

10	ES	11	NUMERO	1446280	12	A3
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			



PATENTE DE INTRODUCCION

17	FECHA DE PUBLICIDAD	18	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			C07C

14	TITULO DE LA INVENCIÓN
	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIISOCIANATOS LIQUIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE.

15	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION
	Patente Británica nº 1 158 534, publicada el 16 de julio de 1969

16	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

19	INVENTOR (S)

20	TITULO DE LA INVENCIÓN

23	REPRESENTANTE
	GOMEZ- ACEHO

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de diisocianatos que son líquidos a temperatura ambiente.

5 Es bien conocido que los diisocianatos que son líquidos a temperatura ambiente tienen numerosas ventajas prácticas con respecto a los diisocianatos sólidos. Sin embargo, estos diisocianatos que son líquidos a temperatura ambiente y que se utilizan a gran escala en la industria, tales como toluilendiisocianato o hexametilendiisocianato, son en general fisiológicamente perjudiciales debido a su elevadas presiones de vapor y por consiguiente solo se pueden utilizar si se toman ciertas precauciones. Por esta razón, se han efectuado varios intentos, bien para comenzar con diisocianatos que son normalmente líquidos a temperatura ambiente y reducir sus efectos fisiológicos mediante ciertos procedimientos, o bien comenzar con diisocianatos que son sólidos a temperatura ambiente y convertirlos a continuación en la forma líquida. En ambos casos, sin embargo, normalmente se obtiene o bien isocianatos de funcionalidad superior, es decir tri- o poliisocianatos, o bien diisocianatos de peso molecular más elevado, o una combinación de estos efectos, es decir tri- o poliisocianatos de peso molecular más elevado.

25 Los diisocianatos más importantes que son sólidos a temperatura ambiente y de los cuales se puede disponer fácilmente a gran escala comercial, son 4,4'-difenilmetanodiisocianato y su isómero 2,4', que funden respectivamente a 39°C y 34,5°C. Se ha llevado a cabo también intentos para licuar el isómero 4,4'-difenilmetanodiisocianato. De este modo, por ejemplo la patente alemana número 1.092.007

describe que cuando el 4,4'-difenilmetanodiisocianato se somete a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 150°C, se utilizan parte de los grupos diisocianato presentes en la formación de carbodiimida. Los grupos diisocianatos presentes aún reaccionan parcialmente con los grupos carbodiimida resultantes, para formar uretonimina, de modo que los productos líquidos del procedimiento dejan de ser diisocianatos para convertirse en poliisocianatos. Esto se traduce asimismo en la reacción de los productos con compuestos hidroxílicos de peso molecular bajo o más elevado, en cuyo caso se obtienen productos reticulados insolubles en lugar de los productos lineales solubles deseados.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que la reacción de 0,1 a 0,3 moles de un compuesto dihidroxil alifático que tiene una cadena carbonada ramificada, con un mol de 4,4'-difenilaminadiisocianato y/o su isómero 2,4', proporcionará un diisocianato líquido, de bajo peso molecular, que consiste predominantemente en difenilmetanodiisocianato.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de diisocianatos que son líquidos a temperatura ambiente, que se caracteriza porque se hace reaccionar un mol de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato con 0,1 a 0,3 moles de un compuesto dihidroxialifático ramificado.

Sorprendentemente, resultan suficientes estas cantidades muy pequeñas de glicoles alifáticos ramificados para producir, tras la reacción con 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato, un diisocianato líquido que permanecerá líquido incluso tras un almacenamiento prolongado a bajas tempera-

turas.

Los diisocianatos líquidos que pueden ser preparados según la invención a partir de 4,4'- y/o 2,4'-difenílmetano diisocianato, tienen una viscosidad muy baja y, por lo tanto, se pueden trabajar muy fácilmente, por ejemplo pueden ser colados o dosificados a través de bombas. En adición, los diisocianatos líquidos tienen una presión de vapor muy baja y, por lo tanto, son fisiológicamente inocuos. Si en lugar de compuestos dihidroxi ramificados, se hacen reaccionar cantidades correspondientes de compuestos dihidroxi alifáticos sin ramificar con 4,4'- ó 2,4'-difenílmetanodiisocianato, se obtienen productos cristalinos que no son satisfactorios comercialmente. En contraste con los poliisocianatos que se pueden preparar según la patente antes mencionada, los productos de reacción líquidos, y puesto que son diisocianatos, proporcionan productos de poliadición solubles cuando reaccionan con compuestos hidroxilo bifuncionales. Puesto que la reacción de 4,4'- y/o 2,4'-difenílmetanodiisocianato con los glicoles ramificados alifáticos se efectúa a temperatura relativamente baja, con preferencia por debajo de 80°C, la estructura de diisocianato de los productos del proceso es totalmente preservada. No tiene lugar la posible formación de alufanato por la reacción de los grupos uretano resultantes con grupos isocianato para producir un poliisocianato.

A continuación se citan ejemplos de compuestos dihidroxi alifáticos ramificados que pueden ser utilizados en el proceso según la invención: 1,3-propanodiolés que contienen al menos dos grupos alquilo en la molécula, tal como 2-etilhexildiól-(1,3)-2-metilpentanodiól-(2,4), 2,2,4-trimetilpentanodiól-(1,3), 3-metil-5-etilheptanodiól-(2,4), 2-metil-

2-propilpropanodiol-(1,3) ó sus mezclas. Se utilizan preferiblemente los poli-1,2-propiléneterglicoles de peso molecular 134 a 700, tal como propilenglicol o polipropilenglicol o sus mezclas.

5

Por ejemplo, el procedimiento se puede efectuar introduciendo los glicoles alifáticos ramificados en el diisocianato, a temperaturas de 40 a 60°C con agitación, completándose la reacción de adición a temperaturas de hasta 80°C. El contenido en isocianato de los productos del proceso asciende a 15 % de NCO a 25 % de NCO. La diferencia entre el contenido en isocianato del difenilmetanodisocianato cristalino puro y el de los productos del proceso, corresponde a la cantidad de compuestos dihidroxílicos ramificados empleados.

10

Los productos del procedimiento se pueden utilizar en una gran variedad de diferentes reacciones de poliadición utilizadas en la industria de latas y plásticos, por ejemplo en la producción de espumas de poliuretano o elastómeros de poliuretano.

15

Al objeto de que la invención pueda ser entendida más completamente, se ofrecen los siguientes ejemplos solo con fines ilustrativos.

20

EJEMPLO 1

Se funden y mezclan a 50°C, 5 kg (20 moles) de 4,4'-difenilmetanodisocianato con 800 g (4 moles) de tripropilenglicol, con agitación. La mezcla de reacción se calienta entonces lentamente a 80°C y se mantiene durante 1 hora a esta temperatura. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene un líquido amarillo pálido de viscosidad 760 cP/25°C. El contenido en NCO asciende a 22,6 %.

25

EJEMPLO 2

Se hacen reaccionar como en el ejemplo 1, dos kilogramos (8 moles) de 4,4'-difenilmetanodiisocianato con 1,12 kg (4,6 moles) de un polipropilenglicol de peso molecular 700. Se obtiene un aceite amarillo de viscosidad 16.400 cP a 25°C, que contiene 17,1 % de grupos NCO.

EJEMPLO 3

Una mezcla de 40 g (0,2 moles) de tripropilenglicol y 27,4 g (0,2 moles) de dipropilenglicol, se añade a 500 g (2 moles) de 4,4'-difenilmetanodiisocianato fundido y se deja avanzar la reacción a 80°C. La viscosidad es de 584 cP/25°C y el contenido en NCO es de 23,6 %.

EJEMPLO 4

Se hacen reaccionar 500 g (2 moles) de 4,4'-difenilmetanodiisocianato fundido, a una temperatura entre 40 y 80°C, con 58,4 g (0,4 moles) de 2,2,4-trimetilpentanodiol-(1,3), también en estado fundido. Se forma un líquido incoloro de viscosidad 494 cP/25°C. El contenido en NCO es de 23,8 %.

EJEMPLO 5

Una mezcla de 26,4 g (0,2 moles) de 2,2-dietilpropanodiol-(1,3) y 26,4 g (0,2 moles) de 2-metil-2-propilpropanodiol-(1,3), se añade, a 45°C, a 500 g (2 moles) de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, tras lo cual la temperatura de la mezcla sube a 69°C. La mezcla de reacción se calienta entonces durante una hora más a 80°C. El producto resultante tiene una viscosidad de 584 cP/25°C y un contenido en NCO de 24,4 %.

EJEMPLO 6

Se funden 150 g (0,6 moles) de una mezcla

isomérica de 90 % de 2,4'- y 10 % de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (p.f. 32 - 34°C) y se añaden 24 g (0,12 moles) de tripropilenglicol. La mezcla de reacción se calienta entonces gradualmente a 80°C y se mantiene esta temperatura durante una hora. Se obtiene un líquido amarillo que tiene una viscosidad de 880 cP/25°C y contiene 22,5 % de grupos NCO. El producto no solidifica hasta que la temperatura ha descendido a -15°C.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de diisocianatos líquidos a temperatura ambiente, caracterizado porque se hace reaccionar un mol de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato con 0,1 a 0,3 moles de un compuesto dihidroxi alifático ramificado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto dihidroxi se hace reaccionar un poli-1,2-propilenoeterglicol de peso molecular 134 a 700, o una mezcla de varios de tales glicoles.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto dihidroxi se hace reaccionar un 1,3-propanodiol que tiene al menos dos grupos alquilo en la molécula o una mezcla de varios de tales 1,3-propanodiolos alquilados.

4.- Procedimiento para la producción de diisocianatos líquidos a temperatura ambiente, tal y como

queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria constade 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 MAR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.,

5

SOMEZ ACEBO Y RIQUELME

D. P. Firmador L. García Fernández