

444.215

12



PATENTE DE INTRODUCCION

=====

Ref: Le A 12-207-Sp.
Int. Cl.²: _____
COGG

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación simultanea de un diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro y de una mezcla de polifenil-polimetileno-poliisocianato.

=====

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

=====

5

El 4,4'-diisocianatodifenilmetano, que es una primera materia para la fabricación de elastómeros de poliuretanos y de revestimientos, se obtiene industrialmente a partir del 4,4'-diaminodifenilmetano por reacción con el fosgeno en disolventes iner-



tes, con mayor frecuencia el clorobenceno. Los productos de partida de preparación de la diamina son la anilina y el formaldehído a partir de los cuales se obtiene por condensación en solución acuosa clorhídrica una mezcla de poliaminas cuyo constituyente principal es la diamina. La separación de los compuestos que contienen mas de 2 núcleos puede efectuarse en el estado de la amina. Pero la destilación de la mezcla de las poliaminas, en razón de la elevada temperatura de ebullición y del punto de solidificación del 4,4'-diaminodifenilmetano que es de 92°C, resulta penosa; las poliaminas que quedan en el residuo son sólidas a temperatura ambiente y difíciles de manipular o bien sí, para mejorar las propiedades de fluidez, se dejan las diaminas en el residuo de las aminas, la destilación da lugar a grandes pérdidas.

Es mas simple hacer reaccionar toda la mezcla de poliaminas preparada a partir de anilina y de formaldehído con fosgeno, para formar una mezcla de poliisocianatos a partir de la cual se destila el 4,4'-diisocianatodifenilmetano. El inconveniente de este procedimiento reside en que las poliaminas indeseables, de mayor funcionalidad, reaccionan igualmente con el fosgeno, y se pierden en el residuo de destilación en estado de isocianatos o de productos de transformación de los isocianatos, por ejemplo carbodiimidias y aditivos de carbodiimidias y de isocianatos.

De esta manera no se obtiene un 4,4'-diisocianatodifenilmetano de una pureza de al menos 98 %, toda vez que en la condensación anilina-formaldehído se forman igualmente diaminas que portan un grupo NH₂ en orto (refiriéndose la posición indicada al grupo metileno del esqueleto del difenilmetano) y en la destilación de una mezcla, el 2,2' y el 2,4'-diisociana-



todifenilmetano pasan con el isómero 4,4'-.

La presente invención constituye un medio para preparar 4,4'-diisocianatodifenilmetano puro a partir del producto de fosgenación de una mezcla de poliaminas, tal como se obtiene por condensación de anilina y formaldehído, por la cual se obtienen simultáneamente a partir de los productos de fosgenación de las poliaminas de gran funcionalidad, materias de partida de valor para la preparación de poliuretanos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar simultáneamente a partir de una mezcla de poliisocianatos tal como la que se obtiene por condensación anilina-formaldehído y fosgenación posterior del producto de condensación del diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro y una mezcla de polifenil-polimetileno-poliisocianatos, caracterizándose el dispositivo por el hecho de que se separa la mezcla de poliisocianatos por destilación fraccionada en una fracción A que consiste principalmente en diisocianatos de difenilmetano isómeros y una fracción B que, además de diisocianatos de difenilmetano isómeros, consiste también en poliisocianatos que portan más de dos núcleos aromáticos, se separa a continuación la fracción A por destilación fraccionada en una fracción C que consiste en diisocianato de 2,2'-, de 2,4'- y de 4,4'-difenilmetano y una fracción D que consiste al menos en un 98 % en diisocianatos de 4,4'-difenilmetano así como en un residuo E formado por polimerización térmica, y se preparan finalmente mezclas a partir de las fracciones C y B, y eventualmente del residuo E.

En la mezcla de poliisocianatos utilizada como producto de partida en el procedimiento según el invento, pueden determinarse cuantitativamente, por cromatografía en fase ga-



seosa, compuestos varios. Pertenecen entre otros a estos com-
puestos los isómeros de dos núcleos; isocianatos de 2,4'-dife-
nilmetano e isocianato de 4,4'-difenilmetano, así como los
isómeros de tres núcleos: 1-(4-isocianatofenil-metil)-3-(2-
5 isocianato-fenil-metil)-4-isocianatobenceno (3 N I) y 1,3-di-
-(4-isocianatofenil-metil)-4-isocianatobenceno (3 N II). Para
la comprensión de las explicaciones que siguen, se supondrá
que las proporciones relativas entre las concentraciones de
los isómeros bicíclicos 2,4'- y 4,4'-, obtenidos por cromato-
10 grafía en fase gaseosa, son iguales a a, y las proporciones
relativas entre las concentraciones de los isómeros trivalen-
tes 3 N I / 3 N II son iguales a b.

En una mezcla de poliisocianatos como la que se ob-
tiene por condensación anilina-formaldehído y posterior fosge-
15 nación del producto de condensación, según la concentración
de los productos de partida anilina, formaldehído y cataliza-
dor ácido, según la conducción de la temperatura y el valor
pH al cual se efectúa la condensación, las proporciones rela-
tivas entre los compuestos orto- y para- y las proporciones
20 relativas entre los compuestos de 2 o más núcleos varían en
ámplos límites. Sin embargo, las proporciones relativas entre
los coeficientes definidos anteriormente a y b, $a:b = K$,
son prácticamente independientes de estas condiciones de reac-
ción. El valor de K se halla comprendido entre 0,4 y 1,2. En
25 las mezclas de poliisocianatos preparadas según la invención
y que son enriquecidas en isómeros 2,4'-, el coeficiente a,
por el contrario, se multiplica al menos por el factor 1,3 con
relación al que existe en el producto de partida no destilado.
De ello se desprende que el factor K, en las mezclas de poli-
30 isocianatos preparadas según la invención, es siempre superior



a 1,3 y se halla en general comprendido entre 1,4 y 100

Además de la mezcla de poliisocianatos definida anteriormente, el procedimiento según la invención permite preparar un diisocianato de 4,4'-difenilmetano de al menos 98 %.

5

10

La invención se refiere además a los polifenil-polimetileno-poliisocianatos en los cuales las proporciones relativas entre el diisocianato de 2,4'-difenilmetano y el diisocianato de 4,4'-difenilmetano, a, y las proporciones relativas entre el 1-(4-isocianatofenil-metil)-3-(2-isocianatofenil-metil)-4-isocianato benceno y el 1,3-di-(4-isocianatofenil-metil)-4-isocianato benceno, b, responden a la relación a:b superior a 1,3, así como a la utilización de estos polifenil-polimetileno-poliisocianatos para la preparación de resinas sintéticas de poliuretanos.

15

20

El producto de partida es una mezcla de poliaminas preparada a partir de anilina y formaldehído, y se hace reaccionar con el fosgeno en un disolvente inerte como el clorobenceno, lo que proporciona una mezcla de poliisocianatos. No es por tanto indispensable preparar dos productos de condensación diferentes a partir de la anilina o del formaldehído, uno para producir 4,4'-diisocianatodifenilmetano, por una parte, y el otro para preparar mezclas de poliisocianatos con estructuras de difenilmetano, líquidas, a temperatura ambiente, por otra parte.

25

30

La composición del producto de partida, una mezcla de poliisocianatos de la serie del difenilmetano, no constituye un factor crítico para la realización del procedimiento según la invención. Las mezclas de poliisocianatos que contienen de 40 a 80 % de diisocianato, y de 1 a 40 % de isómero 2,4- en la parte diisocianatos pueden obtenerse fácilmente



te en la industria. Sin embargo, se prefieren las mezclas de poliisocianatos que contienen de 50 a 70 % de diisocianato, y de 4 a 8 % de isómero 2,4'- en la parte diisocianato. La preparación de las mezclas de poliaminas que proporcionan con el fosgeno estas mezclas de poliisocianatos es ventajosa por sus rendimientos espacio-tiempo, sus consumos de ácido, de álcali y de energía.

La primera fase operatoria del procedimiento según la invención, la separación por destilación de una fracción A, a saber una mezcla de 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetanos a partir del producto de partida, debe efectuarse, como las destilaciones posteriores, de manera que se evite lo más completamente posible una destrucción de los grupos isocianatos por el calor. Los aparatos que convienen a este respecto son los evaporadores de capa delgada, o los evaporadores de película descendente, que funcionan en continuo y bajo un vacío inferior a 15 mm Hg, y en los cuales se envía, en varias veces, con ayuda de bombas centrífugas, una parte del producto a vaporizar. Según el contenido en diisocianatos en el producto de partida, puede destilarse hasta 70 % de diisocianato. La operación puede controlarse mediante un examen de la viscosidad del concentrado empobrecido en diisocianatos, la fracción B. Según la cantidad de la mezcla de diisocianatos que ha destilado, la viscosidad del concentrado varía de 200 a 10.000 centipoises a 25°C. El concentrado B, pobre en diisocianato, en el ámbito de temperatura comprendido entre 40 y 150°C, tiene menos tendencia a formar un sedimento contentivo de los grupos uretdiona que una mezcla de poliisocianatos enriquecida en 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

10

15

20

25

30



La mezcla de diisocianatos A obtenida a partir del producto de partida se fracciona en una columna de varias fases bajo un reflujo de 0,5 : 1 a 20 : 1, pasando los isómeros 2,2'- y 2,4'- preferentemente con la fracción C, fracción de cabeza, la fracción D, con el isómero 4,4'-, constituyendo el residuo. Para esta destilación, hace falta en cabeza de la columna un vacío comprendido entre 0,2 y 4 mm Hg. Incluso cuando se utilizan columnas que den lugar a escasas pérdidas de presión, por ejemplo las que contienen cuerpos de guarnición de chapa de acero perfilada o muelles helicoidales, o guarniciones de tela metálica, así como evaporadores de escasa pérdida de presión, se establece al pie de la columna una temperatura superior a los 150°C, en la cual se produce ya una descomposición del 4,4'-diisocianatodifenilmetano con formación de carbodiimidas. Tras el fraccionamiento, el producto de pie contiene siempre polímero E, que se separa del 4,4'-diisocianatodifenilmetano puro por una nueva destilación en un evaporador de capa delgada o de película descendente. El polímero E, que representa en general menos de un 5 % del diisocianato utilizado, queda líquido a una proporción superior a un 50 % de diisocianato monómero. Conviene eventualmente en mezcla con las cabezas de destilación y el concentrado para la preparación de resinas sintéticas de poliuretanos.

El fraccionamiento de la mezcla de diisocianatos puede asociarse a un tratamiento por cloruro de hierro destinado a transformar los productos de acompañamiento clorados en productos no volátiles. Se puede igualmente colocar delante de la columna de fraccionamiento un alambique de destilación que funciona a un vacío de 3 a 20 mm Hg. Esta destila-



5 ción sirve para eliminar los residuos de disolvente que podrían impedir alcanzar el mejor vacío en la columna de fraccionamiento, así como de recipiente de detención para la acción del cloruro de hierro sobre los productos de acompañamiento clorados a temperaturas superiores a los 150°C.

10 Pueden situarse en serie varias columnas de fraccionamiento, siendo alimentada cada columna por el producto de cabeza de la columna anterior, y mezclándose el pie de cada columna con el producto introducido en la columna anterior. Esta disposición, dado que el número de las unidades de separación necesario se halla repartido en varias columnas, permite hacer funcionar cada una de las columnas con una escasa pérdida de presión, es decir, a temperaturas de pie más bajas y disminuir las formaciones de polímeros a partir del isocianato.

15 Es conveniente hacer funcionar todos estos aparatos en continuo, a fin de mantener regular la cantidad de las cabezas de destilación, del destilado puro y del polímero.

20 Puede separarse con la fracción C, en función de la forma de conducta y de la disposición de las columnas en condiciones favorables, más de 90° de los isómeros 2,2'- y 2,4- utilizados en una sola fase de destilación. No obstante en tal enriquecimiento, obtenido en una columna de más de 50 placas teóricas con una relación de reflujo superior a 10:1, la duración de permanencia aumenta y, sobre todo en función de la presión diferencial de la columna, aumenta igualmente la temperatura de pie y por consiguiente la formación de polímero y las pérdidas en 4,4'-diisocianatodifenilmetano, de suerte que es preferible realizar la destilación en columnas sucesivas. Un fraccionamiento múltiple permite obtener los

25

30



isómeros 2,2'- y 2,4'- con una pureza superior a 95 %.

5 La fracción D desembarazada del polímero puede llevarse, también aquí en función de la forma operatoria, a un contenido de más de 99 % y de al menos 98 % en 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Un producto que presenta esta pureza no puede obtenerse directamente a partir de anilina y de formaldehído, tras fosgenación del producto de condensación, destilación del producto de condensación y destilación del diisocianato.

10 Para la mezcla del concentrado B con las cabezas C, puede recogerse el concentrado B inmediatamente después de su preparación en un recipiente que contenga ya las cabezas C obtenidas a la separación de los isómeros y proceder así al ajuste deseado.

15 El procedimiento según la invención permite igualmente mezclar una parte solamente del concentrado B con las cabezas C y llegar a un producto que contiene más de diisocianato y más fluido que la mezcla de poliisocianatos utilizada en la destilación.

20 El 2,2'- y el 2,4'-diisocianatodifenilmetano introducido por las cabezas C confiere a la mezcla propiedades ventajosas en varios aspectos. Como el 4,4'-diisocianatodifenilmetano es habitualmente el constituyente preponderante del producto de partida, este compuesto cristaliza primero en el enfriamiento. El cambio del isómero 4,4'- contra los isómeros 2,2'- y 2,4'- mejora la estabilidad en frío.

25 Otra ventaja del procedimiento según la invención reside en el hecho de que permite ajustar y mantener muy regularmente el contenido en los diversos isómeros de los productos de la invención a un valor deseado, por ejemplo el 2,4'-
30



-diisocianatodifenilmetano en el 4,4'-diisocianatodifenilmetano a menos de 1 % a 0,2 % aproximadamente.

5 Los grupos NCO en posición orto en los poliisocianatos aromáticos reaccionan más lentamente con los compuestos hidroxilados que los grupos NCO en posición para. Por consiguiente, las mezclas de poliisocianatos según la invención, enriquecidos en isómeros 2,2'- y 2,4'- son muy convenientes para la preparación de barnices de poliuretanos cuya duración de conservación antes del empleo, por la razón indicada anteriormente, se ve aumentada con relación a la de barnices que
10 contienen una mayor proporción de isómero 4,4'-. Como la viscosidad de las mezclas de poliisocianatos según la invención puede ser regulada por la cantidad agregada de los isómeros 2,2'- o respectivamente, 4,4'-, las mezclas según la
15 invención constituyen materias primas interesantes para la preparación de sustancias espumosas; así, por ejemplo, en el curso de una dilatación en molde, puede adaptarse de forma simple el comportamiento de flujo a los moldes. Las mezclas de poliisocianatos según la invención convienen además para
20 la preparación de aglutinantes para arena de machos, masas de estanquidad, de revestimiento y para otras aplicaciones.

25 El 4,4'-diisocianatodifenilmetano que contiene pocos isómeros es una materia prima excelente para la preparación de fibras elásticas, de revestimientos microporosos y homogéneos y de elastómeros.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla sin embargo. En estos ejemplos las indicaciones de partes y de % se entienden en peso, salvo indicación en contrario.



Ejemplo 1

Se separa en un evaporador de capa delgada una mezcla de poliisocianatos que contienen:

3,5 % de 2,4'-diisocianatodifenilmetano,

5 59,4 % de 4,4'-diisocianatodifenilmetano,

1,2 % de 1-(4-isocianatodifenilmetil)-3-(2-isocianatodifenilmetil)-4-isocianatobenceno,

20,6 % de 1,3-di-(4-isocianatofenilmetil)-4-isocianatobenceno,

10 8,6 % de isocianatos de 4 núcleos,

y que presenta una viscosidad de 100 cPs a 25°C, y una fracción A que contiene:

0,1 % de 2,2'-diisocianatodifenilmetano,

5,1 % de 2,4'-diisocianatodifenilmetano, y

15 94,7 % de 4,4'-diisocianatodifenilmetano,

y en una mezcla de poliisocianatos (fracción B) de viscosidad 800 cPs a 25°C. La mezcla de diisocianatos, a la que se han agregado 200 partes por millón de cloruro férrico, pasa en continuo en una destilación que sirve de desgasificación, a una columna de fraccionamiento sistema Montz/Kloss de 17 m de altura de cambio y a un evaporador de capa delgada tipo Sambay.

La desgasificación efectuada bajo un vacío de 8 mm Hg y a una temperatura de 200°C, sirve para eliminar pequeñas cantidades de clorobenceno que provienen de la operación de fosgenación. En la columna, bajo un vacío de 3 mm Hg en cabeza y una temperatura de 210°C en el pie, con una relación de reflujo de 4 : 1, se destila una fracción C, mezcla de isómeros que contiene 0,4 % de 2,2'-, 22,0 % de 2,4'- y 77,6 % de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

30



5 Para la vaporización, se envía con ayuda de una
bomba centrífuga dispuesta al pie de la columna, una corrien
te parcial del producto de pie a un trocador térmico tubular
caldeado al vapor en disposición vertical. Una segunda co-
rriente parcial que proviene de la misma bomba es enviada a
un evaporador de capa delgada igualmente caldeado al vapor
y en el cual se efectúa una separación en diisocianato de
10 4,4'-difenilmetano (fracción D) al pie de la columna E. Se
transforma el destilado en un producto en escamas con ayuda
de un cilindro enfriador. Según el análisis por cromatogra-
fía en fase gaseosa, contiene 0,6 % de 2,4'-diisocianatodi-
fenilmetano; se solidifica a 39,1°C y su contenido en cloro
residual es inferior a 20 ppm.

15 El producto de pie E, viscoso a temperatura ambien
te, es recogido en un recipiente a partir del cual se le com
bina con la mezcla de poliisocianatos de viscosidad de 800
centiposises a 25°C.

20 Por adición de 27 partes de la fracción C provinien
te de la columna de fraccionamiento a 73 partes de la mezcla
de poliisocianatos B anterior combinada con el producto de
pie de la columna E, se obtiene el producto final que presen
ta en el análisis las características siguientes: viscosidad
205 cPs a 25°C;
30,6 % de grupos NCO, 0,15 % de cloruro hidrolizable, 0,39 %
25 de cloro total,
74 ppm de hierro;
7,4 % de 2,4'-diisocianatodifenilmetano,
53,2 % de 4,4'-diisocianatodifenilmetano,
1,1 % de 1-(4-isocianatofenilmetil)-3-(2-isocianatofenilme-
30 til)-4-isocianato benceno;



22,9 % de 1,3-di-(4-isocianatofenilmetil)-4-isocianatobenceno,

6,5 % de isocianatos de 4 núcleos.

5

Este isocianato es dilatado y convertido en espuma con ayuda de una mezcla de polioles consistentes en 40 % de un poliéster de índice de OH 380, 30 % de un poliéster de índice de OH 380, y 30 % de un poliéster de índice de OH 550.

10

Los poliéteres han sido obtenidos por reacción de un triol con el óxido de propileno. La mezcla de polioles contiene además 3 % de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica de los ácidos grasos de ricino sulfonados, 1,2 % de un poliéster-siloxano comercial y 1 % de una amina terciaria. Se ponen a reaccionar 100 partes de la mezcla con 130 partes del isocianato descrito anteriormente en presencia de 40 partes de monofluorotriclorometano en un aparato automático por inyección HK-100 (sistema Bayer). Se observan las duraciones de reacción siguientes:

15

<u>Reacción de arranque</u>	<u>Duración de toma</u>	<u>Duración de dilatación</u>
8	70	120 segundos

20

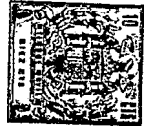
Se obtiene una espuma dura de células cerradas cuya densidad aparente es de 23 kg/m³ y que conserva dimensiones estables tras una conservación de una hora a -10°C.

Ejemplo 2

25

En este ejemplo, se comparan mezclas de poliisocianatos derivados de una mezcla homogénea de poliaminas obtenida a su vez por condensación anilina/formaldehído y de una mezcla de poliisocianatos obtenida a partir de esta mezcla de poliaminas. Por destilación de cantidades variadas de diisocianato, se obtienen a partir de estos productos mezclas de

30



poliisocianatos que presentan un contenido reducido en diisocianato a partir de los cuales se forman, por mezcla con diisocianato, mezclas de isocianatos de viscosidad comparable. Se obtienen los resultados indicados en la tabla I que sigue:

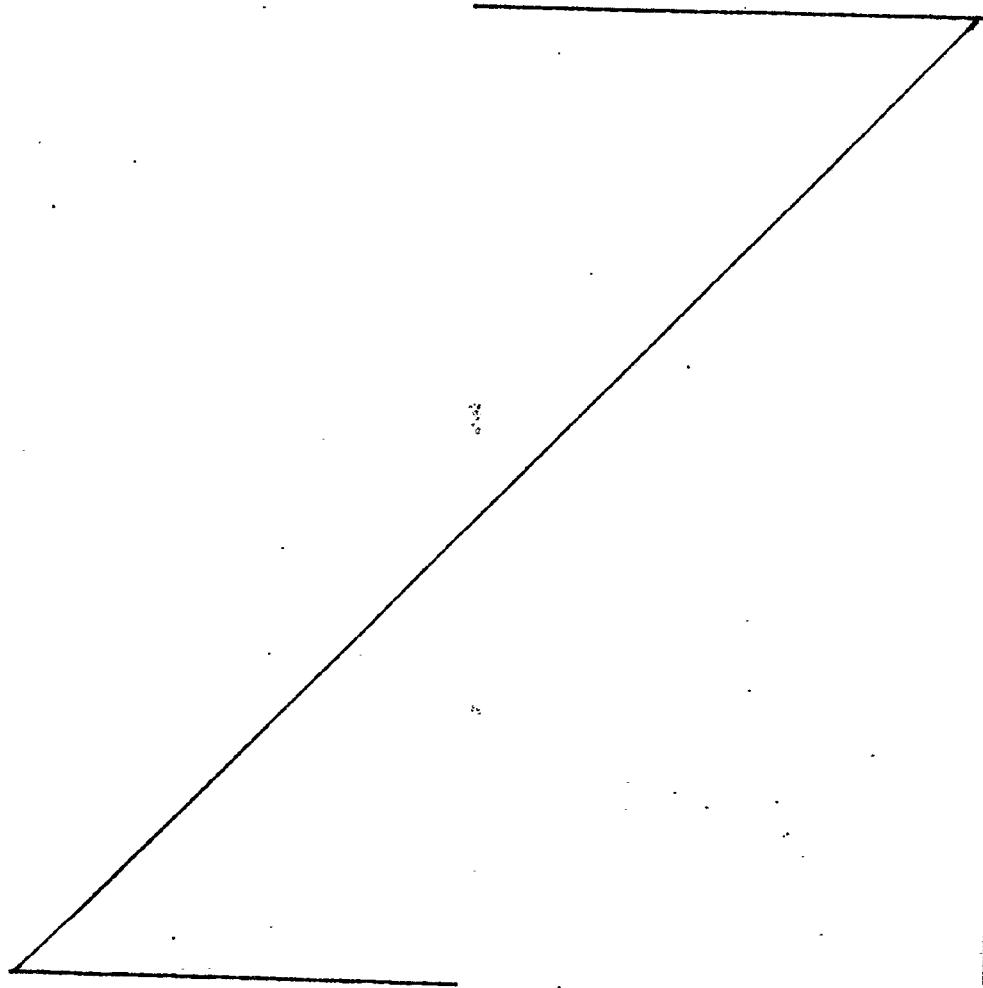
5

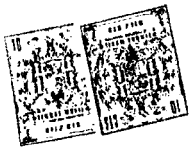
A. Diisocianato tal como se obtiene en la destilación, sin enriquecimiento del isómero 2,4 - y

B. Diisocianato obtenido por destilación fraccionada de A como producto de cabeza con isómero 2,4'- enriquecido.

10

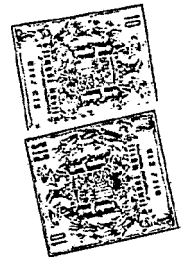
C. Designa una mezcla de isocianatos regulada simplemente por destilación del diisocianato, es decir, sin nueva transformación a la viscosidad deseada.





Mezcla de isocianatos nº	1	2	3	4	5	6	7	8
Viscosidad cPs/250 tras destilación del diisocianato (= producto de base) Transformación con diisocianato	435	1250	1250	200	435	435	1250	1250
A = sin enriquecimiento								
B = con isómero 2,4-enriquecido	B*	B*	A	C	A	B	A	B**
C = sin transformación posterior								
Producto de base: diisocianato	74:26	63:37	63:37	100:0	85:15	85:15	73:27	73:27
Viscosidad de la mezcla cPs/250C	124	118	115	200	180	185	210	188
2,4'-diisocianato %	11,7	15,2	2,2	1,4	1,3	6,7	2,3	12,4
4,4'-diisocianato %	44,4	38,9	50,3	45,2	50,2	42,3	46,2	35,8
Isocianato de 3 núcleos I, %	1,0	0,9	0,9	1,4	1,2	1,2	1,1	1,2
Isocianato de 3 núcleos II, %	18,2	19,2	19,3	25,7	22,8	22,8	21,8	22,1
* = contenido 40 % de isómero 2,4'-								
** = contenido 50 % de isómero 2,4'-								
<u>Relación</u>								
2,4'- / 4,4'- = a	0,263	0,391	0,044	0,031	0,026	0,158	0,050	0,347
3 N I / 3 N II = b	0,055	0,047	0,047	0,055	0,053	0,053	0,050	0,054
a : b	4,8	8,3	0,9	0,6	0,5	3,0	1,0	6,4

Mezcla de isocianatos nº	1	2	3	4	5
Viscosidad cPs/250 tras destilación del diisocianato (= producto de base)	435	1250	1250	200	435
Transformación con diisocianato					
A = sin enriquecimiento	.				
B = con isómero 2,4-enriquecido	B [⊗]	B [⊗]	A	C	A
C = sin transformación posterior					
Producto de base: diisocianato	74:26	63:37	63:37	100:0	85:15
Viscosidad de la mezcla cPs/250C	124	118	115	200	180
2,4'-diisocianato %	11,7	15,2	2,2	1,4	1,3
4,4'-diisocianato %	44,4	38,9	50,3	45,2	50,2
Isocianato de 3 núcleos I,%	1,0	0,9	0,9	1,4	1,2
Isocianato de 3 núcleos II,%	18,2	19,2	19,3	25,7	22,8
⊗ = contenido 40 % de isómero 2,4'-					
⊗⊗ = contenido 50 % de isómero 2,4'-					
<u>Relación</u>					
2,4'—/ 4,4'— = a	0,263	0,391	0,044	0,031	0,06
3 N I / 3 N II = b	0,055	0,047	0,047	0,055	0,06
a : b	4,8	8,3	0,9	0,6	0,5



4	5	6	7	8
200	435	435	1250	1250
C	A	DE B	A	DE B
100:0	85:15	85:15	73:27	73:27
200	180	185	210	188
1,4	1,3	6,7	2,3	12,4
45,2	50,2	42,3	46,2	35,8
1,4	1,2	1,2	1,1	1,2
25,7	22,8	22,8	21,8	22,1
0,031	0,026	0,158	0,050	0,347
0,055	0,053	0,053	0,050	0,054
0,6	0,5	3,0	1,0	6,4



A partir de las mezclas de isocianatos, se preparan cuerpos de muestra de espuma dura con ayuda de un componente poliol que contiene activadores y reguladores de espuma y un agente dilatador.

5

Compuesto poliol

40 partes de poliéster de anhídrido ftálico, de ácido adípico, de ácido oléico, y de trimetilolpropano, índice de OH 370, viscosidad: 1.400 cPs/75°C,

10

30 partes de poliéter del trimetilolpropano y del óxido de propileno, índice de OH 360, viscosidad 650 cPs/25°C,

1,2 partes de polisiloxano-polialquiléter,

3 partes de solución acuosa al 50 % de sulfbricinato de sodio,

15

0,6 partes de N-metil-N,N'-dimetil-etilamino-piperazina,

0,4 partes de pentametildietiltriamina,

una mezcla de:

100 partes del compuesto poliol, y

40 partes de monofluorotriclorometano, es dilatada en un aparato automático por inyección

20

a elevada presión de tipo HK 100 a 20°C con 130 partes de mezcla de isocianatos.

25

La mezcla de la espuma, en una primera prueba, "prueba al prisma", se introduce en un molde prismático cuya superficie de base es de 25 x 25 cm y el largo de aristas de 25 cm.

Se hace dilatar en este molde 450 ± 30 g de espuma midiendo la velocidad de flujo y la altura de expansión.

30

En una segunda prueba, "prueba a la plancha", se introducen 600 ± 10 g de la mezcla dilatadora en un molde de dimensión 200 x 20 x 5 cm caldeado a 45°C y se observa el com



portamiento de expansión.

Los resultados de estas pruebas se indican en la tabla anexa II.

Ejemplo 3

5 La comparación coincide con las mezclas de isocianatos nº 2 y 3 del ejemplo anterior que se transforma en una masa de revestimiento tras adición de 0,2 % de cloruro de isoftalilo en cada caso, con ayuda de un componente polioliol.

Componente polioliol

10 Se mezclan 1200 partes de un compuesto de poliéster preparado por reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano, proporción en OH: 11,5 %, viscosidad 700 cPs a 25°C, con 2200 partes de aceite de ricino de primera presión, proporción en OH 4,8 %. En esta mezcla, se dispersan 500 partes de un silicato de aluminio y de sodio del tipo zeolita. El silicato de sodio y de aluminio utilizado presenta una proporción en humedad inferior a 2,5 %. Como otros constituyentes de la mezcla, se utilizan:

15	Óxido de titanio (tipo Rutilo)	800 partes
20	harina de cuarzo (0,03 - 0,2 mm)	5300 partes

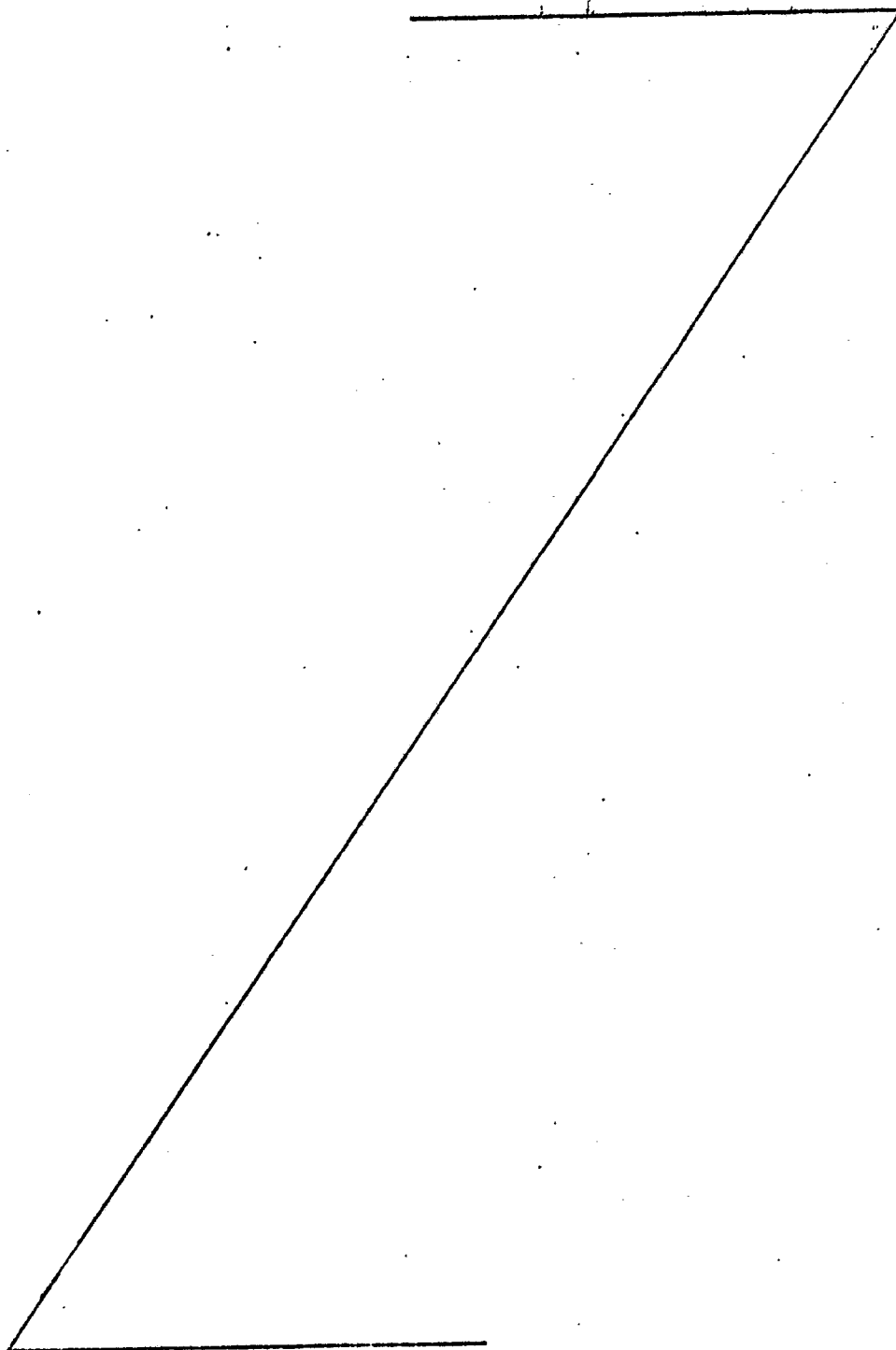
Esta mezcla es homogeneizada durante 20 minutos con ayuda de un agitador mecánico y desgasificada durante 10 mn en un aparato de vacío bajo una presión absoluta de 40 mm Hg. Este producto es el componente I de una masa de revestimiento exenta de disolvente.

25 Para el control de la duración de trabajo, se toman 100 partes de esta mezcla y se agrega a la misma 23 g de poliisocianato. Se obtiene una masa fluida que puede ser trabajada por colada y se solidifica en 24 h en una resina sintética dura. Un ensayo comparativo muestra que la dura-

30



ción de trabajo con la mezcla de isocianatos nº 2 es de 70 mn. Con la mezcla de isocianatos nº 3, por el contrario, la duración de trabajo es solamente de 40 mn.

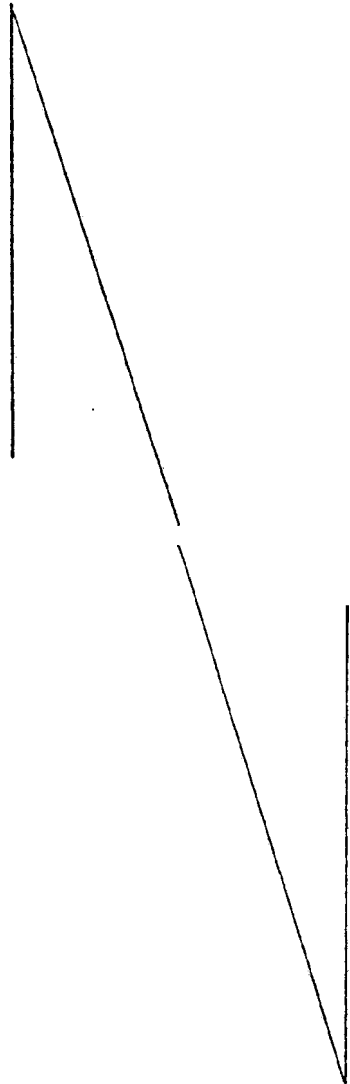




T A B L A II

	1	2	3	4	5	6	7	8
Resultados obtenidos con la mezcla de isocianatos								
Prueba al prisma								
Peso del cuerpo espumoso (gramos)	920	920	950					
Altura máxima de subida (mm)	1690	1730	1685					
Altura de turescencia alcanzada al cabo de (segundos)	80	80	90					
Prueba a la plancha:								
Peso del cuerpo (g)	600	600	600	600	600	600	600	600
Altura máxima de subida (%) (máximo 2 m)	99,5	99	96	96	96	99,5	96	99,5

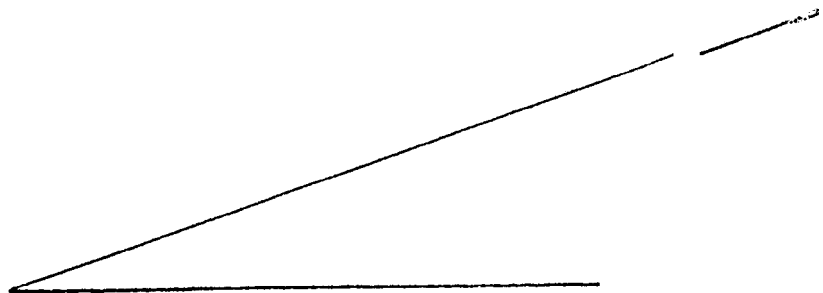
Las muestras que presentan una proporción mayor en 2,4' -diisocianato poseen un comportamiento mejorado al flujo.

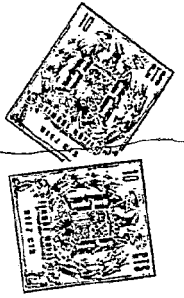


T A B L A II

Resultados obtenidos con la mezcla de isocianatos	1	2	3	4
Prueba al prisma				
Peso del cuerpo espumoso (gramos)	920	920	950	
Altura máxima de subida (mm)	1690	1730	1685	
Altura de turgencia alcanzada al cabo de (segundos)	80	80	90	
Prueba a la plancha:				
Peso del cuerpo (g)	600	600	600	600
Altura máxima de subida (%) (máximo 2 m)	99,5	99	96	96

Las muestras que presentan una proporción mayor en 2,4' -disco mejorado al flujo.

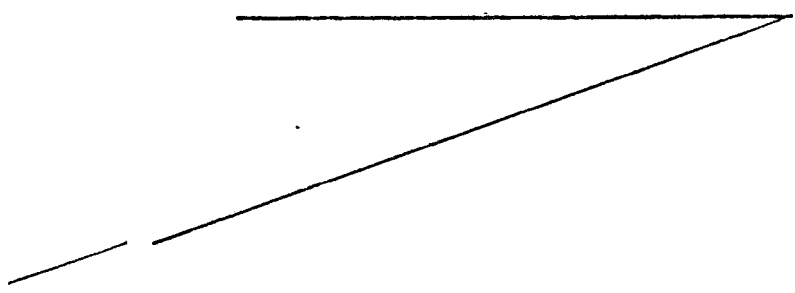




II

3	4	5	6	7	8
950					
1685					
90					
600	600	600	600	600	600
96	96	96	99,5	96	99,5

en 2,4' -diisocianato poseen un comportamiento






- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION SIMULTANEA DE UN DIISOCIANATO DE 4,4'-
10 -DIFENILMETANO PURO Y DE UNA MEZCLA DE POLIFENIL-POLIMETILENO-POLIISOCIANATO; caracterizándose por lo siguiente:

15 1º.- Procedimiento para la preparación simultánea de un diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro y de una mezcla de polifenil-polimetileno-poliisocianato, a partir de una mezcla de poliisocianatos como la que se obtiene por condensación anilina-formaldehído y fosgenación posterior del producto de condensación, caracterizado porque se separa la mezcla de poliisocianatos por destilación fraccionada en una fracción A que consiste principalmente en diisocianatos de difenilmetano isómeros y una fracción B que, además de diisocianatos de difenilmetano isómeros, contiene también poliisocianatos de más de dos ciclos aromáticos, se separa a continuación la fracción A por destilación fraccionada en una fracción C consistente en diisocianatos de 2,2'-, de 2,4'- y de 4,4'-difenilmetano y una fracción D consistente al menos en un 98 %
20 en diisocianato de 4,4'-difenilmetano así como un residuo correspondiente E formado por polimerización térmica y se preparan finalmente mezclas a partir de las fracciones C y B y eventualmente del residuo E.

25 2º.- Procedimiento para la preparación simultánea
30 

12



de un diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro y de una mezcla de polifenil-polimetileno-poliisocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBS Y MONTAÑA
A. p. Firmado: L. Grote Fernández