



(19) ES	(11) NUMERO	(13) AT
(21)		
(22)	440803	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 15 485.2	9 de abril de 1.975	Rep. Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/C08G	

(64) TITULO DE LA INVENCION

17 FEB. 1977

Procedimiento para preparar triisocianatos.

**CONFIDIDA**

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Manfred Bock, Walter Uerdinger y Josef Pedain.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

BAD ORIGINAL

1 La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para preparar nuevos triisocianatos bicicloalifáticos lí-  
quidos, útiles como componente de isocianato en la producción  
de materias sintéticas de poliuretano según el procedimiento de  
5 poliadición de isocianato en sí conocido.

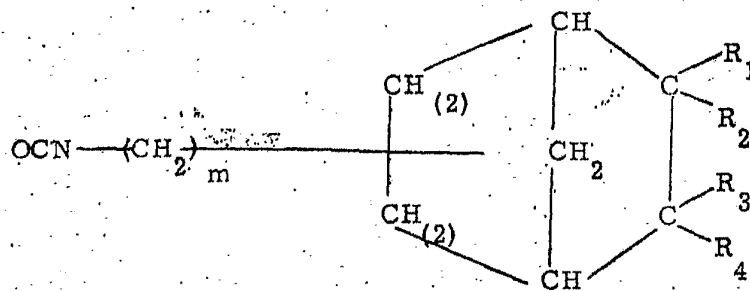
Los nuevos triisocianatos se prestan particu-  
larmente bien como componente de isocianato en barnices de poli-  
uretano de dos componentes, pobres en disolventes y resistentes a la  
luz. Tales barnices de poliuretano de dos componentes pobres en o  
10 exentos de disolventes y resistentes a la luz están descritos por  
ejemplo en la Patente publicada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.304.893.  
Los sistemas de barnices ahí descritos muestran considerables venta-  
jas en comparación con el estado de la técnica de entonces ahí detalla-  
do. Los poliisocianatos con una funcionalidad de NCO superior a 2, de-  
15 signados como particularmente apropiados en la citada publicación, sin-  
embargo, muestran todavía elevadas viscosidades dentro del margen de  
aproximadamente 1000 a 2500 cp/20°C, con el resultado de que el em-  
pleo concomitante de cantidades relativamente elevadas de "diluyentes  
reactivos" en los sistemas de barnices de la Patente publicada de la Rep.  
20 Fed. Alemana No. 2.304.893, es absolutamente necesario para lograr  
una viscosidad de rociada. Los diisocianatos cicloalifáticos también  
mencionados en esa patente publicada alemana, son apropiados tan solo  
condicionalmente debido a su baja funcionalidad de NCO y debido a su  
naturaleza fisiológicamente peligrosa para la mencionada tarea de apli-  
25 cación.

1 Por ésto, era el objeto de la presente inven-  
ción solucionar el problema de proporcionar nuevos poliisocianatos que  
2 tienen grupos alifáticos de isocianato, una funcionalidad de NCO supe-  
rior a 2 y una viscosidad inferior a 200 cp/20°C. Además, los nue-  
5 vos isocianatos deben tener grupos NCO ligados a átomos de carbono  
primarios, al objeto de satisfacer a las exigencias de la práctica en  
cuanto a su disponibilidad de reacción con respecto a compuestos de  
grupos reactivos con isocianatos. Finalmente, los nuevos isociana-  
tos deben tener una baja presión de vapor y deben ser prácticamente  
10 sin olor a la temperatura ambiente.

Este problema fué solucionado por la provisión  
de los nuevos triisocianatos a continuación descritos. Los nuevos  
triisocianatos a continuación descritos son materiales de partida par-  
ticularmente valiosos para la producción de materias sintéticas de  
15 poliuretano, especialmente como componente de isocianato en bar-  
nices de poliuretano de dos componentes.

Por consiguiente, constituye el objeto de la in-  
vención un proceso para preparar triisocianatos de fórmula:

20



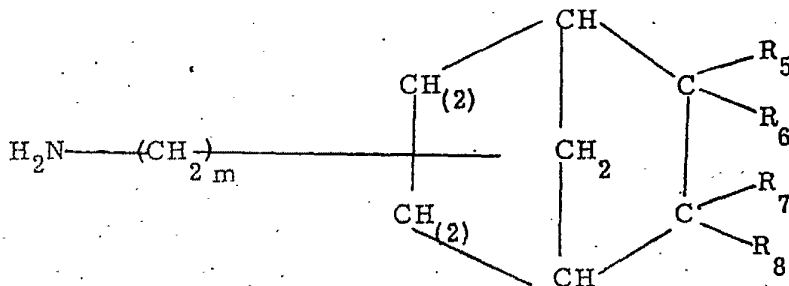
25 en la cual

1  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  representan radicales iguales o diferentes y  
2  $R_1, R_2, R_3$  o  $R_4$  significan hidrógeno, grupo metilo o el radical  $-(CH_2)_n-NCO$ ,  
3 siendo

4  $n$  un número entero de 1 a 3 y representando dos de los  
5 radicales  $R_1, R_2, R_3$  o  $R_4$   $-(CH_2)_n-NCO$  y  
6  $m$  uno de los números 1 y 2.

El objeto de la presente invención,  
es decir, un procedimiento para la producción de tales triiso-  
cianatos, se caracteriza porque compuestos de la fórmula

10



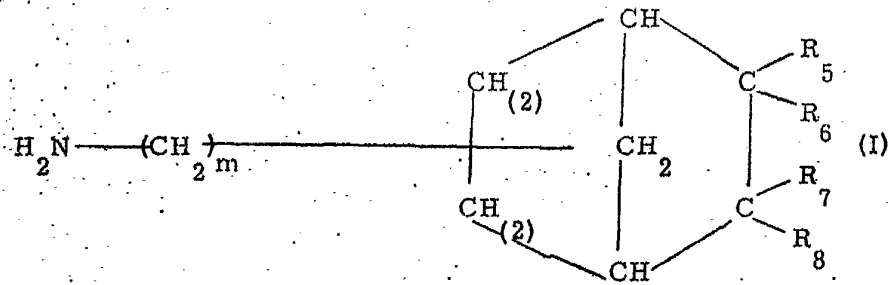
15

se someten a la reacción de fosgenación (en si conocida), en cuya  
fórmula  $R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  representan radicales iguales o diferentes  
y significan hidrógeno, un grupo metilo o el radical  $-(CH_2)_n-NH_2$ ,  
siendo  $n$  un número entero de 1 a 3 y representando dos de los radi-  
cales  $R_5, R_6, R_7$  o  $R_8$   $-(CH_2)_n-NH_2$  y  
20  $m$  uno de los números 1 y 2.

Finalmente, constituye el objeto de la presente  
invención el empleo de estos nuevos triisocianatos como componentes  
de isocianato en la producción de materias sintéticas de poliuretano  
según el procedimiento de poliadición de isocianato.

25

Las triaminas de la fórmula (I)

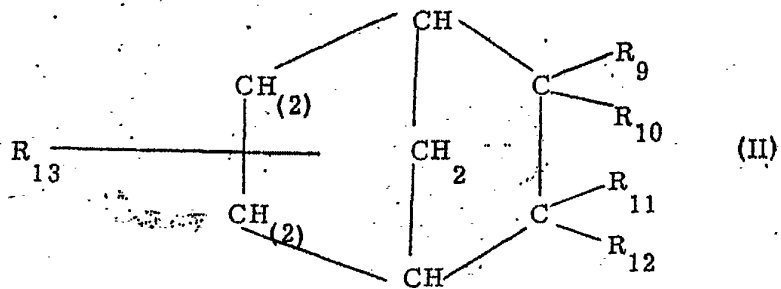


10

se aplican en el procedimiento según la invención para la producción de los triisocianatos según la invención, en cuya fórmula (I)

$R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  representan radicales iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo metilo o el radical  $-(CH_2)_n$   $-NH_2$ , siendo

15  $n$  un número entero de 1 a 3 y representando dos de los radicales  $R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$   $-(CH_2)_n$   $-NH_2$  y  $m$  uno de los números 1 y 2, son obtenibles por una reacción de hidrogenación, en presencia de amoníaco de compuestos de la fórmula (II),



en la cual

25  $R_9, R_{10}, R_{11}$  y  $R_{12}$  representan radicales iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo metilo o  $-(CH_2)_r$   $-CN$ , representando  $r$  0, 1 o 2 y dos de los radicales  $R_9, R_{10}, R_{11}$  ó

1

$R_{12} -(\text{CH}_2)_r -\text{CN}$  y representando

$R_{13} -\text{CN}, -\text{CH}_2-\text{CN}$  o  $-\text{CHO}$ .

10

En esto, los grupos nitrilo presentes son reducidos a los correspondientes grupos amino. Los grupos formilo eventualmente existentes son al mismo tiempo aminados reductivamente a los correspondientes grupos amino. La hidrogenación catalítica de los grupos nitrilo y la eventual aminación reductiva de la función aldehído son realizadas simultáneamente. La reducción es realizada en presencia de 2 a 30 moles de  $\text{NH}_3$  por mol del compuesto II, particularmente de 3 a 15 moles de  $\text{NH}_3$  por mol del compuesto II, a  $30-180^\circ\text{C}$  y 5 a 200 bares, particularmente a  $60-150^\circ\text{C}$  y 30 a 150 bares. Como catalizadores para la reducción se emplean preferiblemente metales con los números atómicos 23 a 30 y 42 a 46. Apropriados son, por ejemplo, catalizadores conteniendo níquel y/o cobalto, tales como níquel de Raney y/o cobalto de Raney.

15

20

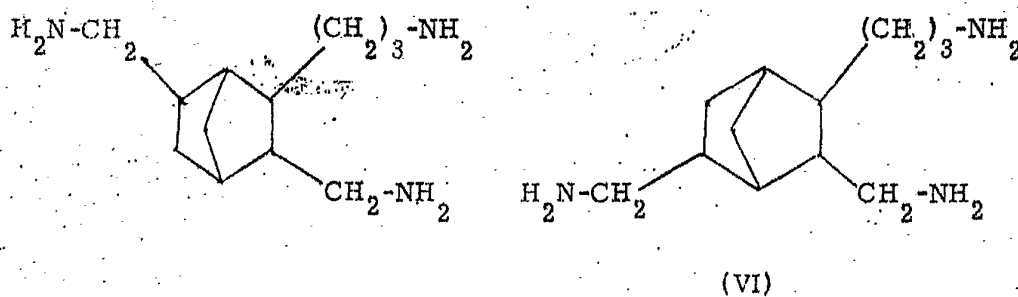
En una forma de realización preferida se emplean catalizadores de cobalto de Raney o de cobalto con vehículos ácidos, tales como por ejemplo ácido silícico. En una forma de realización, se realizan la amina reductiva catalítica del grupo formilo y la hidrogenación simultánea de los grupos nitrilo en presencia de cantidades catalíticas de ácidos o sales de amonio, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido trifluoroacético, cloruro de amonio, fosfato de amonio.

25

La hidrogenación puede ser llevada a cabo en un disolvente. Disolventes apropiados son alcoholes, éteres, éteres

1           cíclicos, tales como tetra hidrofurano y dioxano; hidrocarburos, ta-  
 les como ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y agua. Puede ser  
 ventajoso emplear una mezcla de disolventes. En el caso de formil-  
 nitrilo preparado por hidroformilación, el disolvente empleado en  
 la hidroformilación puede ser aplicado también en la hidrogenación.  
 Disolventes preferidos son tetrahidrofurano y tolueno. Es una ven-  
 taja especial el hecho de que la reducción catalítica puede ser reali-  
 zada en el mismo disolvente en que fue preparado el compuesto de nitrilo.

10                           En esta reducción o aminación reductiva se for-  
 man los productos de partida (I) según la invención. Representantes  
 particularmente preferidos de los productos de partida según la inven-  
 ción son, por ejemplo las mezclas de isómeros - obtenibles a partir  
 de los ciano - compuestos (II) -, tales como por ejemplo la mezcla de  
 15           isómeros de los dos compuestos, a saber, 2-aminometil-3-(3-amino-  
 propil)-5-aminometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y 2-aminometil-3-  
 (3-aminopropil)-6-aminometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano de las fórmulas  
 (VI),

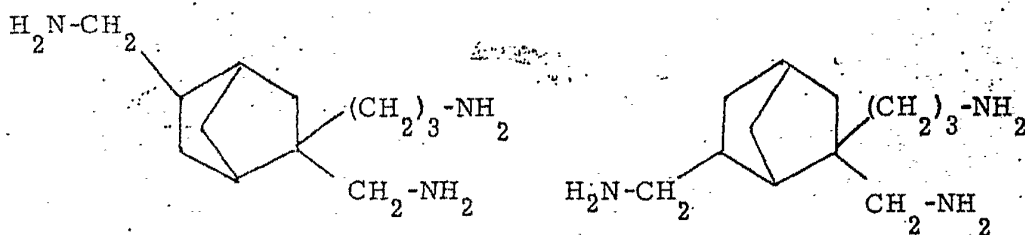


25           la mezcla de isómeros de los compuestos, a saber,

1 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5-aminometil-biciclo-[2, 2, 1]-  
heptano y

2-aminometil-2-(3-aminopropil)-6-aminometil-biciclo-[2, 2, 1]-  
heptano

de la formulas VII



10

(VII)

la mezcla de isómeros de las dos sustancias, a saber,

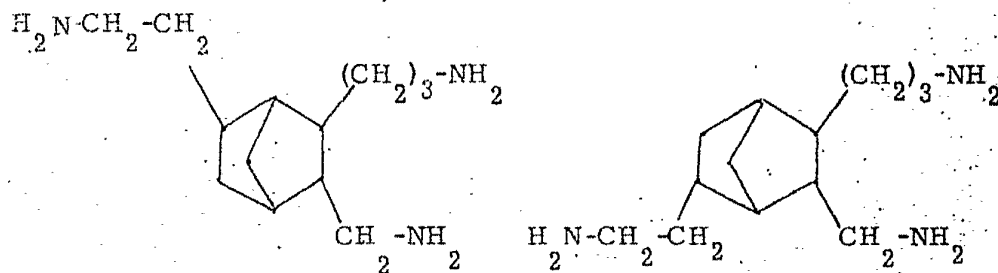
2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5-(2-aminoetil)biciclo-[2, 2, 1]-  
heptano y

2-aminometil-3-(3-aminopropil)-6-(2-aminoetil)-biciclo-[2, 2, 1]-

15

heptano

de las fórmulas.(VIII)



20

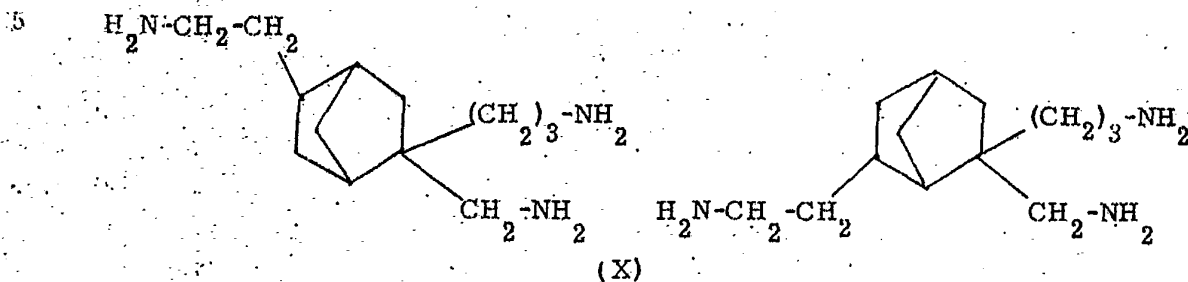
(VIII)

y la mezcla de isómeros de las dos sustancias, a saber,

25

2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5-(2-aminoetil)-biciclo-[2, 2, 1]-

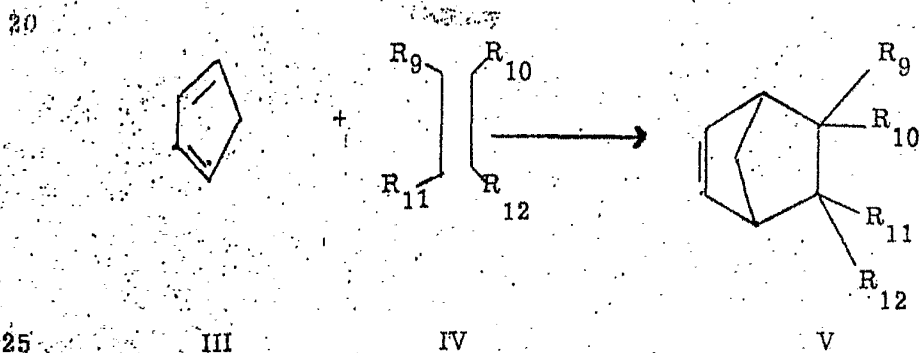
1 heptano y  
2-aminometil-2-(3-aminopropil)-6-aminoetil)-biciclo-[2, 2, 1]-  
heptano y  
de las fórmulas (IX)



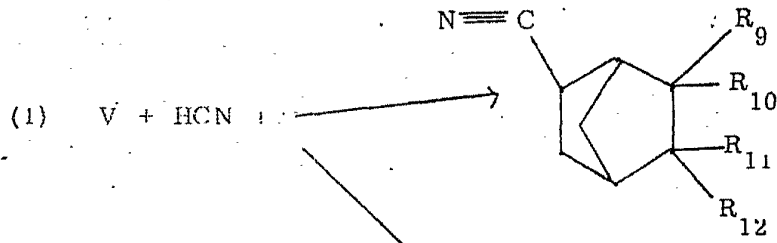
10 Para el procedimiento según la invención también  
apropiada es por ejemplo la mezcla de isómeros de las dos sustancias  
a saber,

1-aminometil-2-(3-aminopropil)-3-metil-5-(2-aminoetil)-biciclo-  
[2, 2, 1]-heptano y  
1-aminometil-2-(3-aminopropil)-3-metil-6-(2-aminoetil)-biciclo-  
15 [2, 2, 1]-heptano.

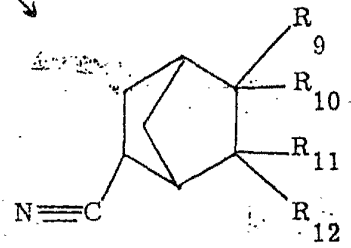
Los productos intermedios (II) son obtenidos según  
el siguiente esquema de fórmulas. En estas fórmulas,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$   
y  $R_{12}$  tienen los significados precedentemente indicados.



1

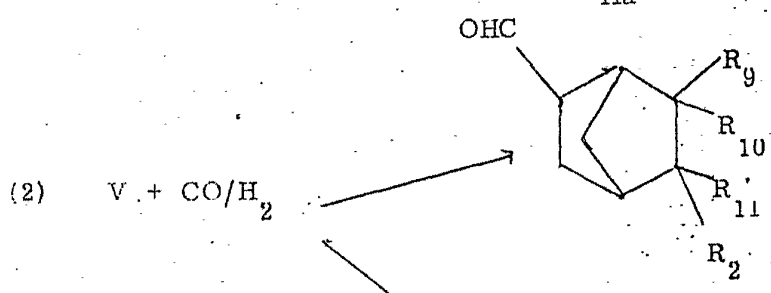


5

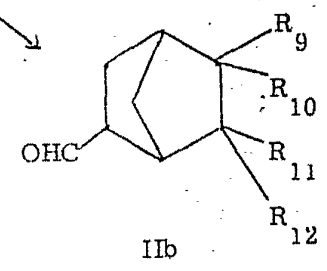


IIa

10

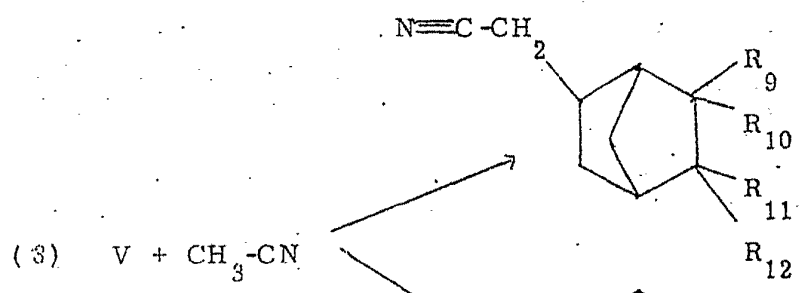


15

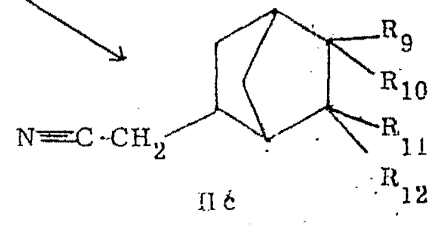


IIb

20



25



IIc

1 Primeramente, en una primera etapa de reac-  
cion, a partir de ciclopentadieno (III) y de dicianoalqueno (IV), se pre-  
para según la conocida reacción de Diels - Alder un producto intermedio  
una vez insaturado (V). En la realización de esta primera reacción,  
de preferencia, se procede como sigue:

El ciclopentadieno se hace reaccionar a la pre-  
sion normal y a temperaturas entre 20 y 200°C con el dienofilo bajo  
agitación, formandose en la reacción de Diels-Alder el dinitrilo bici-  
clo alifático. Puede procederse también de tal manera que la adición  
es efectuada en el reactor bajo presión autógena a temperaturas entre  
100 y 180°C en un disolvente inerte. En este caso el producto de Diels-  
Alder es obtenido despues de la eliminación del disolvente por destila-  
cion.

15 Por reacción del producto intermedio (V) con áci-  
do cianhidrico, monóxido de carbono/hidrógeno, respectivamente aceto-  
nitrilo, se obtienen los productos intermedios (II). En cuanto a estos  
productos intermedios (II), por lo general, se trata cada vez de mez-  
clas de dos isómeros, en los cuales los sustituyentes -CN, -CHO y  
-CH<sub>2</sub>-CN, respectivamente, están fijados en la posición 5, respecti-  
20 vamente 6, al sistema bicíclico. Lo correspondiente vale para los  
productos de partida según el invento (posición del sustituyente -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-  
NH<sub>2</sub>) y naturalmente también para los triisocianatos según la invención  
(posición del sustituyente -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NCO).

25 En la reacción del producto intermedio (V) con  
ácido cianhidrico, según la ecuación (1) arriba indicada, se forma la

1 mezcla de isómeros (IIa). En la realización de esta reacción (1)  
generalmente se procede como sigue:

El producto intermedio (V) se hace reaccio-  
nar con ácido cianhídrico, preferiblemente con la cantidad equivalente  
5 doble, entre 50 y 150°C, preferiblemente entre 100 y 120°C, en el  
reactor en un disolvente inerte, tal como tetrahidrofurano o tolueno,  
bajo presión autogena. Como catalizadores son apropiados una plura-  
lidad de complejos, de preferencia, del octavo grupo secundario del  
sistema periódico, tales como por ejemplo  $Ni\left[P\left(\begin{matrix} OC_6H_5 \\ 6 \\ 5 \\ 3 \\ 4 \end{matrix}\right)_3\right]$  con-  
10 juntamente con cloruro de zinc y fosfito de trifenilo.

En la reacción del producto intermedio (V) con  
monóxido de carbono/hidrógeno según (2), se forman las mezclas de  
isómeros (IIb). En esta reacción se procede, por lo general, como  
sigue:

15 En un recipiente de alta presión se introducen  
los mencionados bicicloheptenodinitrilos conjuntamente con un disol-  
vente inerte bajo las condiciones de la hidroformilación, tal como por  
ejemplo, xileno, tolueno, benceno, metilciclohexano, ciclohexano, dióxido,  
tetrahidrofurano o un alcohol o alcanodiol, conjuntamente con un  
20 catalizador de hidroformilación - tal como compuestos de sodio o co-  
balto, particularmente complejos de sodio, que pueden contener mono-  
óxido de carbono, fosfinas o fosfitos orgánico terciarios y átomos de  
halógeno como ligadores. Se inyecta a presión monóxido de carbono  
e hidrógeno en la proporción de aproximadamente 0,5-2:1 y se lleva a  
25 cabo la reacción a una presión de 50 a 300 bares y a temperaturas en-



1 cónico,  $\alpha$ -metilén-glutárico,  $\alpha$ -metilen-glutacónico,  $\beta$ -metilen-glutárico,  
 $\beta$ -metilen-glutacónico, 2-etiliden-glutárico, tricrotónico, así como 1,4  
diciano-2-buteno, 1,4-diciano-1-buteno y dinitrilo de ácido 2-isopropil-  
ideno-blutárico.

De tales dicianoalquenos y ciclopentadieno se for-  
man, según los procedimientos arriba indicados, los productos interme-  
dios (V) que son transformados en los productos intermedios (II hasta  
IIc), por ejemplo en la mezcla de isómeros de los dos compuestos, a saber:

2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-ciano-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

2-ciano-3-(2-cianoetil)-6-ciano-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

10

en la mezcla de isómeros de los dos compuestos, a saber,

2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-formil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

2-ciano-3-(2-cianoetil)-6-formil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano,

en la mezcla de isómeros de los dos compuestos, a saber,

2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-ciano-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

2-ciano-2-(2-cianoetil)-6-ciano-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

15

en la mezcla de isómeros de los dos compuestos, a saber,

2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

2-ciano-3-(2-cianoetil)-6-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano,

en la mezcla de isómeros de los dos compuestos, a saber,

2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

2-ciano-2-(2-cianoetil)-6-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano

20

en la mezcla de isómeros de los dos compuestos, a saber,

2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-formil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

2-ciano-2-(2-cianoetil)-6-formil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano

en la mezcla de isómeros de los dos compuestos, a saber:

2-ciano-2-(2-cianoetil)-3-metil-5-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

25

2-ciano-2-(2-cianoetil)-3-metil-6-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano y

1 2-ciano-2-(2-cianoétil)-3-metil-6-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-  
heptano.

5 En el procedimiento según la invención, los  
productos de partida (I) a aplicar según el invento son transformados  
en forma en si conocida por una reacción de fosgenación en los  
correspondientes triisocianatos según la invención, procediéndose  
generalmente como sigue:

Convenientemente se realiza la fosgenación  
de las triaminas bicicloalifáticas por vía de la etapa de las sales  
10 de ácido carbámico. A este objeto, en caliente, preferiblemente  
a 100-120°C, se hace entrar CO<sub>2</sub> en una solución de la triamina has-  
ta que se haya completado la reacción. Subsiguientemente se enfría  
según el procedimiento de "fosgenación en frío-caliente", a la tem-  
peratura de -10 a 0°C, bajo condensación se introduce fosgeno en la  
15 suspensión. Subsiguientemente, bajo introducción ulterior de fosgeno,  
se calienta hasta la ebullición del disolvente y se hace continuar la reac-  
ción hasta que se presente una solución clara. De esta puede aislarse  
el triisocianato por destilación. Como disolventes para la fosgenación  
son apropiados halogenoalcanos y halogenocicloalcanos, así como hidro-  
20 carburos aromáticos halogenados, preferiblemente clorobenceno y  
o-diclorobenceno. La fosgenación puede ser realizada también sin  
la mencionada etapa de las sales de ácido carbámico, introduciéndose  
la triamina en fosgeno líquido y terminándose la reacción subsiguiente-  
mente a la temperatura de ebullición bajo adición ulterior de fosgeno.

25

De acuerdo con esta prescripción general para

1 el procedimiento, de las triaminas (VI) -(IX) se forman los corres-  
pondientes triisocyanatos bicíclicos preferidos según la invención  
(X) - (XIII), a saber:

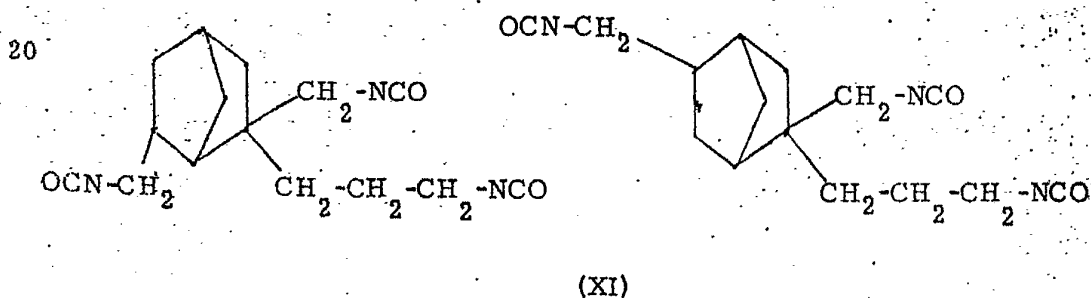
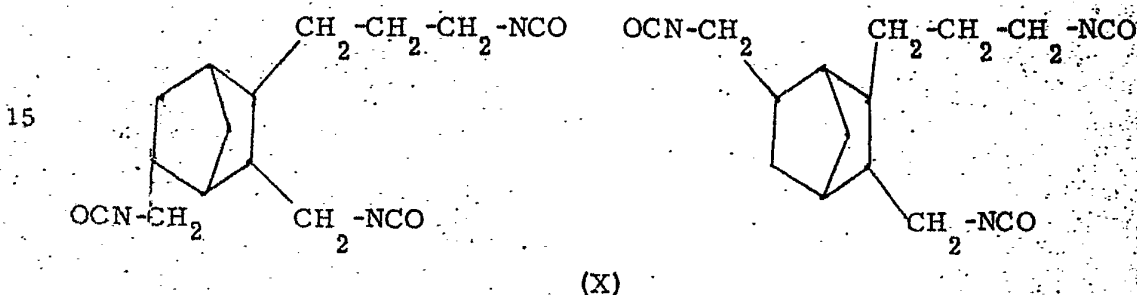
2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-(o 6)-isocianatometil-  
5 biciclo-[2, 2, 1]-heptano, presente como mezcla de isómeros (X),

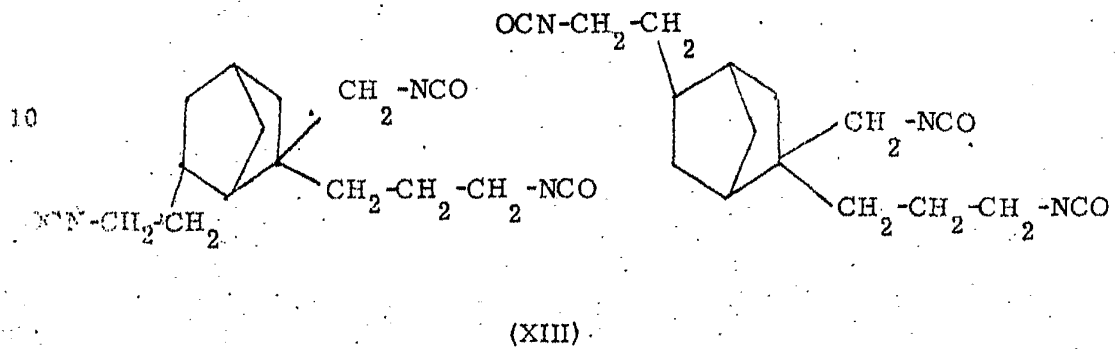
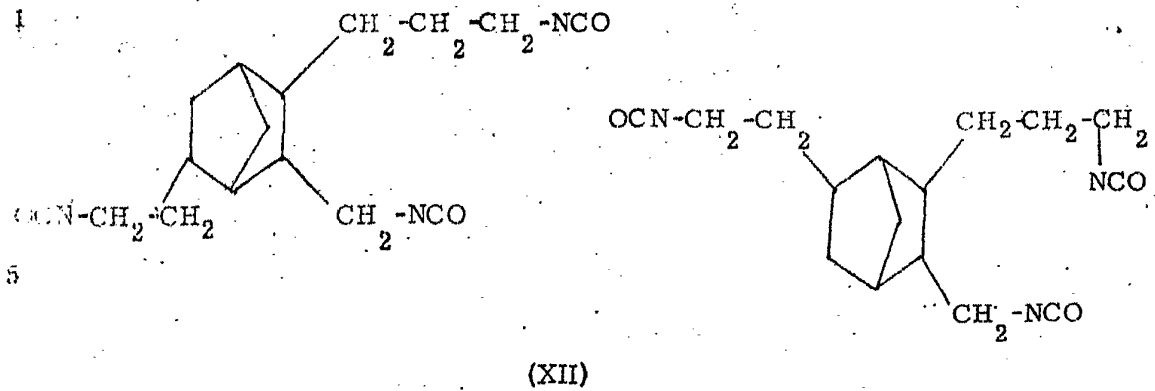
2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(o 6)-isocianatometil-  
biciclo-[2, 2, 1]-heptano, presente como mezcla de isómeros (XI),

Además son preferidos:

2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-(o 6)-(2-isocianatoetil)-  
10 biciclo-[2, 2, 1]-heptano, presente como mezcla de isómeros (XII)

v 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(o 6)-(2-isocianatoetil)-  
biciclo-[2, 2, 1]-heptano, presente como mezcla de isómeros (XIII).





15

Los poliisocianatos de acuerdo con la invención

ofrecen, en comparación con los poliisocianatos del estado de la técnica, una abundancia de ventajas: A la temperatura ambiente son enteramente exentos de olor y de ninguna manera irritan las membranas mucosas de los ojos. En virtud de que no fueron formados a partir de diisocianatos de bajo peso molecular, no contienen ningunas cantidades residuales de diisocianatos con elevada presión de vapor. A la temperatura ambiente son incoloros, líquidos y de baja viscosidad, vale decir, pueden ser pulverizados también en frío sin diluyentes. No cristalizan ni a temperaturas alrededor del punto de congelación (0°C) y no forman precipitados ni en un reposo prolongado en frío.

25

1 Los poliisocianatos según la invención se pres-  
tan en forma excelente para la producción de barnices de dos compo-  
nentes de poliuretano exentos de o pobres en disolventes, que pueden  
ser utilizados con muy bajas viscosidades de uso sin el empleo de  
diluyentes reactivos con tan solo poco disolvente. Los barnices son a  
la temperatura enteramente exentos de olor y conducen a películas de  
barniz de muy rápido secamiento, de excelente dureza superficial y  
resistencia a la luz e intemperie.

10 Los triisocianatos de acuerdo con la invención  
naturalmente pueden ser elaborados en barnices de dos componentes  
de poliuretano también con mayores proporciones de disolvente y el  
empleo de poliolés como "diluyentes reactivos" es también posible. Co-  
mo disolventes entran en consideración, por ejemplo, ésteres y cetonas  
tales como acetatos de metilo, etilo, propilo y butilo, acetato glicoli-  
15 co de etilo, acetato diglicólico de butilo, metiletilcetona, acetona,  
metilisobutilcetona. Pero también son apropiados hidrocarburos, ta-  
les como tolueno, xilenos, clorobenceno. Ha de hacerse resaltar par-  
ticularmente el hecho de que los poliisocianatos según la invención pue-  
den ser empleados en mezclas de bencinas, tales como por ejemplo ga-  
20 solina o nafta de comprobación con un margen de ebullición de 140 a  
190 °C e hidrocarburos aromáticos, tales como por ejemplo xileno,  
sin que sea necesario el empleo concomitante de disolventes polares.

25 Los poliisocianatos de acuerdo con la invención  
pueden ser empleados también en forma bloqueada como componente  
de isocianato en barnices de secado al horno con tiempo de estabilidad

1 ilimitada. Como agentes de bloqueo entran en consideración, por  
ejemplo fenoles, tales como por ejemplo fenol, cresoles, isononil=  
fenol; oximas, tales como butanonoxima, benzofenonoxima, lactamas,  
tales como caprolactama; alcoholes, tales como metanol; esteres de  
5 ácido acético, ésteres de ácido malónico, mercaptanos. También  
los aductos de bisulfito de los isocianatos según la invención son útiles.

Para la producción de tales triisocianatos bloquea-  
dos a partir de los triisocianatos según la invención, se procede en ana-  
logía a los procedimientos conocidos para la producción de poliisocia-  
10 natos bloqueados.

Componentes de reacción para los poliisocianatos  
según la invención, respectivamente para los correspondientes poliisocia-  
natos bloqueados, son por ejemplo, compuestos con por lo menos dos  
átomos de hidrógeno de un peso molecular de regularmente de 400 a  
15 10 000 que son capaces de reaccionar con isocianatos. Bajo tales se  
entienden, además de compuestos que tienen grupos amino, grupos  
tiol o grupos carboxilo, preferiblemente compuestos polihidroxilo, parti-  
cularmente compuestos conteniendo 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmen-  
te, tales del peso molecular de 800 a 10 000, preferiblemente de 1000 a  
20 6000 por ejemplo poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales,  
policarbonatos, amidas de poliéster, polimerizados con por lo menos 2,  
por regla general 2 a 8, pero preferiblemente 2 a 4 grupos hidroxilo,  
como son en si conocidos para la producción de poliuretanos homogéneos  
y poliuretanos celulares.

25 Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo que

1. entran en consideración, son por ejemplo productos de reacción de  
alcoholes polivalentes, preferiblemente bivalentes y, en el caso dado,  
adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, prefe-  
riblemente bivalentes. En lugar de los ácidos carboxílicos libres,  
3 pueden emplearse también los correspondientes anhídridos de ácidos  
policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxi-  
lílicos de alcoholes de bajo peso molecular o sus mezclas para la pro-  
ducción de los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser  
de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica  
10 y eventualmente pueden estar substituidos, por ejemplo, por átomos  
de halógeno y/o pueden ser insaturados. Como ejemplos de los mis-  
mos sean mencionados: los ácidos succínico, adipico, subérico, aze-  
aico, sebácico, ftálico, isoftálico, trimelítico, los anhídridos de los  
ácidos ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, tetracloroftálico,  
15 endometilentetrahidroftálico, glutárico, el ácido maleico, el anhídrido  
de ácido maleico, el ácido fumarico, ácidos grasos dímeros y trímeros,  
eventualmente en mezcla con ácidos grasos monómeros, éster dimeti-  
lico de ácido tereftálico, éster bis-glicólico de ácido tereftálico. Como  
alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglico-  
20 les, propilenglicol-(1, 2) y -(1, 3), butilenglicol-(1, 4) y -(2, 3), hexandi-  
ol-(1, 6), octandi-ol-(1, 8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1, 4-bis)  
hidroximetilciclohexano 2-metil-1, 3-propandi-ol, 1, 1-dimetilolpropano,  
glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-(1, 2, 6), butanotriol-(1, 2, 4)  
trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido de  
25 metilo; además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polie-

1           tilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol,  
y polibutilenglicoles. Los poliesteres pueden tener proporcionalmen-  
te grupos carboxilo en la posición final. Son aplicables también poliés-  
ter de lactamas, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona, o ácidos hidroxicarbo-  
5           sícicos, por ejemplo ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.

Además de tales polihidroxipoliesteres que cons-  
tituyen los componentes de reacción particularmente preferidos para  
los triisocianatos según la invención, entran en consideración también  
los en sí conocidos polihidroxipoliesteres de la química de poliuretanos,  
10           como componentes preferidos para los nuevos triisocianatos. Ejemplos  
de tales polihidroxi poliesteres son poliesteres de la clase en sí conocida  
que tienen por lo menos 2, por regla general 2 a 8, preferiblemente 2 a  
grupos hidroxilo y que son preparados, por ejemplo por polimeriza-  
ción de epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido  
15           de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorohidrina, con  
ellos mismos, por ejemplo en presencia de  $BF_3$ , o por adición de estos  
epóxidos, eventualmente en mezcla o uno tras otro, a componentes de  
partida con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, tales como al-  
coholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicól, propilenglicol-(1, 3)  
20           o -(1, 2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina,  
amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Entran en consideración según  
el invento también poliesteres de sucrosa, tales como se los describen  
por ejemplo en las Patentes publicadas de la Rep. Fed. Alemana Nos.  
1.176.353 y 1.064.938. Muchas veces se prefieren tales poliesteres que  
25           tienen predominantemente (hasta un 90% en peso, calculado sobre todos

1 los grupos OH presentes en el poliéter) grupos OH primarios. Tam-  
bién son apropiados poliéteres modificados por polimerizados de vini-  
lo, tales como los formados por ejemplo por polimerización de estireno,  
acrilonitrilo en presencia de poliéteres (Patentes norte-americanas Nos.  
3.983.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, Patente de la Rep. Fed.  
Alemana No. 1.152.536), lo mismo que polibutadienos que contienen grupos  
OH.

Además son apropiados politioéteres, poliaceta-  
les, policarbonatos, amidas de poliésteres y poliamidas que contienen  
10 grupos hidroxilo.

Entre los politioéteres sean citados particularmen-  
te los productos de condensación de tioglicol con si mismo y/o con  
otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocar-  
boxílicos o aminoalcoholes. Según los componentes CO, en cuanto a  
15 los productos se trata de politioéteres mixtos, ésteres de politioéteres  
amidas de ésteres de politioéteres.

Como poliacetales entran en consideración, por  
ejemplo los compuestos preparables a partir de glicoles, tales como  
dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenildimetilmetano,  
20 hexanodiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cí-  
clicos pueden prepararse poliacetales apropiados según la invención.

Como policarbonatos teniendo grupos hidroxilo,  
entran en consideración tales de la clase en si conocida que pueden ser  
preparados por ejemplo por reacción de dioles, tales como propanodiol-  
25 (1, 3), butanodiol-(1, 4) y/o hexanodiol-(1, 6), dietilenglicol, trietilengli-

1 col, tetraetilenglicol con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo o fosgeno.

A los amidas de poliesteres y poliamidas se cuentan por ejemplo los condensados predominantemente lineares obtenidos a partir de ácidos carboxílicos polivalentes saturados e insaturados o sus anhídridos y de amino alcoholes, diaminas, poliaminas y polivalentes saturados e insaturados y sus mezclas.

15 También pueden emplearse compuestos polihidroxi-  
xilo que ya contienen grupos uretano o urea, así como polioles naturales eventualmente modificados, tales como aceite de ricino, hidratos de carbono, almidón. También son aplicables según la invención productos de adición de óxidos de alquileo a resinas de fenol/formaldehído o también a resinas de urea/formaldehído.

15 Representantes de estos compuestos a emplear según la invención están descriptos (por ejemplo High Polymers, Tomo XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", escrito por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Tomo I, 1962 páginas 32-42 y 44-54 y Tomo II, 1964, páginas 5-6 y 198-199, así como en Kunststoff-Handbuch, Tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hauser-Verlag München, 1966, por ejemplo en las páginas 45-71.

20 También entran en consideración polimerizados que tienen grupos hidroxilo, como componentes de reacción para los triisocianatos según la invención. Bajo estos sean entendidos los productos conocidos que son copolimerizados de monómeros etilénicamente  
25 te insaturados conteniendo grupos hidroxilo con otros compuestos

1 etilénicamente insaturados, tales como hidrocarburos y ésteres  
etilénicamente insaturados. Sean mencionados particularmente  
copolímeros que contienen los siguientes monómeros hidroxilo: ma-  
leatos y fumaratos de mono- o polihidroxialquilo, tales como fumara-  
to de hidroxietilo y lo similar, acrilatos y metacrilatos, tales como  
monometracrilatos de trimetilpropano, acrilato y metacrilato de 2-  
hidroxietilo, acrilato y metacrilato de 2-(o 3)-hidroxipropilo, acrila-  
to y metacrilato de 4-hidroxibutilo, así como también compuestos de  
hidroxilvinilo, tales como eter hidroxietilvinílico y alcohol alílico.

10 Comonómeros para la producción de los cita-  
dos copolimerizados son por ejemplo los metacrilatos de metilo, eti-  
lo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo y decilo, así como  
los crotonatos de metilo y etilo; los acrilatos de metilo, etilo, pro-  
pilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, hexilo, 2-etilhexilo, heptilo,  
15 octilo, 3,5,5-trimetilhexilo, decilo y dodecilo; además los maleatos  
de dimetilo, dietilo y dialilo los fumaratos de dimetilo, dietilo y dime-  
talilo; glutaconato de dietilo y similares, además,  
acetato, propionato, butirato, isobutirato, valerianato, caproato,  
enantato, benzoato, p. clorobenzoato, o-clorobenzoato, o-bromoben-  
zoato, m-clorobenzoato, metilbenzoato, alfa-cloroacetato y alfa-  
20 bromopropionato de isopropenilo;  
ésteres de alilo, tales como cloruro, cianuro, bromuro, fluoruro, yo-  
duro, clorocarbonato, tiocianato, formato, acetato, propionato, buti-  
rato, valerianato, capreato, 3,5,5-trimetilhexoato, benzoato, acrila-  
to, crotonato, oleato, cloroacetato, tricloroacetato, cloropropionato,

1        clorovalerinnato, acetato, acetoacetato y tioacetato de alilo. Ade-  
más ésteres de metililo que corresponden a los precedentes éste-  
res de alilo, y también ésteres de tales alcoholes alquénlicos, co-  
mo alcohol  $\beta$ -etilalílico, alcohol  $\beta$ -propilalílico, 1-buten-4-ol-2-  
5        metilbutenol-4.-2-(2,2-dimetilpropil)-1-buten-4-ol y 1-penten-4-  
ol.

Comonomeros preferidos son los ésteres de  
ácidos orgánicos que contienen aproximadamente 2 a aproxima-  
mente 20 átomos de carbono, particularmente ésteres del ácido acrí-  
10        lico y del ácido metacrílico, tales como por ejemplo los metacri-  
lato de metilo, etilo, propilo y butilo y los acrilatos de metilo, eti-  
lo, propilo y butilo.

Como comonomeros pueden ser empleados con-  
comitantemente también hidrocarburos monoolefínicos eventualmente  
15        clorados, tales como estireno,  $\gamma$ -metilestireno,  $\gamma$ -cloroestireno y  
nitrilos monoolefínicos, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Además en los barnices, pueden emplearse tam-  
bién polimerizados que contienen grupos ácidos y que son formados por  
copolimerización de ácidos insaturados, tales como ácido maléico, áci-  
20        do acrílico y ácido metacrílico.

Los nuevos triisocianatos según la invención o  
los correspondientes triisocianatos bloqueados, en su aplicación según  
el invento en barnices de poliuretano de dos componentes, pueden ser com-  
binados no solamente con los citados compuestos polihidroxi de eleva-  
25        do peso molecular, sino también con cualesquiera polioles de bajo

1 peso molecular del margen de 62 a 400. Muchas veces es recomen-  
dable aplicar mezclas de los citados compuestos de polihidroxi-  
de elevado peso molecular con dichos compuestos polihidroxi-  
de bajo peso molecular. La proporción de NCO: OH en tales barnices de  
5 poliuretano de dos componentes por lo general, es de entre 0,8:1 y  
1,2:1.

Apropiados compuestos polihidroxi-  
de bajo peso molecular, del precitado margen de peso molecular, son parti-  
cularmente dioles y/o trioles con grupos hidroxilo alifáticamente o  
10 cicloalifáticamente ligados, tales como por ejemplo etilenglicol, 1,2-  
propanodiol, 1,3-propanodiol, hexametildiol, trimetilolpropano, gli-  
cerina, trihidroxihexanos, 1,2-dihidroxiciclohexano o 1,4-dihidroxí-  
ciclohexano. Polioles de bajo peso molecular conteniendo grupos éter  
tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilen-  
15 glicol, tripropilenglicol o tetrapropilenglicol, son también apropiados.

En principio, pueden aplicarse cualesquiera mez-  
clas de los precitados compuestos polihidroxi-  
de, siempre que los com-  
ponentes sean compatibles uno con otro.

Los barnices producidos con el empleo según la  
20 invención de los nuevos triisocianatos o de los correspondientes triiso-  
cianatos bloqueados, se distinguen sobre todo por el hecho de que pue-  
den ser empleados sin disolventes para producir, sin formación de bur-  
bujas, revestimientos resistentes a la luz con propiedades mecánicas  
sobresalientes.

25 Por lo general, no es necesario el empleo conco-

1           mitante de agentes absorbedores de agua y agentes destructores de  
          agua en la producción de las mezclas de barniz. Los barnices según  
          la invención pueden ser combinados en forma usual con pigmentos y  
          aditamentos sobre los agregados usuales en la industria de barnices.

5                               Naturalmente son posibles también adiciones de  
          otras materias primas de barnices y/o agentes auxiliares para barnices  
          por ejemplo ésteres de celulosa, agentes igualadores, plastificantes,  
          aceites de silicona, resinas y otros materiales usuales.

10                              Para el ajuste de la reactividad de los barnices  
          poliuretano, es posible el empleo concomitante de los catalizadores en  
          su conocidos.

15                              Los barnices pueden ser aplicados a los substrato  
          a revestir según todos los métodos usuales, tales como por ejemplo  
          por pinceladas, pulverización, inmersión, etc. Se prestan particular-  
          mente bien para el recubrimiento de cualesquiera substratos de madera  
          metal, materias sintéticas u otros materiales.

                              En los ejemplos que siguen a continuación se apli-  
          can los siguientes poliésteres de grupos hidroxilo, poliéteres de grupos  
          hidroxilo y poliacrilatos de grupos hidroxilo:

20           Compuesto de grupos Hidroxilo I:

          Poliéster de 23,7 partes en peso de ácido  $\gamma$ -etilhexánico, 43,7  
          partes en peso de trimetilolpropano, 31,9 partes en peso de  
          anhidrido de ácido ftálico y 2,11 partes en peso de ácido maléi-  
          co (índice de OH a 165)

25           Compuesto de grupos hidroxilo II:

1 Poliéster de 5 moles de anhídrido de ácido ftálico, 1 mol de trimetilolpropano, 2,5 moles de hexanodiol-1,6 y 2,5 moles de perhidrobisfenol con el índice de OH = 63 y un índice de ácido inferior a 10.

5 Compuesto de grupos hidroxilo III:

Poliacrilato de 46% de estireno, 31% de éster butílico de ácido acrílico, 22% de metacrilato de hidroxipropilo, 1% de ácido acrílico con un contenido de hidroxilo de 1,3%.

Compuesto de grupos hidroxilo IV:

10 Un poliéter que es preparado de bisfenol A y epícloro = hidrina y tienen un contenido de hidroxilo de 6,9%.

Ejemplo 1

2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-(o6)-isocianatometil-  
biciclo [2,2,1]-heptano.

15 Etapa 1 : 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-(o6)-formil-biciclo-[2,2,1]-heptano. 342 g (1,98 moles) de 2-ciano-3-(2-cianoetil)-biciclo-[2,2,1]-5-hepteno (preparación según F. H. Piepenbrink, Liebig's Ann. Chem 572; 23 (1951)) son disueltos en 600 ml de tolueno y son hidroformilados en un  
20 autoclave agitador hecho de acero afinado a 170°C y 200 a 250 bares dentro de 4 horas con CO/H<sub>2</sub> (relación molar 1:1) en presencia 0,05% de RhCl<sub>3</sub> [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P] como catalizador. El producto de reacción es elaborado por destilación en vacío, con lo que después de la eliminación del  
25 disolvente, el 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5-(o6)-formil-bici-

1 ciclo- $\underline{2, 2, 1}$ -heptano es destilado a 204-207°C/0,1 mmHg y es obtenido con un rendimiento de 260 g (65%) como un líquido viscoso claro.

$n_D^{20}$  : 1,5102

D

5

Analisis

encontrado : C 70,6 H 6,8 N 14,2 O 8,5

teoría: C 71,2 H 6,9 N 13,9 O 7,9

10

Etapa 2 : 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5-(o 6)-aminometil-biciclo- $\underline{2, 2, 1}$ -heptano, 361 g (1,79 moles) de 2-ciano-3-(2-cianoetil)-5(o 6)-formil-biciclo- $\underline{2, 2, 1}$ -heptano son hidrogenados en 400 ml de tetrahidrofurano dentro de 4 horas a 120 -150°C dentro del margen de presión de 120 a 150 bares  $H_2$  en presencia de 50 g del catalizador de cobalto de Raney, de 300 ml de  $NH_3$  líquido y de 3 a 4 ml de ácido acético glacial. Entonces el catalizador es separado y la solución de reacción es destilada. El 2-aminometil-3-(3-amino=propil)-5(o 6)-aminometil-biciclo- $\underline{2, 2, 1}$ -heptano tiene el punto de ebullición de 138-142°C/0,1 mm Hg y es obtenido como un líquido incoloro con un rendimiento de 319 g (85%)

15

20

$n_D^{25}$  : 1,5178

D

Analisis:

encontrado: C 68,6 H 10,6 N 20,1

teoría: C 68,2 H 11,8 N 19,9

25

Etapa 3: 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5(o 6)-isocianato=

1

metil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano.

10

En un matraz con tres golletes de una capacidad de 5 litros se disuelven 130 g (0,62 moles de 2-aminometil-3-(3-aminopropil)-5 (o 6)-aminometil-biciclo [2, 2, 1]-heptano en 1,5 litros de clorobenceno y bajo ebullición del disolvente se introducen CO<sub>2</sub> hasta la reacción total. Subsiguientemente se enfria hasta -5°C para la fosgenación. En la suspensión fria se introducen bajo condensación unos 180 g (1,8 moles) de fosgeno. Entonces bajo introducción continua de fosgeno ulterior, se calienta la mezcla lentamente hasta la ebullición del disolvente. La fosgenación es continuada hasta que se presente una solución clara. Esta es librada de fosgeno en exceso por arrastre con nitrógeno y subsiguientemente es concentrado en vacío. Por destilación en alto vacío (0,1 mm Hg), se obtiene el 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5 (o 6)-isocianatometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano con un punto de ebullición de 176-178°C como líquido debilmente amarillento de la viscosidad de 70 cp/20°C.

15

Rendimiento: 167 g (94%)

20

n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,5243

D

Análisis:

encontrado:	C 62,3	H 6,8	N 14,0	O 15,8
teoría ::	C 62,3	H 6,5	N 14,5	O 16,6

#### Ejemplo 2

25

2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(o 6)-isocianatometil-

biciclo- $\left[ \begin{smallmatrix} 2, 2, 1 \end{smallmatrix} \right]$ -heptano.

Etapa 1: 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5 (o 6)-formil-biciclo  $\left[ \begin{smallmatrix} 2, 2, 1 \end{smallmatrix} \right]$ -heptano, 200 g (1,16 moles) de 2-ciano-2-(1-cianoetil)-biciclo- $\left[ \begin{smallmatrix} 2, 2, 1 \end{smallmatrix} \right]$ -5-heptano (patente norteamericana No. 3.515.740) son disueltos en 600 ml de tolueno e hidroformilados según las indicaciones en el Ejemplo 1 (Etapa 1). De la mezcla de reacción se obtiene el 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5 (o 6)-formil-biciclo- $\left[ \begin{smallmatrix} 2, 2, 1 \end{smallmatrix} \right]$ -heptano por destilación a un punto de ebullición de 183-185°C y 0,15 mm Hg con un rendimiento de 141 g (60%) como un líquido viscoso incoloro.

$n_D^{25}$  : 1,5007

D

Análisis:

encontrado:	C 70,7	H 6,8	N 14,0	O 8,3
teoría :	C 71,2	H 6,9	N 13,9	O 7,9

Etapa 2 : 2-aminometil-2-(3-amino-propil)-5-(o 6)-aminometil-biciclo- $\left[ \begin{smallmatrix} 2, 2, 1 \end{smallmatrix} \right]$ -heptano. 150 g (0,74 moles) de 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-(o 6)-formil-biciclo- $\left[ \begin{smallmatrix} 2, 2, 1 \end{smallmatrix} \right]$ -heptano son hidrogenados en 300 ml de tetrahidrofurano según las indicaciones en el Ejemplo 2 (Etapa 2) en presencia del catalizador de  $NH_3$  líquido y de ácido acético glacial. La elaboración de la mezcla de reacción procede, después de la separación del catalizador, por destilación, obteniéndose el 1-aminometil-2-(3-aminopropil)-5-(o 6)-aminometil-biciclo- $\left[ \begin{smallmatrix} 2, 2, 1 \end{smallmatrix} \right]$ -heptano con un punto de ebullición de 135-140°C/0,025 mm

1

Hg cca un rendimiento de 118 g (75%) como líquido incoloro.

$n_D^{25}$  : 1,5272

Análisis:

encontrado: C 68,7            H 10,5            N 20,2

teoría:            C 68,2            H 11,8            N 19,9

5

Etapa 3: 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5 (o 6)-isocianato-  
metil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano.

Conforme a la prescripción en el Ejemplo 1. (Etapa 3),

10

111 g (0,53 moles) de 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5

(o 6)-aminometil-biciclo [2, 2, 1]-heptano en 1,5 litros

de clorobenceno en ebullición primeramente son transfor-

mados con  $CO_2$  en el derivado de ácido carbámico que enton-

ces es fosgenado en frío y subsiguientemente a la temperatu-  
ra de ebullición. De la solución clara de reacción se obtie-

15

ne el isocianato por destilación a un punto de ebullición de

178°C/0,14 mm Hg como líquido palidamente amarillo con

un rendimiento de 90%. Viscosidad: 70 cp/20°C.

$n_D^{25}$  : 1,5158

D  
Análisis:

20

encontrado: C 62,0            H 6,9            N 14,2            O 15,5

teoría:            C 62,3            H 6,5            N 14,5            O 16,6

### Ejemplo 3

Se describe la preparación de un barniz de dos con-  
ponentes, pobre en disolvente, que a una viscosidad de pulverización de

25

25 segundos en el vaso de salida, tipo de 4 mm (DIN 53211) tiene un conte-

1            tenido de sólidos de un 82% de peso. El barniz consta de los dos componentes A y B que son mezclados uno con otro.

Componente A :

Compuesto de grupos hidroxilo I (poliéster) (disuelto en xileno al 75%)	80,0 partes en peso
2-etilhexanodiol-1, 3	40,0 partes en peso
octato de zinc (disuelto en xileno al 5%)	10,4 partes en peso
agente de igualación de silicona (al 10% en xileno)	3,5 partes en peso
dióxido de titanio (del tipo rutilo)	86,5 partes en peso
acetato de etilglicol	23,1 partes en peso

Los componentes del componente A son mezclados entre si y molidos en forma usual, por ejemplo en un molino de arena para el mejor humedecimiento del pigmento inorgánico.

Componente B :

Poliisocianato del Ejemplo 1.

El componente A y el componente B son mezclados uno con otro en la proporción en peso de 243,5 : 73,0. El barniz de poliuretano de dos componentes así formado puede ser aplicado con cualquier dispositivo pulverizador usual. Tiene un tiempo de aplicación de aproximadamente 3 horas. El barniz es pulverizado sobre chapas de acero y es templado durante 30 minutos a 80°C.

Propiedades de la película de barniz:

Espesor de capa	aprox. 50 $\mu$
elasticidad de Ericsen (DIN 52155)	510 mm
dureza al pencil (DIN 52157)	

1	a) inmediatamente después del secado al horno	100 segundos
	b) después del envejecimiento a 60°C	180 segundos
	brillo (Según Gardner en el ángulo de 60°)	95

5 Después de una exposición a la intemperie durante 7 meses en un clima industrial, las chapas de acero revestidas con el barniz muestran un aspecto inalterado. No puede constatarse una disminución del brillo.

#### Ejemplo 4

10 Este ejemplo describe la preparación de un barniz para aparatos con excelente resistencia a productos químicos. Como en el Ejemplo 3, dos componentes A y B son mezclados uno con otro, siendo el componente B el mismo poliisocianato descrito en el Ejemplo 1.

15 Composición del componente A :

	Compuesto de grupos hidroxilo IV (poliéster) (disuelto en acetato de etilglicol al 50%)	200 partes en peso
	octoato de zinc (al 5% en xileno)	8,4 partes en peso
	agente de igualación de aceite de silicona (al 10% en xileno)	2,8 partes en peso
20	dioxido de titanio (del tipo rutilo)	70,5 partes en peso
	acetato de etilglicol	164,6 partes en peso

Para el humedecimiento del pigmento esta mezcla es molida y mezclada con el componente B en la proporción de 44: 41.

1

A un contenido de sólidos de 434% en peso, el barniz tiene según DIN 53211 una viscosidad de 25 segundos. El mismo es pulverizado sobre chapas de acero y es endurecido a aproximadamente 25°C y a 80°C.

5

Propiedades de la película de barniz:

	Espesor de capa	aprox.	60 $\mu$
	elasticidad de Erichsen		5,0 mm
	dureza al péndulo		
	a) 24 horas a aprox. 25°C		110 segundos
10	b) 30 minutos a 80°C		150 segundos
	c) después del envejecimiento a 60°C		260 segundos

15

La película de barniz muestra además una sobresaliente adherencia sobre chapa de hierro y es resistente a lejía de sosa cáustica al 1% en ebullición.

#### Ejemplo 5

Este ejemplo describe la preparación de un barniz de poliuretano de dos componentes rico en sólidos de excelente estabilidad que es particularmente apropiado para el barnizado de reparaciones de automóviles.

20

#### Componente A :

	Compuesto polihidroxilo III (poliacrilato) al 51% en xileno/acetato de butilo 1:1	196,0 partes en peso
	octoato de estaño (al 5% en xileno)	7,0 partes en peso
	agente de igualación (al 10% en xileno)	2,3 partes en peso
25	pigmento dióxido de titanio (del tipo rutilo)	57,5 partes en peso

1 acetato de etilglicol 40,3 partes en peso

Componente B:

Poliisocianato del Ejemplo 1.

5 Los dos componentes son mezclados en la proporción en peso de 303: 15, 2. La mezcla tiene una viscosidad de 25 segundos en el vaso DIN de 4 mm (según DIN 53 211) a un contenido de sólido de aproximadamente 54% en peso. Por consiguiente, puede ser pulverizado sin dilución ulterior. El barniz fué pulverizado sobre chapa de carrocería.

10 Las propiedades más importantes de la película de barniz:

Espesor de capa	60 $\mu$
dureza al pendulo (DIN 53 157)	
a) al cabo de 30 minutos a 80°C	170 segundos
15 b) después de envejecimiento a 60°C	190 segundos
secado a 25°C	al cabo de 4 horas, grado de secado 1 - secado con arena - DIN 53150
elasticidad de Erichsen (DIN 53 516)	6 mm
adherencia en el ensayo de corte en rejilla según DIN 53150	1
20 brillo (según Gardner, ángulo 60°)	94
resistencia a xileno y gasolina o nafta superior (5 minutos)	ninguna disolución inicial ningún hinchamiento inicial

25 Este ejemplo demuestra en forma particularmente evidente cuales son las ventajas que los barnices según la invención tienen en comparación con los barnices del estado de la técnica. Por

1           secado forzado a tan solo 80°C durante 30 minutos ya se logra  
una dureza elevada que está muy próxima al valor final.

Ejemplo 6

5           Este ejemplo difiere del Ejemplo 5, tanto  
solo por el hecho de que como componente B se aplicó el poliiso-  
cianato del Ejemplo 2. El componente A y la proporción de mez-  
cla de A y B quedan iguales. A un contenido de sólidos de un 54%  
resulta la viscosidad de pulverización de 25 segundos según DIN 5321  
Propiedades de la película de barniz:

10	Espesor de capa	aprox. 55 $\mu$
	dureza al péndulo	
	a) al cabo de 30 minutos/80°C	170 segundos
	b) después del envejecimiento a 60°C	180 segundos
	secado a la temperatura ambiente	al cabo de 4 horas,
15	(DIN 53150)	grado de secado 1
	elasticidad de Erichsen (DIN 53156)	8,0 mm.
	brillo (según Gardner, ángulo 60°)	95

Ejemplo 7

20           Este ejemplo describe la preparación de un  
barniz de poliuretano de dos componentes. En comparación con  
el Ejemplo 3, este ejemplo muestra la posibilidad de preparar un  
barniz rico en sólidos con una viscosidad apta para la pulverización  
sin que encuentre aplicación un diluyente reactivo. El barniz acaba-  
do tiene una proporción de sólidos de un 63,2% en peso a una visco-  
25           sidad de 25 segundos en el vaso DIN de 4 mm según DIN 53211.

1 Componente A:

Compuesto de grupos hidroxilo I (poliéster) (al 75% en xileno)	133,3 partes en peso
octoato de zinc (al 5% en xileno)	7,8 partes en peso
5 aceite de silicona como agente igualador (al 10% en xileno)	2,6 partes en peso
dioxido de titanio del tipo rutilo	65,0 partes en peso
acetato de etilglicol	69,7 partes en peso

Componente B:

Poliisocianato del Ejemplo 1.

10 Los componentes A y B son mezclados en la proporción en peso de 2784: 297 y pulverizados sobre chapas desengrasadas de hierro.

Propiedades de la película de barniz:

15 Espesor de capa	aprox. 60 $\mu$
dureza al pendulo	
a) al cabo de 30 minutos a 80°C	90 segundos
b) después del envejecimiento a 60°C	190 segundos
elasticidad según Erichsen (DIN 53156)	5 mm
adherencia en el ensayo de corte en rejilla (DIN 53 151)	1
20 brillo según Gardner, ángulo 60°	93
endurecimiento a la temperatura ambiente	grado de secado 1
resistencia a disolventes, 5 minutos	
xileno)	ningún desprendimiento
acetona)	ningún hinchamiento inicial
25	

1 al cabo de 1000 horas en el  
"Sunshine-weather-o-meter"  
(medidor del tiempo de sol)  
brillo según Gardner/ángulo 60°

70  
ningún caleo.

Ejemplo 8

5 Este ejemplo difiere del Ejemplo 7 tan solo por  
el empleo del poliisocianato del Ejemplo 2 como componente B y por  
el empleo de un poco más acetato de etilglicol, de modo que la con-  
centración de sólidos a la viscosidad de pulverización de 25 segundos  
en el vaso DIN de 4 mm asciende según DIN a un 63,0%. Todas las  
10 demas indicaciones del Ejemplo 7 valen también para este ejemplo.

Propiedades de la película de barniz

Espesor de capa	aprox. 60 $\mu$
dureza al péndulo (DIN 53157)	
a) al cabo de 30 minutos a 80°C	50 segundos.
15 b) después del envejecimiento a 60°C	160 segundos
elasticidad según Erichsen (DIN 53156).	60 mm

Ejemplo 9

20 Este ejemplo difiere del Ejemplo 4 por el empleo  
del poliisocianato del Ejemplo 2 y una mayor proporción del disolvente  
acetato de etilglicol, de modo que el barniz tiene una concentración de  
sólidos de 43% a una viscosidad de pulverización de 25 segundos en el  
vaso DIN de 4 mm según DIN 53211.

Propiedades de la película de barniz:

25 Espesor de capa aprox. 60  $\mu$

1	dureza al péndulo (DIN 53 157)	
	a) al cabo de 30 minutos a 80°C	110 segundos
	b) después de un envejecimiento a 60°C	190 segundos
	elasticidad según Erichsen (DIN 53 156)	7,0 mm
5	secado a la temperatura ambiente al cabo de 2 horas	seca como arena

#### Ejemplo 10

Este ejemplo se refiere también como el Ejemplo 3 a un barniz de poliuretano de dos componentes pobre en disolvente, que de aquél del Ejemplo 3 difiere tan solo por el empleo del poliisocianato del Ejemplo 2 como componente B y por una proporción insignificamente mayor de disolvente. A la viscosidad de pulverización de 25 segundos en el vaso DIN de 4 mm, la concentración de sólidos según DIN asciende a un 81,5%

15 Propiedades de la película de barniz:

	Espesor de capa	aprox. 60 $\mu$
	dureza de péndulo (DIN 53 157)	
	a) al cabo de 30 minutos a 80°C	25 segundos
	b) después del envejecimiento a 60°C	150 segundos
20	elasticidad según Erichsen (DIN 53 156)	6,0 mm.

#### Ejemplo 11

Este ejemplo describe la preparación y las propiedades de un barniz de poliuretano de un solo componente que, gracias al empleo de un poliisocianato según la invención con el elevado contenido de sólidos de un 61,5% en peso, puede ser aplicado con los

1 usuales aparatos pulverizadores. A esta concentración, el barniz  
tiene una viscosidad de 25 segundos medida en el vaso DIN de 4 mm  
según DIN 53 211.

Composición del barniz:

5           Compuesto polihidroxi II (poliéster)  
          (solución al 50% en acetato de butilo) 200,0 partes en peso  
          poliisocianato del Ejemplo 1               38,6 partes en peso

10                   El barniz de componente único es preparado  
introduciéndose el compuesto hidroxilo en el poliisocianato y hacién-  
selo reaccionar durante aproximadamente 3 horas a 70°C. Se deja  
enfriar y por 238,6 partes de la solución se agregan 69,0 partes de  
15 pigmento de dióxido de titanio y 2,8 partes de un agente igualador de  
aceite de silicona. Entonces se agrega todavía acetato de etilglicol,  
de modo que se llega a tener la viscosidad de pulverización de 25 se-  
gundos según DIN 53 211. El barniz tiene entonces un contenido de sól-  
lidos de 61,5%.

20                   Para un endurecimiento a una temperatura le-  
vemente elevada de 60-80°C, se agrega todavía un 0,4% de octoato  
de zinc (calculado sobre agente ligador). La preparación de barniz  
queda entonces estable durante varias meses, y puede ser empleado  
también al cabo de este tiempo sin alteración de sus propiedades.

25                   Si, en lugar de octoato de zinc, se agrega un 5%  
de dilaurato dibutílico de estaño (calculado sobre agente ligador), se  
obtiene un barniz apropiado para el endurecimiento a la temperatura  
ambiente. Esta preparación, sin embargo, tiene entonces tan solo

1 un tiempo limitado de unas pocas semanas para su empleo.

Estos barnices son pulverizados sobre placas  
desengrasadas de hierro.

Propiedades de las películas de barniz:

5 a) secado a temperatura elevada

Espesor de capa *40-50* aprox. *60*  $\mu$

brillo según Gardner ASTM  
D 523-536 93

dureza al péndulo (DIN 53 157)  
a) al cabo de 30 minutos a 80°C 150 segundos

10 b) después del envejecimiento a 60°C 210 segundos

elasticidad según Erichsen  
(DIN 53 156) 5,0 mm

ensayo de corte en rejilla  
(DIN 53 151) 1

15 dureza a pinchaduras con el  
lápiz (DIN 46 453) 3 H

resistencia a disolventes, acción  
de xileno durante 5 minutos a 22°C inalterada

B) Secado a la temperatura ambiente:

al cabo de 2 horas de barniz es resistente al tacto.

20 En ensayos hechos al cabo de 8 días, se cons-  
tatan propiedades prácticamente idénticas a las obtenidas con el seca-  
do a la temperatura elevada.

### Ejemplo 12

25 Este ejemplo difiere del Ejemplo 11 por el em-  
pleo del poliisocianato del Ejemplo 2. Quedan iguales las proporciones  
en peso.



1. Componente B :

poliisocianato del Ejemplo 1 90,0 partes en peso

Los componentes individuales son mezclados entre sí, el pigmento es incorporado mediante un molino de arena.

5 Finalmente se agrega el poliisocianato.

El barniz blanco tiene una viscosidad de aproximadamente 200 segundos en el vaso DIN de 4 mm según DIN 53211. Se lo aplica por pinceladas a placas de vidrio y con un llamado revestidor de mano (hand coater) a chapas de carrocería. Después de un  
10 secado forzado a 40-50°C se obtiene un barniz puramente blanco altamente brillante con una dureza al péndulo de 200 segundos según DIN 53157 y una excelente resistencia a productos químicos y disolventes. Bajo una acción de xileno, acetona o acetato de etilo durante 10 minutos la superficie del barnizado no es alterada.

15

Ejemplo 14

Este ejemplo describe el bloqueo de un triisocianato para la preparación de un barniz de componente único de secado al horno o en caliente:

20

150 g (0,79 moles) de triisocianato del Ejemplo 1 son mezclados cuidadosamente bajo agitación a 20°C con 210 g (2,39 moles) de butanonoxima. En una reacción fuertemente exotérmica se forma el correspondiente poliisocianato bloqueado como resina quebradiza a la temperatura ambiente que se disuelve claramente en acetato de etilglicol.

25

Ejemplo 15

1 Este ejemplo describe la preparación de un  
barniz de componente único de secado al horno con el triisocianato  
bloqueado descrito en el Ejemplo 14. Como componente de reacción  
se aplica un poliéster de ácido isoftálico, ácido adípico, hexanodiol-  
5 1,6 y trimetilpropano, con el índice de OH = 145 y un índice de ácido  
inferior a 3 (compuesto de grupos hidroxilo V).

Composición del barniz:

	Triisocianato bloqueado del Ejemplo 14	55 partes en peso
	compuesto de grupos hidroxilo V	119 partes en peso
10	acetato de etilglicol	145 partes en peso
	pigmento del dióxido de titanio	90 partes en peso
	dilaurato dibutílico de estaño	0,3 partes en peso

Los componentes del barniz son mezclados y  
el pigmento es incorporado mediante un molino de arena. A la tem-  
15 peratura ambiente, el barniz tiene un tiempo de empleo ilimitadamente  
largo. En la aplicación mediante cilindros sobre chapa limpiada de  
acero y con el secado a 125°C o a una temperatura más alta se forman  
películas de recubrimiento puramente blancas. Tienen una excelente  
resistencia a disolventes (tolueno, en 5 minutos ninguna alteración)  
20 una elevada elasticidad (elasticidad según Erichsen DIN 53 156-10 mm/  
resquebrajadura de la chapa) y una buena dureza (dureza al péndulo  
DIN 53 157-200 segundos).

Ejemplo 16

25 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5(o 6)-isocianatoetil-biciclo-  
[2, 2, 1]-heptano.

1 Etapa 1: 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5-(o 6)-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-  
heptano. 172 g (1 mol) de 2-ciano-2-ciano-(2-cianoetil)-bici-  
clo-[2, 2, 1]-5-hepteno-(Patente norte-americana No. 3, 515, 740)  
se disueltos en 600 ml de acetonitrilo y se calienta la solución en un  
5 autoclave agitador a 140-145°C. A esta temperatura dentro de  
3 horas se introducen bajo desificación en la solución presente  
en el reactor 20 g de peróxido de ter-butilo. La reacción es ter-  
minada dentro de otras 7 horas a la misma temperatura bajo agi-  
tación continua. Subsiguientemente se concentra la solución ob-  
10 tenida y por destilación en alto vacío se obtiene el 2-ciano-2-  
(2-cianoetil-5 (o 6)-cianometil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano. Punto  
de ebullición: 102°C/0, 1 mm Hg; rendimiento: 35 g (40%).

Análisis:

15 encontrado: C 72,9 H 6,9 N 19,8

teoría: C 73,2 H 7,0 N 19,7

Etapa 2: 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5-(o 6)-aminoetil-biciclo-  
[2, 2, 1]-heptano.

150 g (0,7 moles) de 2-ciano-2-(2-cianoetil)-5 (o 6)-cianometil-  
biciclo-[2, 2, 1]-heptano son hidrogenados como en el Ejemplo 1  
20 (etapa 2) en tetrahidrofurano en presencia de las correspondientes  
cantidades de catalizador, y en presencia de NH<sub>3</sub> líquido y de ácido  
acético glacial. Después de la reacción, el catalizador es separa-  
do por filtración y el filtrado es destilado, obteniéndose el 2-amino-  
metil-2-(3-aminopropil)- 5 (o 6) aminoetil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano  
25 con un punto de ebullición de 154-156°C/0, 1 mm Hg, con un rendi-

1. miento de 127 g (80%) como un líquido incoloro.

Análisis:

encontrado: C 69,1      H 11,6      N 18,3

teoría:      C 69,3      H 12,0      N 18,6

Etapa 3: 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(o 6)-isocianatoetil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano.

Conforme a la prescripción en el Ejemplo 1

(etapa 3), 140 g (0,62 moles) de 2-aminometil-2-(3-aminopropil)-5-(o 6) aminoetil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano en 1,5 litros de clorobenceno en ebullición son transformados primeramente con CO<sub>2</sub> en el derivado de ácido carbámico que entonces es fosgenado en frío y subsiguientemente a la temperatura de ebullición. De la solución clara de reacción se obtiene el 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(o 6)-isocianatoetil-biciclo-[2, 2, 1]-heptano por destilación a un punto de ebullición de 186-188°C/0,1 mmHg como un líquido de color amarillo claro, con un rendimiento de 170 g (90%). Viscosidad: 80 cp/20°C.

Análisis:

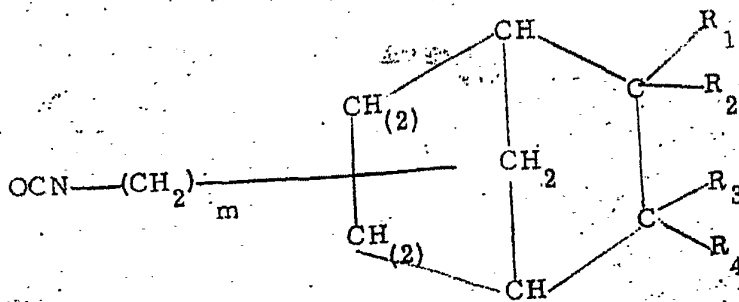
encontrado:      C 63,2      H 6,5      N 13,7      O 15,0

teoría:      C 63,4      H 6,9      N 13,8      O 15,8

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.

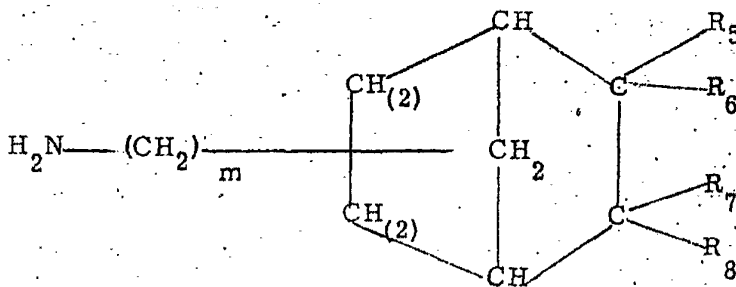
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar triisocianatos, de fórmula:



en la cual  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  representan radicales iguales y significan hidrógeno un grupo metilo o el radical  $-(CH_2)_n-NCO$  siendo  $n$  un número entero de 1 a 3 representando dos de los radicales  $R_1, R_2, R_3$  ó  $R_4$   $-(CH_2)_m$   $-(CH_2)_m$   $-NCO$  y  $m$  es uno de los números 1 y 2; caracterizado porque se fosgenan triaminas de fórmula

15.



20

en la que  $R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  representan radicales iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo metilo o el radical  $-(CH_2)_n-NH_2$ , siendo  $n$  un número entero de 1 a 3 y representando dos de los radicales  $R_5, R_6, R_7$  ó  $R_8$   $-(CH_2)_n$   $-NH_2$  y  $m$  es uno de los números 1 y 2.

25

2.- Procedimiento para preparar triiso-

1 cianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 49 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5 Madrid,

9 APR 1976  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MOREY  
A. P. Firmado L. Gade Fernández

