ horas
se dio una banda de isocianato bastante fuerte (0'46 uni
dades de absorción). Se observó muy poco cambio en el es
15. pectro de infrarrojos de la emulsión después de 112 ho-
ras a temperatura ambiente, excepto en lo que respecta a
una reducida cantidad de agua.

- Este ejemplo muestra que los grupos amida del
polímero metacrilamida se convierten fácilmente en gru-
20. pos isocianatos que aparecen mucho más estables en pre-
sencia de agua que otros grupos de isocianato. La emul-
sión se separó solamente de manera parcial después de
permanecer en reposo durante tres días.

Ejemplo 5.

25. Se preparó una resina polimerizando conjuntamen-
te monómeros en proporción de 3,5 g de metacrilamida,
12,5 g de estireno, 17,0 g de butilmetacrilato, y 17,0 g
de butilacrilato, utilizando un catalizador de peróxido
de benzoilo. La resina se utilizó en una solución de xile-
30. no que contenía 55,0% de sólidos y tenía una viscosidad

Gardner-Holdt de U-V. Teóricamente el 7% de los sólidos era metacrilamida.

Un reactor consistiendo en un matraz de tres cuellos y de capacidad 1 litro y los accesorios del ejemplo 2 fue el utilizado en este caso. La solución de resinas, 500 g y una solución acuosa de hipoclorito sódico al 12,5%, 75 ml (32% de exceso molar sobre la amida) se pusieron en el matraz a temperatura ambiente, a 24°C y se agitaron conjuntamente. Al cabo de 5 minutos la temperatura se elevó a 40°C, y el reactor se enfrió rápidamente con una cubeta de agua fría a 20°-25°C. Se formó una emulsión estable.

Un espectro de infrarrojos de la solución de resinas antes de la reacción mostró que las bandas amida-NH₂ en la región 3.200-3.400 cm⁻¹, una fuerte banda de éster de carbonilo a 1.740 cm⁻¹ y la banda de carbonil amida cerca de 1.680 cm⁻¹. Después de 30 minutos aproximadamente a 20°C, la emulsión mostró una fuerte banda de isocianato a 2.260 cm⁻¹ y las bandas de amida se habían reducido fuertemente en su fuerza.

La cantidad teórica de agua se eliminó por destilación azeotrópica en vacío a 60°-68°C. Después de eliminar el agua la solución de resina contenía una dispersión de cloruro sódico sólido. Para eliminar éste se filtró bajo vacío una parte de la solución de resina y la otra parte se filtró a presión. Ambos filtrados fueron lentos, debido a la elevada viscosidad de la resina. La filtración en vacío proporcionó una solución muy clara o transparente. Los espectros infrarrojos de las soluciones filtradas mostraron la ausencia de agua y de amida. La

banda de isocianato a 2.260 cm-1 estuvo presente con carácter fuerte. Tres días más tarde el espectro de infrarrojo de las soluciones se tomó nuevamente. La banda de isocianato estaba todavía presente y se mostraba fuerte,

5. mostrando que se había producido una resina estable que contenía isocianato.

El contenido en isocianato, $-N=C=O$ de las soluciones de resina se determinó por un método de valoración usual. En este método se hace reaccionar una muestra de la resina con una cantidad medida de una solución estándar de n-butilamina y el exceso de n-butilamina no reaccionada se determina por valoración con una solución estándar de ácido clorhídrico. El análisis obtenido mostraba lo siguiente (en base a sólidos):

15. Solución filtrada en vacío 1,69%NCO o sea 0,402 meg/g.

Solución filtrada a presión, 1,43% NCO o sea 0,340 meg/g.

20. El contenido teórico de NCO para la conversión de toda la amina en NCO es de 3,45%. Se indicó un rendimiento del 49%, pero este puede no ser el verdadero rendimiento puesto que el catalizador de peróxido utilizado para la polimerización parece destruir una parte de la amida. Así pues, la conversión de la amida en isocianato puede ser mucho más alta que la indicada. El contenido de isocianato se puede utilizar para calcular la cantidad de agente degradante necesario.

Ejemplo 6.

30. Las propiedades de curado de la resina preparada en el ejemplo 5 fueron sometidas a examen. Se agita-

ron partes de la resina a temperatura ambiente (20-25°C) con cantidades arbitrarias de etilendiamina y de exametilendiamina. Con la etilendiamina se presentó un ligero calentamiento al producirse la mezcla a temperatura am-

5. biente y la viscosidad aumentó mucho. Un espectro de infrarrojos tomado aproximadamente una hora después de la mezcla mostró que no había isocianato alguno, indicando, que había reaccionado en su totalidad con la etilendiamina. Con exametilendiamina, la resina formó un gel rígido
10. después de agitar durante unos minutos y un espectro de infrarrojos tomado aproximadamente una hora y media más tarde mostró que más de la mitad del isocianato había reaccionado con la exametilendiamina.

- Se mezclaron soluciones que contenían 10% de
15. etilendiamina y 10% de exametilendiamina en metiletilcetona con la solución de resina en cantidades necesarias para proporcionar un grupo amina por cada grupo isocianato. Se revistieron placas de cristal con láminas o films de cada una de las mezclas y se permitió el curado de
20. las mismas de un día para otro a temperatura ambiente. En comparación con un film en el cual no se había añadido amina alguna, los films curados eran más duros, mostraban una mayor resistencia a los disolventes, se adherían fuertemente al cristal y no eran pegajosos al tacto. Todos
25. estos films eran claros y brillantes.

- Aunque los grupos isocianato derivados de la metacrilamida reaccionan lentamente con el agua, este ejemplo muestra que tienen reactividad hacia las aminas, siendo útiles en condiciones ordinarias. Así pues, la po-
30. limerización molecular y el curado de capas laminares

tiene lugar a velocidades o proporciones normales y útiles.

Ejemplo 7.

Se preparó una solución de resinas similar a la del ejemplo 1. Esta resina contenía 5% de acrilamida en base a sólidos y se disolvió en xileno para proporcionar una solución que contenía 56% de sólidos y que tenía una viscosidad Gardner-Holdt V-pesada.

Se molió una muestra de hipoclorito cálcico, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ en un molino de bolas hasta conseguir un polvo fino. El análisis mostró que este hipoclorito cálcico tenía 58,4% de cloro libre o sea 16,4 miliequivalentes por gramo.

Se mezcló una muestra de 100 gramos de la solución de resina con 3,0 gramos de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ con exceso molar de 50%, en polvo durante 18 horas a temperatura ambiente. Los espectros de infrarrojos tomados durante este período no mostraron reacción alguna.

Se mezcló una muestra de 100 gramos de la solución de resina con 3,0 gramos de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ en polvo y 15 ml de agua. Se formó inmediatamente una emulsión-suspensión estable. Un espectro de infrarrojos tomado después de treinta minutos a temperatura ambiente mostró la presencia del grupo isocianato, pero el rendimiento resultó ser menor que con el hipoclorito sódico. Calentando la solución brevemente a 70°C provocó un aumento aparente en isocianato pero a 99°C el isocianato se perdió. El calentamiento no produjo la interrupción de la emulsión.

Este ejemplo muestra que los compuestos de hipoclorito que no sean hipoclorito sódico pueden hacerse

reaccionar con grupos amida para producir compuestos de isocianato. Los hipocloritos orgánicos tales como t-butil hipoclorito podrían reaccionar también de esta manera en presencia de iones metálicos para permitir la formación

5. de sales de cloramida.

Ejemplo 8.

Se preparó una resina a partir de una mezcla de monómeros en la proporción de 3,5 g de metacrilamida, 12,5 g de estireno, 17 g de butilmetacrilato y 17,0 g de butilacrilato en disolvente de xileno. La mezcla de poli-
10. merización contenía también 4,5 g de peróxido de benzoilo y 1,0 g de lauril mercaptano. La reacción de esta solución de resina con hipoclorito sódico en el modo anteriormente descrito no produjo isocianato alguno. Un exa-
15. men posterior de esta resina mediante espectros de infrarrojos mostró que no contenía grupos amida, aparentemente a causa de que el mercaptano y/o el peróxido los destruía. El aumentar los porcentajes de metacrilamida en los polímeros conducía a viscosidades excesivamente al-
20. tas y el lauril mercaptano se utilizó para reducir la viscosidad mediante la reducción del peso molecular.

Se preparó otra resina (A-3015-M) a partir de una mezcla de monómeros en la proporción de 5,0 g de metacrilamida, 12,5 g de estireno, 16,5 g de butilmetacri-
25. lato y 16,0 g de butil acrilato en un disolvente de xileno. El catalizador estaba constituido por 4,5 g de peróxido de benzoilo. El espectro de infrarrojos mostró grupos amida presentes en esta resina, pero la reacción con hipoclorito sódico proporcionó un rendimiento de 45% en
30. isocianato, sugiriendo que una parte de la amida se po-

día haber perdido antes de la reacción.

Así pues, queda aparente que el grupo amida puede reaccionar con el catalizador peróxido especialmente si están presentes los mercaptanos, provocando una pérdida

5. da de una cantidad significativa de amida. Por esta razón el azobisbutironitrilo se utilizó para catalizar todas las resinas siguientes.

Ejemplo 9.

10. Una muestra de resina de metacrilamida en solución de xileno preparada al igual que en el ejemplo 4 contenía un 54% de sólidos (10% de metacrilamida) y tenía una viscosidad Gardner-Holdt Z-pesada. Se hizo reaccionar con hipoclorito sódico después de la añadidura de un diluyente, el dioxano, para reducir su viscosidad.

15. Se equipó un matraz de tres cuellos y de capacidad 500 ml con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo, un embudo de adiciones y una cubeta de agua helada para la reacción con hipoclorito sódico. Para la eliminación de agua mediante destilación azeotrópica
20. ca el matraz se equipó con un decantador de reflujo de agua, una camisa de calefacción y se conectó a una fuente de vacío.

- Un espectro de infrarrojos de la resina tomado antes y después de la dilución con dioxano mostró que
25. las bandas características de amidas se encontraban en 3340, 3.180 y 1.670 cm^{-1} .

- Se pesaron 200 g de solución de resina en el reactor y se agitaron con 100 ml de dioxano. El embudo de adiciones se cargó con 45 ml (50% de exceso molar) de
30. una solución al 12,5% de NaOCl. El reactor se enfrió a

10°C y la solución de hipoclorito sódico (asimismo en frío) se añadió durante un período de 15 minutos. Se observó una elevación de temperatura de 14°C. Treinta minutos después del inicio la temperatura era de 7°C y se tomó un espectro de infrarrojos de la emulsión. Se vió una banda de isocianato de fuerza media. Después de otros 30 minutos el espectro de infrarrojos era el mismo, mostrando que la reacción había quedado completada.

Toda el agua y la mayor parte del dioxano se destilaron eliminándolos como aceotropo a 65°C-75°C. La resina seca no mostró agua alguna y si una pequeña cantidad de dioxano así como una fuerte banda de isocianato en el espectro de infrarrojos.

La resina se diluyó con, aproximadamente, 100 ml de dioxano y se filtró en un filtro de vacío para eliminar la sal en suspensión. Después del filtrado, el análisis por valoración mostró 2,24% NCO en base a sólidos. El contenido teórico de NCO para una conversión del 100% de amida en isocianato fue de 4,94%. Así pues, se consiguió un rendimiento de 45%.

Ejemplo 10.

Se preparó una resina a partir de una mezcla de monómeros de 5,0 g de metacrilamida, 12,5 g de estireno, 16,5 g de butil metacrilato y 16,0 g de butil acrilato en un disolvente de aproximadamente pesos iguales de tolueno y sulfolano. Se utilizaron 0,5 g de lauril mercaptano y 3,0 g de azobisisobutironitrilo para evitar la descomposición de los grupos amida. Con un 55% de sólidos (10% de metacrilamida) la solución de resina tenía una viscosidad Gardner-Holdt de H y un número de ácido equivalen-

te a cero.

La solución de resina (200 gramos igual a 0,117 moles de amida) se hizo reaccionar con una solución de hipoclorito sódico (20,6 ml igual a 0,117 moles) tal como

5. se describió en el ejemplo 1 anterior. La temperatura de reacción varió entre 18°C y 30°C y la reacción se completó en menos de 30 minutos. El agua se eliminó por destilación aproximadamente a 60°C. En este disolvente la mayor parte de la sal se precipitó y se eliminó por decan-
10. tado en vez de filtrado. Un espectro de infrarrojos de este producto mostró una banda moderadamente fuerte de isocianato y gran cantidad de amida no reaccionada. Un análisis cuantitativo de infrarrojos indicó 0,20% NCO en base a sólidos o sea un rendimiento de 4,1%.

15. Ejemplo 11.

- Se repitió el ejemplo 10 excepto en que la temperatura de reacción se mantuvo entre 11°C y 16°C. El agua se eliminó por destilación a 75°C y la sal producida se precipitó. Los análisis de infrarrojos indicaron
20. un contenido de 0,48% NCO antes de la destilación y 0,23% NCO después de la destilación, para un rendimiento máximo de 9,8%.

Ejemplo 12.

- El ejemplo 10 se repitió excepto en que la temperatura de reacción se mantuvo entre 4°C y 7°C. El análisis de infrarrojos del producto indicó un contenido de
25. 0,5% NCO antes de la destilación y 0,36% NCO después de la destilación, para un rendimiento máximo de 10,2%.

- Los ejemplos 9 hasta 12 muestran que el rendimiento de isocianato aumenta de un modo significativo al
- 30.

- disminuir la temperatura de 30°C a 6°C. Los ejemplos muestran también que solamente una parte de la amida reacciona cuando se utiliza un mol de hipoclorito sódico y que se pierde una cantidad importante de isocianato durante
5. la destilación del agua. Así pues, son deseables para aumentar el rendimiento las temperaturas más bajas y las cantidades mayores de hipoclorito sódico.

Ejemplo 13.

- Se preparó una resina a partir de una mezcla de
10. monómeros en la proporción de 7,5 g de metacrilamida, 12,5 g de estireno, 15,0 g de butilmetacrilato, y 15,0 g de butilacrilato en una mezcla disolvente de 20,0 g de sulfolano y 26,5 g de xileno. Los catalizadores utilizados fueron 3,0 g de azobisisobutilonitrilo y 0,5 g de
15. lauril mercaptano. La solución de reacción contenía 51,2% de sólidos (15% de metacrilamida) y tenía una viscosidad Gardner-Holdt M. El espectro de infrarrojos de esta resina mostró todas las bandas características de la amida y grupos éster con una considerable fuerza.
20. Se utilizó el aparato del ejemplo 9. La solución de resina (200 g equivalen a 0,176 moles de amida) se puso en el reactor y se pusieron asimismo 44,4 ml (equivalente a 0,176 moles) de solución de hipoclorito sódico en el embudo de adiciones. La solución de hipoclorito sódico se añadió durante un período de unos 45 minutos con la temperatura de reacción mantenida entre 3°C y
25. 7°C. El análisis de infrarrojos indicó un contenido de 1,7% NCO (en base a sólidos) en este tiempo. La mezcla de reacción se permitió que se calentara hasta temperatura ambiente durante un período de 30 minutos, en el cual
- 30.

el análisis de infrarrojos indicó 1,9% de NCO. Entonces se acidificó la mezcla de reacción con un gran exceso de ácido acético y el agua se eliminó por destilación en vacío a 65°C-80°C. Una parte muy importante de la amida

5. permaneció sin reaccionar.

Ejemplo 14.

Se repitió el ejemplo 13 utilizando 200 g (igual a 0,176 moles de amida) de solución de resina y 105,0 g de NaOCl en solución (igual a 0,352 moles), es decir, 2
10. moles de NaOCl por grupo amida. La solución de hipoclorito sódico se añadió en un período de una hora manteniendo la temperatura de reacción entre 2°C y 6°C. Un análisis de infrarrojos indicó un contenido de 3,3% NCO en este tiempo. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente, 22°C, durante un período de 45 minutos.
15. En este tiempo el análisis de infrarrojos indicó un contenido de 3,5% NCO. El hidróxido sódico libre se neutralizó por añadidura de 2 g de ácido acético glacial utilizando papel pH como indicador. Se eliminó el agua por desti
20. lación en vacío a una temperatura comprendida entre 39°C y 58°C (58 mm Hg hasta 39 mm Hg) durante un período de 2 horas.

El análisis de infrarrojos del producto seco indicó un contenido de 3,6% NCO y mostró que una considerable cantidad de amida continuaba faltando. Así pues, se consiguió la conversión de 48%, si bien el rendimiento real es más alto debido a la amida no reaccionada.

Ejemplo 15.

Se repitió el ejemplo 13 utilizando 200 g (igual
30. a 0,176 moles de amida) de solución de resina y 124 g

- (equivalente a 0,528 moles) de hipoclorito sódico, es decir, 3 moles de NaOCl por mol de amida. La solución de hipoclorito sódico se añadió durante un período de unos 35 minutos con temperaturas de reacción entre 2°C y 10°C. En
5. este punto se indicó mediante un análisis de infrarrojos un contenido de 4,35% de NCO. Durante un período de 40 minutos la mezcla de reacción se calentó a 29°C en cuyo momento el análisis de infrarrojos mostró un contenido de 5,2% de NCO (en comparación con un máximo teórico de 7.43%
10. NCO).

- La mezcla de reacción se neutralizó con 3,0 g de ácido acético y se eliminó el agua por destilación en vacío a una temperatura comprendida entre 37°C y 65°C durante un período de casi dos horas. El análisis de infrarrojos del producto final mostró solamente trazas de amida con un contenido indicado de 3,25% de NCO. Por lo tanto, se había perdido alguna cantidad de isocianato durante la destilación del agua. Así pues, el rendimiento máximo en este ejemplo era de 69,9% y la conversión fue casi completa.
15. rrojos del producto final mostró solamente trazas de amida con un contenido indicado de 3,25% de NCO. Por lo tanto, se había perdido alguna cantidad de isocianato durante la destilación del agua. Así pues, el rendimiento máximo en este ejemplo era de 69,9% y la conversión fue casi
20. si completa.

El gran exceso molar de hipoclorito sódico utilizado para la conversión completa de la amida indica que el hipoclorito se puede descomponer o consumir de otras maneras.

25. Ejemplo 16.

- Se preparó una resina de copolímeros polimerizando conjuntamente 120 g de metacrilamida, 200 g de estireno, 240 g de butil metacrilato y 240 g de butil acrilato. La polimerización se catalizó con 48 g de azobisisobutilonitrilo y 8 g de lauril mercaptano. El disolven-
- 30.

te para el polímero consistió en 424 g de xileno y 320 g de sulfolano. La solución de polímero tiene las siguientes propiedades: 51,2% de no volátiles, 0,20 número de ácido, 8,63 libras-galon densidad y una viscosidad Gard-

5. ner Holdt M.

La solución de resina (200 g equivalentes a 0,176 moles de amida) se puso en un matraz de 500 ml dotado de un agitador, termómetro, embudo de adiciones y se puso en refrigeración con agua helada en forma de baño.

10. Su viscosidad se redujo agitando en 20 ml de tolueno. Se añadió una solución de hipoclorito sódico, 44,4 ml igual a 0,176 moles, desde el embudo de adiciones tan rápidamente como fue posible, manteniendo la temperatura entre 3°C y 5°C. Después de que se hubo añadido la totalidad del hi
15. poclorito sódico se tomaron muestras de la mezcla de reacción periódicamente y se analizaron en cuanto al contenido de isocianato, es decir, contenido del grupo -NCO.

Una gota de la mezcla de reacción se esparció de manera uniforme sobre una placa transparente de infrarrojos y se
20. dejó secar formando un film a una temperatura ligeramente superior a la ambiente. El espectro de infrarrojos del film mostró una banda de absorción en 2.260 cm^{-1} debido al grupo isocianato y una banda en 1.460 cm^{-1} debido a la absorción de los grupos metileno, juntamente con otras nu
25. merosas bandas de absorción. La absorvancia de la banda de isocianato con respecto a la absorvancia constante de la banda de metileno es una medida directa de la cantidad de isocianato presente en el copolímero. Así pues, absorvancia de NCO/absorvancia Hc igual cantidad de NCO en uni-
30. dades no especificadas.

- La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura comprendida entre 3° y 5°C hasta que la relación NCO/HC alcanzó un valor máximo. Entonces la mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura comprendida entre
5. 25° y 30°C y el pH se ajustó al valor 7 con ácido clorhídrico. Una pequeña cantidad, 1%-2%, de solución de cloruro C₁₂-C₁₄-alquil dimetil bencil amónico al 50% se añadió para interrumpir la emulsión. La capa de agua que se formó se retiró y la capa de resina se deshidrató por destilación en vacío a una temperatura comprendida entre 35° y 40°C. Un espectro de infrarrojos de esta solución de resina mostró una cierta cantidad de amida no reaccionada y una relación NCO/HC de 0,57.

Ejemplo 17.

15. El procedimiento del ejemplo 16 se repitió utilizando una relación molar de 1/2 y 1/3 de amida con respecto al hipoclorito sódico. El efecto de las cantidades crecientes de hipoclorito sódico se muestra en la siguiente tabla.

20.	<u>Ejemplo nº</u>	<u>Amida/NaOCl</u>	<u>NCO/HC</u>
	16	1/1	0.57
	17	1/2	1.50
	17	1/3	1.65

25. Ejemplo 18.

- El ejemplo 16 se repitió utilizando 1/3 de amida/NaOCl al tiempo que se mantenía la temperatura entre -5° y -10°C durante la añadidura de NaOCl durante una hora adicional. Cuando la mezcla de reacción se calentó,
30. ocurrió una reacción fuerte exotérmica no controlable.

Esto indica que la reacción amida-NaOCl no había tenido lugar todavía y que la temperatura de reacción de -5° hasta -10°C es excesivamente baja y por ello, poco conveniente. La emulsión se interrumpió congelando a -46°C ,

5. después de lo cual un análisis de infrarrojos de la solución de resina deshidratada mostró un bajo rendimiento de isocianato $\text{NCO/HC} = 0,8$.

Ejemplo 19.

- Se preparó una resina de copolímeros similar a
10. la descrita en el ejemplo 16 excepto por la utilización de 10% de metacrilamida en vez de 15% y el sulfolano se reemplazó por varios otros disolventes. La amida se cloró a una temperatura entre 0°C y 5°C utilizando una relación molar de 1/3 de amida NaOCl. Después de la añadidura de la solución de NaOCl, la mezcla se agitó durante
15. un tiempo comprendido entre un cuarto de hora y media hora y se calentó a una temperatura comprendida entre 25°C y 30°C . La acidificación de las mezclas de reacción suministró una cierta cantidad de gas cloro, mostrando que
20. se había utilizado una cantidad excesiva de hipoclorito sódico. Cada uno de los lotes se enfrió a continuación a -30°C en un baño de hielo seco para producir congelación. En la congelación, algunas de las emulsiones se cortaron y otras no. El comportamiento de las emulsiones así como
25. el rendimiento en isocianato se muestra en la tabla siguiente.

	<u>Lote</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Separación de fase</u>	<u>NCO/HC</u>
	A	Xileno	No	0.95
	B	Acetato Celosolve	Si	0.63
	C	Xileno	No	0.73
5.	D	Tolueno	No	1.08
	E	Acetato Celosolve	Si	1.17
	F	Acetato de metil amilo	No	0.79
	G	Diclorobenceno y dioxano	No	0.70
	H	Xileno, dioxano y sulfolano	Si	0.57
10.	I	Xileno y dioxano	No	0.56
	K	Xileno y dioxano	No	0.56

Esta tabla muestra que las reacciones de formación de isocianato van bien en una amplia variedad de disolventes y que las únicas emulsiones que se cortan por congelación son las que contienen el mayor porcentaje de disolventes solubles en agua.

Ejemplo 20.

Se preparó una resina de copolímero, polimerizando conjuntamente 138 g de metacrilamida (15%) y 792 g de butil metacrilato (84%) utilizando una mezcla de disolventes de 400 g de isopropil alcohol y 1.550 g de xileno. Después de la polimerización se eliminó el isopropanol por destilación, proporcionando una solución de resinas con la siguiente composición: 23,6% de no volátiles, nº de ácido 0,4, viscosidad Gardner Holdt A y densidad 7,57 libras/galon.

La amida se cloró a una temperatura comprendida entre 0 y -5°C, utilizando la relación molar de 1/3 de amida/NaOCl con solución al 12,5% de NaOCl. La mezcla de reacción se acidificó con ácido clorhídrico a 4°C sin

calentamiento intermedio de la mezcla de reacción. Los análisis de infrarrojos se llevaron a cabo en diferentes momentos en la mezcla de reacción, tal como se ha descrito anteriormente y no se apreció banda alguna de isocianato. La cloramida se formó de modo seguro tal como los otros ejemplos, pero la sal sódica de cloramida no estaba presente debido a la acidificación de la mezcla. Este comportamiento abona la teoría de que el isocianato se produce por calentamiento y descomposición de una sal de la cloramida y que el calentamiento de la cloramida libre no produce una cantidad significativa de isocianato.

El proceso anterior se repitió dos veces excepto en que la mezcla de reacción se dejó calentar a 26°C y se mantuvo en esta temperatura durante un tiempo de 30-45 minutos antes de la acidificación. Tanto el análisis de infrarrojos como el de valoración mostraron que se habían producido las cantidades usuales de isocianato. Se utilizó un surfactante comercial denominado Polystep F-6 (alquil fenol etoxilado) al 2% para interrumpir la emulsión de un lote y se utilizó Hyamine 3.500 al 1% con el lote C. El Polystep F-6 provocó que el 50% del agua emulsificada se separara y la Hyamine 3.500 provocó que se separara el 99% del agua.

A continuación se comparan los datos de tres lotes.

<u>Lote</u>	<u>Acidificación Temperatura grados C</u>	<u>Infrarrojos NCO/HC</u>	<u>Valoración Tanto % NCO</u>
A	4°	0	----
B	26°	0.85	----
30. C	26°	0.94	2.66%

Ejemplo 21.

Se preparó una resina copolímero a base de 92 g de metacrilamida (15%) y 528 g de butil metacrilato (85%). La solución A consistía en 1.034 g de xileno y 60 g de azobisisobutilonitrilo. La solución B consistía en 92 g de metacrilamida, 266 g de isopropanol, 528 g de butil metacrilato y 20 g de lauril mercaptano. La solución A se puso en un reactor agitado y calentado. La solución B se añadió durante un período de tres horas mientras la temperatura del reactor se encontraba entre 75°C y 81°C y se mantuvo durante cuatro horas. El isopropanol se eliminó por destilación y se añadió xileno para proporcionar una solución de resinas con las siguientes propiedades: 19,1% de no volátiles, nº de ácido 1,0, viscosidad Gardner Holdt A ligera y densidad 7,48 libras/galón.

Se puso un matraz de 5 litros en un baño de fluido a baja temperatura termostáticamente regulado, el cual era enfriado mediante refrigeración mecánica. El matraz de reacción se dotó de un agitador, termómetro y un embudo calibrado de adiciones. La solución anterior de resina, 2.500 g = 800 milimoles de amina se puso en el matraz y se enfrió hasta dos grados C. El embudo de adidura se cargó con 426 ml de una solución de hipoclorito sódico al 12,5% -1.660 milimoles de NaOCl. La solución de hipoclorito sódico se añadió a una velocidad tal que el calor generado exotérmicamente por la reacción mantenía la temperatura entre 3°C y 5°C. La adición requería aproximadamente 30 minutos. La emulsión que se formó se sometió a agitación durante varias horas a una temperatura comprendida entre 3°C y 5°C y se tomó una

muestra cada media hora para el análisis de isocianato mediante el método de infrarrojos. Cuando el contenido de isocianatos dejó de aumentar, esta fase de la reacción se consideró completa.

5. Entonces se quitó el matraz de reacción, llevándolo a una camisa eléctrica de calefacción y se dotó de un agitador, termómetro y electrodos de medición del pH. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura superior a la ambiente durante un período de 1/2 - 2 ho-
10. ras. Otros análisis de infrarrojos llevados a cabo a continuación determinaron el momento en que esta reacción quedó completa. El pH de la mezcla de reacción, que en este momento era de 12-12,5, se ajustó a un pH de 7 hasta 6,5 por añadidura de ácido clorhídrico. Esta neutrali-
15. zación redujo la velocidad a la cual el isocianato reacciona con el agua y ayuda a interrumpir la emulsión. A continuación se añadió con agitación 1% del surfactante, Hyamine 3.500 (cloruro de C₁₂-C₁₄-alquil dimetilbencil amonio). Después de reposar a temperatura ambiente duran-
20. te un cierto número de horas se formó la capa de agua que contenía 98-99% del agua presente y la mayor parte del producto secundario, cloruro sódico. La fase acuosa se eliminó mediante succión a través de un tubo de inmersión. El matraz de reacción se dispuso para destila-
25. ción en vacío a una presión comprendida entre 10 y 50 mm de columna de mercurio y una temperatura entre 35°C y 40°C. La deshidratación dejó una pequeña cantidad de sal en suspensión en la solución de resina, que se eliminó con ayuda de un "super filtro" en un filtro a presión.
30. Este producto era una resina de apariencia clara y de ba

ja viscosidad. El análisis de infrarrojos mostró una relación NCO/HC de 0,885.

Ejemplo 22.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 21 un
5. cierto número de veces utilizando diferentes cantidades de hipoclorito sódico con respecto a la amida. En la siguiente tabla se da la lista de los moles de amida por mol de hipoclorito sódico, juntamente con la cantidad de isocianato producido. La cantidad de isocianato producido se mide por la relación de absorvancia de infrarrojos de NCO/HC.
10.

	<u>Moles de NaOCl</u>	<u>Isocianato NCO/HC</u>
	Moles de amida	
	1.50	0.70
15.	1.75	1.10
	2.00	1.35
	2.25	1.31
	2.75	1.28

20. Así pues se aprecia que el rendimiento máximo de isocianato tuvo lugar cuando dos moles de hipoclorito sódico se utilizan por cada mol de amida. Se puede suponer que el exceso de hipoclorito sódico produce una disminución en el rendimiento por reacción con el isocia
25. nato.

Ejemplo 23.

Se repitió el ejemplo 21 un cierto número de veces utilizando la solución de resinas con un contenido de no volátiles del 35% y añadiendo la solución de hipocloritó sódico durante un período de tiempo comprendido
30.

entre una hora y cuarto hasta dos horas y media. Una serie de análisis de infrarrojos para detectar isocianatos se realizó durante un tiempo después de la añadidura del hipoclorito sódico. Estos datos mostraron que el rendimiento en isocianato aumentaba durante una hora después de completarse la añadidura de hipoclorito sódico y luego disminuía muy lentamente.

Así pues, se obtuvo el mejor rendimiento agitando la mezcla de reacción durante una hora a una temperatura comprendida entre 3°C y 5°C, después de que se había añadido la totalidad de hipoclorito sódico. Esto da un tiempo total de reacción de dos horas y cuarto hasta tres horas y cuarto.

Ejemplo 24.

Se repitió el ejemplo 23 un cierto número de veces para determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo la segunda reacción, es decir, convertir la sal de cloroamida en isocianato. Por este sistema se encontró que el mejor rendimiento tenía lugar cuando la mezcla de reacción se calentaba desde 4°C hasta 30°C ó 35°C durante un período de 15 minutos y luego se mantenía a la temperatura más elevada durante un tiempo de 30 a 45 minutos.

Al final de este período se añadía ácido clorhídrico para ajustar el pH del valor próximo a 12 al valor 6,5.

Ejemplo 25.

Se preparó una resina que contenía isocianato de acuerdo con el ejemplo 23. La solución de resina contenía 42,8% de material no volátil que contenía 2,66% de

grupos isocianato tal como se determinó por análisis de valoración. La utilidad de esta resina en la preparación de polímeros de uretano degradados y no degradados se demostró haciéndola reaccionar con un cierto número de aminas y de compuestos hidroxilo.

Los materiales simplemente se mezclaron a temperatura ambiente y el progreso de las reacciones se siguió observando los cambios en las propiedades físicas y por el análisis de absorción de infrarrojos para el contenido de isocianatos.

La resina se mezcló con una solución al 20% de exametilendiamina en tolueno utilizando un mol de amina por cada mol de isocianato. Al cabo de una hora de reacción se había formado un gel rígido. Un poco más tarde se tomó un espectro de infrarrojos que no mostró isocianato alguno, es decir, la reacción era completa. Se realizaron una serie de muestras que contenían diferentes cantidades, todas ellas menores de un mol, de la exametilendiamina. Después de 20 horas el análisis de infrarrojos mostró una cantidad de isocianato restante que correspondía a la deficiencia de amina. Esto muestra la reacción específica de la amina con el grupo isocianato.

Se hicieron reaccionar diferentes compuestos hidróxilo con esta resina y otras similares. Los compuestos de hidróxilo utilizados, el estado de la reacción y la cantidad de isocianato reaccionado se muestran en la tabla siguiente. Se utilizó la resina anteriormente mencionada.

	<u>Compuesto de hidroxilo</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Tiempo en horas</u>	<u>-NCO reaccionado %</u>
	Lauril alcohol (1)	24º	4.83	17.1
	Lauril alcohol (1)	100º	1.60	99.5
5.	1,4-Butanediol (2)	24º	66	12
	1,4-Butanediol	100º	6.3	44
	1,6-Examediol	100º	5.3	60
	1,6-Examediol	100º	6.7	75
10.	Polihidroxil-caprolactona	100º	2.0	36
	Caprolactona	100º	2.8	38
	Esterdiol-204 *	100º	2.1	34
	Esterdiol-204	100º	2.8	39
	Resina de polihidroxilo **	100º	4.0	63

15. (1).- Contiene 2,11% de catalizador dilaurato de estaño dibutilo.

(2).- Contiene 0,164% de catalizador dilaurato de estaño dibutilo.

(*).- Un éster alifático hidroxilo de peso molecular 204.

(**).- Una resina copolímero de 2-hidroxil etil acrilato y butil metacrilato.

Tal como se muestra en los ejemplos anteriores, los mejores resultados se obtienen haciendo reaccionar copolímeros de metacrilamida y un exceso molar de hipoclorito sódico a temperaturas que preferentemente no son superiores a 15°C con la consiguiente eliminación de agua. Utilizando estas condiciones de trabajo se puede recuperar una resina de isocianato anhidro esencialmente estable de la mezcla de reacción con un buen rendimiento, siendo curable

el producto en una amplia variedad de maneras, utilizando cualquier compuesto que contenga hidrógeno activo, con una funcionalidad promedio de dos o superior para efectuar la degradación, por ejemplo, diaminas, glicoles, ácidos dibásicos de polímeros que contienen dichos grupos funcionales.

5. Si bien los mejores resultados se consiguen con la metacrilamida o los polímeros terciarios de alfa-carbón amida, los productos de isocianato preparados con la acrilamida u otros polímeros secundarios de alfa-carbón amida son también útiles. Estos productos últimamente mencionados son más difíciles de separar del agua sin degradar o curar que la resina de isocianato, pero con precauciones adecuadas o utilizando el producto de reacción de manera relativamente rápida y/o sin intentar eliminar el agua, se pueden conseguir productos útiles.

10. En lugar de utilizar polímeros de acrilamida o metacrilamida, se pueden utilizar otros polímeros terciarios de alfa-carbono o secundarios de alfa-carbón amida. Por ejemplo poliésteres derivados de amidas de ácido metilol por ejemplo, se pueden utilizar amida del ácido dimetilol propiónico y un ácido dibásico, por ejemplo ácido ftálico, como polímeros terciarios de alfa-carbón amida para su reacción con hipoclorito, tal como se describe en esta memoria.

15. Se observa de lo anterior que la invención ofrece diferentes ventajas de carácter único. Por una parte, el presente proceso hace posible la preparación de polímeros que contienen grupos reactivos isocianato de una manera realmente simple y directa en comparación con otros procedimientos conocidos. Además, en contraste con otros polímeros de isocianato que anteriormente eran conocidos, las re

sinas de isocianato de esta invención no contienen monómeros libres de isocianato y por tanto son más fáciles de manejar y de trabajar con ellas.

5. Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del proceso descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

10. 1.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, que comprende la reacción de un polímero de amida secundaria de alfa-carbono o amida terciaria de alfa-carbono que tiene por lo menos un grupo $-CONH_2$ fijado directamente a un átomo de carbono secundario o terciario respectivamente, en la cadena del polímero, con un hipoclorito y recuperando el polímero funcional de isocianato formado de esta manera de la mezcla de reacción.

15. 2.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero reactivo es una amida terciaria de alfa-carbono.

20. 3.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero de amida terciaria alfa-carbono es un polímero de la metacrilamida.

25. 4.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 3, caracterizado porque el hipoclorito es un hipoclorito de metal alcalino.

30. 5.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 4, en el que el hipo-

clorito utilizado se encuentra en exceso molar.

6.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción no excede de 30°C.

5. 7.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción no excede de 15°C.

8.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción se encuentra entre 0° y 15°C.

9.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico e inerte.

10.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 1, caracterizado porque el hipoclorito utilizado es hipoclorito sódico.

11.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por derivar de un polímero que contiene un grupo amida fijado directamente a un carbono secundario terciario en el núcleo de polímero, sustituyendo la funcionalidad isocianato dicho grupo amida y quedando libre el polímero isocianato funcional de isocianato en estado libre.

12.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero adopta forma sustancialmente anhidra.

13.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 12, caracterizado por

que el polímero que contiene el grupo amida es un polímero de la metacrilamida.

14.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 11, caracterizado por
5. proceder a la reacción del polímero funcional de isocianato y una amida o poliol.

15.- Proceso para la fabricación de isocianatos polímeros, según la reivindicación 1, en el que un copolímero de la metacrilamida con un monómero de fenilo libre de grupos hidroxilo y -COOH se hace reaccionar con hipoclorito sódico en exceso molar a una temperatura hasta
10. de 30°C y en presencia de un disolvente orgánico inerte y el polímero isocianato funcional resultante se recupera del medio de reacción.

15. Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de Invención, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

16.- "PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE ISOCIANATOS POLÍMEROS".
20.

Consta la presente memoria de cuarenta y cuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 31 OCT. 1975

P.A. de COOK PAINT & VARNISH COMPANY,

ALFONSO DURÁN

P. P.



Fdo.: Luls Durán Benjumea

JR/mc.