

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	455593		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 51 634.1	18.11.75	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS CON GRUPOS ISOCIANURATO.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
73 INVENTOR (ES)		
Gerhard Henes., Hans Jürgen Müller., Pramod Gupta., Joachim Zirner		
74 TITULAR (ES)		
75 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de poliisocianatos con grupos isocianurato, fisiológicamente compatibles, en disolventes orgánicos, a los poliisocianatos obtenibles según este procedimiento así como a su empleo como componentes de sintetización en la preparación de materiales sintéticos de poliuretano.

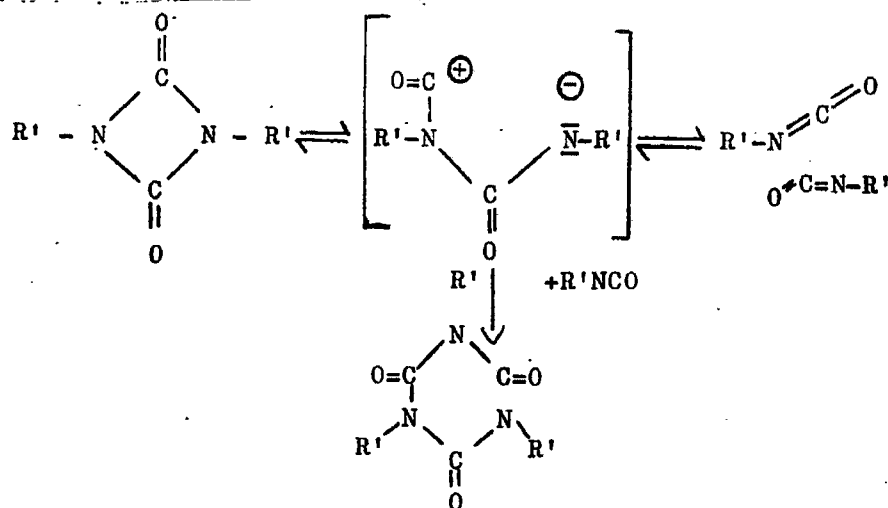
Ya se conocen, en gran número, procedimientos para la trimerización de poliisocianatos orgánicos (J.H. Sanders. K.C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology, páginas 94 y s. (1962)). Como catalizadores para la reacción de trimerización son adecuados, además de los compuestos fuertemente básicos, tales como las sales metálicas de ácidos orgánicos de efecto alcalino y las aminas terciarias, ante todo las fosfinas terciarias de la serie alifática y alifático-aromáticas mixtas.

En los casos donde la polimerización se continúa hasta terminar desarrollando una pluralidad de anillos isocianurato, se obtienen productos finales insolubles. En los casos donde la polimerización se termina prematuramente, por ejemplo, por desactivación del catalizador, se obtienen productos de polimerización, que tienen grupos NCO aún solubles, una estructura isocianurato y una funcionalidad más alta en comparación con los isocianatos de partida. Estos poliisocianatos solubles de mayor molecularidad con estructura isocianurato se emplean, debido a la polifuncionalidad y la reticulación más rápida ligado a ello con las resinas que contienen grupos hidroxilo, en la química de los poliuretanos, por

ejemplo, como reticuladores en el sector de las lacas y aglutinantes. De gran interés industrial es aquí que el que tales poliisocianatos aún posean un número suficiente de grupos NCO y, sin embargo, contengan una proporción lo más baja posible de diisocianatos monómeros, ya que extensas investigaciones toxicológicas y largos años de experiencia en la elaboración de estos productos han demostrado que para estos poliisocianatos un límite superior de un 0,7 % de contenidos en monómeros, referido al contenido en sólidos, garantiza una elaboración sin peligro alguno de las lacas preparadas de ellos, siempre que para la elaboración de las lacas se mantengan las medidas de protección usuales. El valor límite arriba mencionado de un 0,7 % ha sido recogido en la literatura, por ejemplo, en el folleto "PUR-Anstrichstoffe" del Hauptverbandes der deutschen gewerblichen Berufsgenossenschaft (1971) así como en "Polyurethane Report" del 11.12.70 de la Paintmakers Assoziation.

Según la patente alemana 1 201 992 se efectúa la obtención de tales poliisocianatos de alto peso molecular con estructura isocianurato y un contenido en monómeros de < 1,0 %, referido al contenido en sólidos, haciendo reaccionar 3,3'-diisocianato-4,4'-dimetil difenil-uretdiona con cantidades catalíticas de fosfinas terciarias, preferentemente alifáticas, a temperaturas inferiores a 100°C, en aquellos disolventes, en los cuales la uretdiona se disuelve poco, pero, sin embargo, sí se disuelve bien el producto de reacción. La transformación del anillo uretdiona en la estructura cianurato se efectúa aquí bajo disociación parcial del anillo uretdiona, representando esta reacción de disociación una reacción de equilibrio

reversible, dependiente de la temperatura, según el siguiente esquema:



5

Además, la patente inglesa 949 253 describe un procedimiento, según el cual la trimerización de toluilendiisocianato se efectúa a temperaturas entre 50° y $70^{\circ}C$ con catalizadores básicos, preferentemente con sales metálicas de ácidos orgánicos, en combinación con ésteres de ácido carbámico mono-N-sustituídos como co-catalizadores.

10

Los contenidos en NCO de los poliisocianatos obtenidos según este procedimiento con estructura isocianurato, se encuentran entre un 13 y un 15 %, los contenidos en monómeros en $< 1,25$ %, referido a los sólidos.

15

Si bien la catálisis de fosfina según la patente alemana 1 201 992 y el procedimiento de la patente inglesa 949 253 permiten el trabajar a temperaturas entre 50° y $70^{\circ}C$, con lo cual es posible la obtención de polímeros casi incoloros con un contenido en monómeros bajo, inferior a un 1,25 %, se presentan, sin embargo, las siguientes

tes desventajas:

- 5 1. Las fosfinas son, por lo general, unos compuestos muy sensibles, ante todo las fosfinas alifáticas, que ya al hacer contacto con el aire se pueden autoinflamar; además, las fosfinas tienen un olor extraordinariamente desagradable, intoxicante, y son muy venenosas. Por lo tanto, los catalizadores de fosfina representan desde el punto de vista de la seguridad industrial y fisiológica unos compuestos muy sensibles y a manipular con mucho esmero,
- 10 2. El procedimiento de polimerización con catalizadores de fosfina dura, según el procedimiento reivindicado, entre 9 y 11 días, lo que desde el punto de vista de rendimiento volumen-tiempo resulta antieconómico.
- 15 3. La especificación exigida de un 0,7 % de tolulendiisocianato libre sólo se puede lograr empleando determinados disolventes, por ejemplo, acetato de butilo; en acetato de etilo, por el contrario, ésta, por ejemplo, no se logra, siendo aquí necesario reducir ulteriormente el contenido en monómeros mediante adición de monoalcoholes, tal y como se describe en la publicación alemana DOS 2 414 413.
- 20 4. Al emplear 2,4-tolulendiisocianato o mezclas, que como componente principal contienen 2,4-tolulendiisocianato, se forman con catalizadores de fosfina a temperaturas inferiores a 100°C grandes cantidades de productos de reacción sólidos, que, en parte, se componen de 3,3'-diisocianato-4,4'-dimetil-difenil-uretdiona, en
25 parte, de compuesto de adición de isocianatos de isocianurato con tolulendiisocianato en exceso y, como pulpa de cristal espesa,

casi no agitable, dificultan mucho la manipulación industrial de los preparados de reacción y la transmisión de calor.

- 5 5. Con los poliisocianatos aromáticos, en los cuales la capacidad de reacción de ambos grupos isocianato es igual, se forman en el tratamiento con fosfinas terciarias como catalizadores con o sin disolvente unos polímeros de alto peso molecular con estructura de uretdiona, que, debido a su mala solubilidad, son inadecuados para la ulterior elaboración como laca de reacción o componente para aglutinantes.
- 10 6. Según la patente inglesa 949 253 para la obtención de poliisocianatos pobres en monómeros con estructura isocianurato a partir de toluilendisocianato se emplea simultáneamente, junto con el catalizador básico, un éster de ácido carbámico mono-N-sustituído como co-catalizador; además, el contenido en NCO del polímero se ha
- 15 de reducir a un 15 % hasta 13 % para poder garantizar un contenido en monómeros de un 1,0 %, referido a los sólidos.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que, independientemente del disolvente y sin ésteres de ácido carbámico como co-catalizadores, se pueden obtener poliisocianatos solubles, con

20 teniendo grupos NCO, con estructura isocianurato, en un tiempo relativamente corto con un contenido en monómeros de $\leq 0,70$ %, referido a los sólidos, si en lugar de los catalizadores arriba mencionados se emplean bases de Mannich. Con este modo de trabajo se desarrolla la trimerización en todas las fases sin que se presenten

25 productos de reacción sólidos (por ejemplo, uretdiona), y al mismo tiempo se logra una mejora del rendimiento volumen-tiempo en un fac-

tor de 3,5 a 4,0 con temperaturas de $\leq 60^{\circ}\text{C}$. Además, según el procedimiento de la presente invención, se puede reducir el contenido en monómeros, independientemente del disolvente, a un $\leq 0,70\%$, referido a los sólidos.

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que llevan grupos isocianurato con un contenido en diisocianato monómero, referido a los sólidos, de como máximo un 0,7 % en peso mediante la trimerización parcial de los grupos isocianurato de los diisocianatos orgánicos en presencia de catalizadores aceleradores de la reacción de trimerización de los grupos isocianato y de disolventes e interrupción de la reacción de trimerización en el grado de trimerización en cada caso deseado mediante descomposición térmica del catalizador empleado o mediante desactivación del catalizador empleado mediante adición de un tóxico para los catalizadores, caracterizado porque

- 10
- 15
- a) como catalizadores se emplean bases de Mannich y
 - b) la reacción de trimerización se efectúa en presencia de disolventes inertes por debajo de 60°C .

20 Objeto de la invención son, por lo tanto, también los poliisocianatos obtenidos según la presente invención.

Objeto de la presente invención es, finalmente, también el empleo de los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, obtenibles según este procedimiento, en combinación con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, en la preparación de materiales sintéticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

25 Como productos de partida para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los diisocianatos alifáticos,

cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos, por ejemplo, con un peso molecular entre 140 y 250. Ejemplos de diisocianato adecuados son tetra-, penta- y hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, los xililendiisocianatos isó-
5 meros, arilendiisocianatos y sus productos de alquilación, tales como los fenilendiisocianatos, naftilendiisocianatos, difenilmetan-
diisocianatos, toluilendiisocianatos.

Se pueden emplear asimismo isocianatos monofuncionales, tales como, por ejemplo, fenilisocianato, p-clorofenilisocianato,
10 al igual que los isocianatos trifuncionales, tales como trifenil-
metantrisisocianatos, ésteres del ácido tris-(4-isocianatofenil)-
ortofosfórico. La proporción de estos mono- o bien trisisocianatos
no ascenderá, sin embargo, por lo general a más de, en cada caso,
un 20 % de los diisocianatos empleados en el procedimiento de la
15 presente invención, referido al contenido de isocianato.

Los isocianatos mencionados como ejemplo se pueden emplear por sí solos o en mezcla entre sí. Diisocianatos a emplear
preferentemente en el procedimiento de la presente invención son
2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, las mezclas ar-
20 bitrarias de estos isómeros, hexametilendiisocianato, 1-isocianato-
3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, o bien las mezclas de
los diisocianatos aromáticos mencionados en último lugar y diiso-
cianatos alifáticos, por ejemplo, en una proporción de mezcla
(en peso) de 1 : 3 a 3 : 1. Con preferencia se emplea en el proce-
25 dimiento de la presente invención el 2,4-diisocianatotolueno.

Asimismo son adecuados el difenilmetan-4,4-diisocianato, así como los poliisocianatos que se obtienen por fosgenación de pro-

ductos de condensación de anilina-formaldehído o bien las mezclas de los toluilendisocianatos antes mencionados con los poliisocianatos de la serie difenilmetano mencionados en último lugar.

5 Además, también se pueden emplear o bien utilizar simultáneamente como producto de partida en el procedimiento de la presente invención los productos de reacción de cantidades en exceso de diisocianatos de la clase arriba mencionada como ejemplo con compuestos con uno o varios grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato.

10 Como disolventes para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los disolvente o bien mezclas de disolventes orgánicos arbitrarios, que no presenten grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato y sean disolventes para los isocianatos de partida como también para los productos del procedimiento y cuyo punto de ebullición se encuentre en el amplio margen
15 desde unos 50°C/760 mm Hg hasta 250°C/10 mm Hg. Según el margen de aplicación de los productos del procedimiento de la presente invención se pueden emplear disolventes de punto de ebullición bajo hasta medio o también de punto de ebullición alto. Con preferencia
20 se pueden emplear los ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilglicol o ésteres de ácido ftálico, tales como, por ejemplo, ftalato dibutílico, ftalato butilbencílico o ésteres del ácido fosfórico, por ejemplo, fosfato tricresílico o también ésteres del ácido alquilsulfónico del fenol y del cresol,
25 además, cetonas, tales como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona y metoxihexanona, así como algunos

hidrocarburos clorados, tales como, por ejemplo, cloroformo y clorobenceno.

5 Con agentes de mezcla, tales como, por ejemplo, tolueno, xileno y aromatos superiores, está dada sólo una disolubilidad limitada. Aditivos superiores de tales disolventes pueden conducir a enturbiamientos y precipitados en los productos de reacción.

10 El disolvente empleado para la realización del procedimiento de la presente invención o bien la cantidad de disolvente empleada no necesita ser idéntica a los disolventes o bien a la cantidad de disolventes, que se presentan en los productos del procedimiento de la presente invención en su empleo según la presente invención. Así se puede, después de terminar el procedimiento de la presente invención, retirar naturalmente en su totalidad o parcialmente, en forma destilativa, el
15 disolvente o bien la mezcla de disolventes empleada y sustituirlos total o parcialmente por otros disolventes.

20 El procedimiento de la presente invención se efectúa en presencia de bases de Mannich. Las bases de Mannich a emplear son preferentemente aquéllas de clase en sí conocida a base de fenoles que se obtienen en forma en sí conocida por reacción según Mannich (R. Schröter: Houben-Weyl, Meth.d.org.Chemie 11,1 S.756 ff (1957) con fenoles y con aldehidos (dentro del margen de la presente invención se deberán entender bajo bases de Mannich también aquellos
25 productos de condensación, para cuya obtención se emplean otros aldehidos distintos al formaldehido, tal como especialmente benzaldehido), preferentemente formaldehido y aminas secundarias, prefe-

5 rentemente dimetilamina, donde mediante selección adecuada de las proporciones molares de los productos de partida se obtienen bases de Mannich mono- o polinucleares conteniendo como mínimo un grupo dialquilamino-bencilo en la molécula además de grupos hidroxilo fenólicamente enlazados. Para la obtención de las bases de Mannich preferentes según la presente invención se emplean por mol de fenol por lo general 1 a 3 moles de aldehído y uno a tres moles de amina secundaria.

10 Fenoles adecuados para la obtención de las bases de Mannich a emplear preferentemente según la presente invención son los fenoles mono- o polivalentes conteniendo como mínimo un enlace CH condensable con respecto al formaldehído en la posición o y/o p con respecto a los grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos son los fenoles, tales como, por ejemplo, cresoles, xilenoles, dihidroxi-bencenos, nonilfenoles, nonilcresoles, terc.butilfenoles, isodecilfenoles, etilfenoles, etc.

15 Los fenoles empleados pueden estar también sustituidos por sustituyentes, tales como cloro o bromo. En lugar de estos fenoles mononucleares se pueden emplear también fenoles polinucleares tales como 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, tetracloro- y tetrabromo-4,4'-dihidroxi-difenilmetano, tetracloro- y tetrabromo-4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilo ó 2,4-dihidroxi-difenilmetano. Como aldehído se emplea preferentemente formaldehído en forma de una solución acuosa de formalina o como paraformaldehído o 20 trioxano. Las bases de Mannich que se obtienen con otros aldehídos, tales como, por ejemplo, butilaldehído o benzaldehído son asimismo adecuadas para el procedimiento de la presente invención. Amina 25 secundaria preferente es la dimetilamina. Otras aminas alifáticas

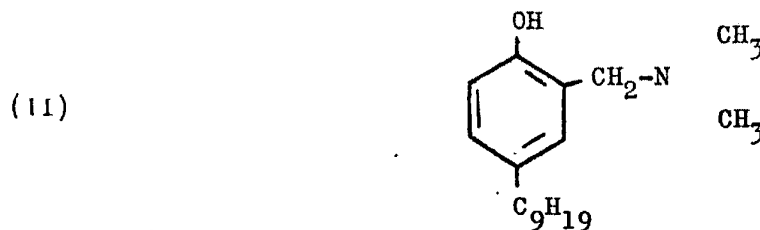
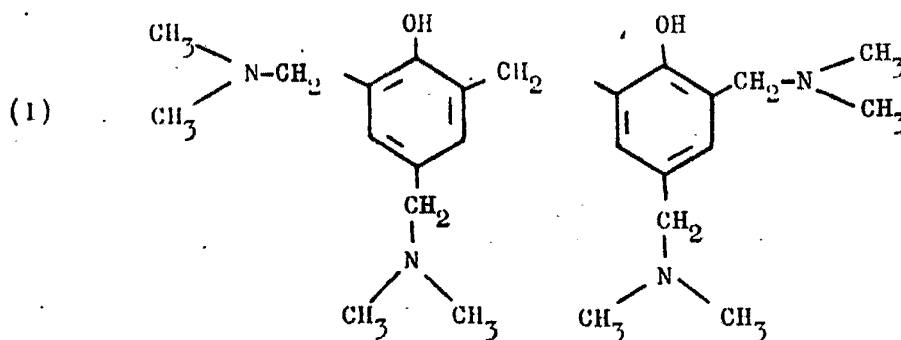
secundarias con restos C_1-C_{18} -alquilo, tales como, por ejemplo, N-metilbutilamina, aminas secundarias cicloalifáticas de fórmula $HN(R_1)R_2$ ($R_1=C_1-C_4$ -alquilo, $R_2=C_5-C_7$ -cicloalquilo) tales como, por ejemplo, N-metilciclohexilamina o también aminas secundarias heterocíclicas, tales como, por ejemplo, piperidina, pirrolidina, o morfolina, resultan también adecuadas para la obtención de las bases de Mannich a utilizar según la presente invención.

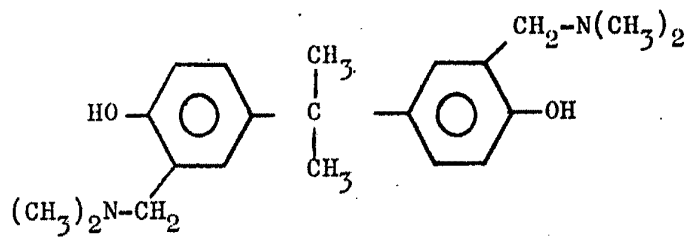
5

Son asimismo adecuadas, si bien menos preferentes para el procedimiento de la presente invención, las bases de Mannich a base de otros compuestos C-H-ácidos, por ejemplo, a base de indol.

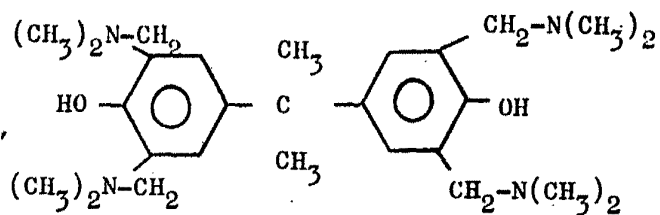
10

Ejemplos típicos de bases de Mannich adecuadas para el procedimiento de la presente invención son



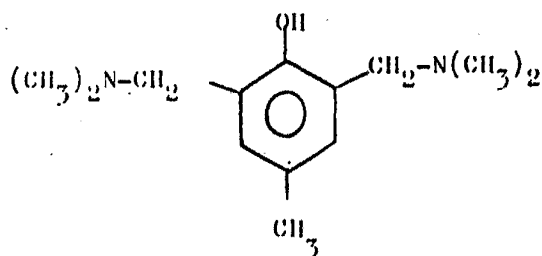


(III) de bisfenol A, dimetilamina y formaldehido 1), 2)

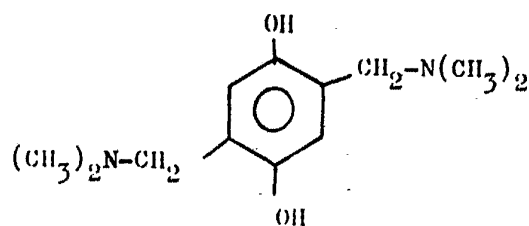


(IV) de bisfenol A, dimetilamina y formaldehido 1), 2)

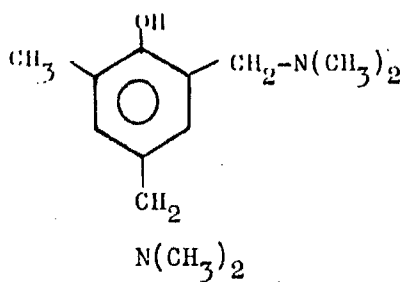
5



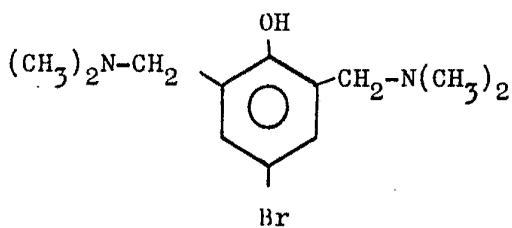
(V) de p-cresol, dimetilamina y formaldehido 1), 2)



(VI) de p-hidroquinona, dimetilamina y formaldehido 1), 2)

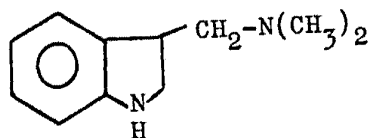


(VII) de o-cresol, dimetilamina y formaldehido 1), 2)



(VIII) de p-bromofenol, dimetilamina y formaldehido 1), 2)

5



(IX) de indol, dimetilamina y formaldehido 3)

- 1) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie XI, 1, pág. 756 (1957)
- 2) J. Décombe. C.r. 196, pág. 866 y s. (1933)
C.r. 197, pág. 258 y s. (1933)
- 3) H.R. Snyder; C.W. Smith u. J.M. Stewart, Am. Soc. 66, pág. 220 y s. (1944)

5

Venenos adecuados para los catalizadores para parar la reacción según la presente invención son, especialmente, los agentes de alquilación y de acilación, tales como, por ejemplo, sulfato dimetílico, toluenosulfonato de metilo, cloruro benzóico o cloruro acetílico, es decir, compuestos arbitrarios que son adecuados para cuaternizar o neutralizar las bases de Mannich empleadas como catalizadores.

10

La eficacia de los catalizadores de la presente invención es diferente y además dependiente de la temperatura. A temperaturas de $\geq 60^{\circ}\text{C}$ se observa una destrucción lenta de las bases de Mannich, dependiente de la temperatura, por lo que a partir de 60°C disminuye lentamente la eficacia del catalizador y finalmente queda totalmente suprimida, y por lo cual se para la polimerización.

15

Al emplear los catalizadores esenciales para la invención se puede lograr asimismo una parada de la reacción si el preparado de reacción se calienta brevemente mediante calor aplicado desde el exterior a una temperatura de $> 60^{\circ}\text{C}$.

20

Mediante esta posibilidad de la parada es adecuado el procedimiento de la presente invención también para la trimerización continua de poliisocianatos orgánicos. Para la obtención de isocia-

25

nato-isocianuratos solubles se presenta el isocianato o bien mezcla de isocianato a trimerizar en los disolventes orgánicos correspondientes en una proporción en peso de 1 : 4 hasta 4 : 1, preferente-
mente 1 : 2 hasta 2 : 1, especialmente en una proporción en peso
5 de 0,8 : 1,2 hasta 1,2 : 0,8. La trimerización se efectúa a una temperatura entre 20° y 80°C, preferentemente entre 20° y 60°C.

La cantidad de catalizador depende de la clase del catalizador, por lo general se agregará la base de Mannich o bien la
mezcla de bases de Mannich en una concentración de 50 a 50.000 ppm,
10 preferentemente de 200 a 2.500 ppm, referido al poliisocianato de partida. Después de agregar la cantidad de catalizador aumenta la reacción exotérmica manteniéndose la mezcla de reacción durante todo el período de trimerización entre 20 y 60°C, preferentemente entre 30° y 50°C. Después de agitar durante unas 40 horas ha caído
15 el contenido en NCO del preparado de reacción, por ejemplo, en una proporción en peso entre isocianato/disolvente de 1:1 y al emplear 2,4-diisocianatotolueno como diisocianato de partida, a un 8,1 ± 0,2 %, ascendiendo el contenido en monómeros a < 0,70 %, referido a los sólidos, y encontrándose las viscosidades, en dependencia
20 del disolvente, entre $\eta_{70^{\circ}\text{C}} = 500$ cp y 400.000 cp, preferentemente entre 500 cp y 2.500 cp.

Para terminar la reacción y para estabilizar el contenido en NCO y la viscosidad se para el preparado preferentemente por
adición de los inhibidores mencionados como ejemplo y después se
25 sigue agitando aún durante una hora a 60°C. La cantidad en peso del inhibidor aquí empleado corresponde en primer aproximación a 1 has-

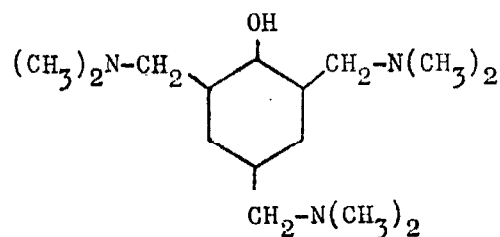
ta 3 veces la cantidad en peso del catalizador empleado y se puede determinar en forma segura mediante un simple ensayo previo. Por lo general se parará la reacción según la presente invención en una trimerización de un 50 a 80, preferentemente un 60 a 70 % de los grupos isocianato presentes en el isocianato de partida.

Los productos del procedimiento no precisan de ningún ulterior procedimiento de purificación extractivo o destilativo. Se emplean como facilitadores de la adhesión, como endurecedores para resina y para lacas de poliéter y poliéster, así como para la obtención de agentes de recubrimiento.

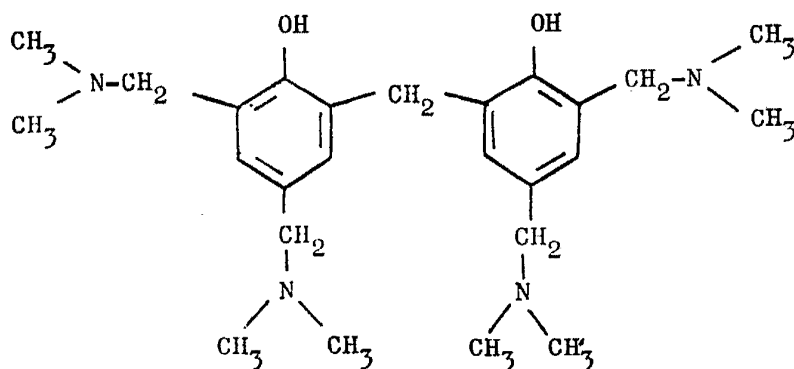
Ejemplo 1

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

188 partes en peso de fenol se mezclan con 720 partes en peso de una solución acuosa al 25 % de dimetilamina, a continuación se agregan en el transcurso de 30 minutos 425 partes en peso de solución de formalina al 40 %. Se calienta durante una hora a unos 30°C y después en el transcurso de otras 2 horas a 80°C. Después de 2 horas a 80°C se separa mediante adición de sal común la fase orgánica de la fase acuosa y la fase orgánica se concentra por evaporación a 80° hasta 90°C/10-20 Torr. Se obtienen aproximadamente 390 partes en peso de un producto de condensación, que con un contenido en nitrógeno de un 13,5 % presenta una viscosidad de unos 500 cp a 25°C. La base de Mannich representa en esencia una mezcla de compuestos homólogos. La mezcla contiene aproximadamente un 55 % de la base de Mannich de fórmula



y aproximadamente un 20 % de la base de Mannich de fórmula



Ejemplo 2

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

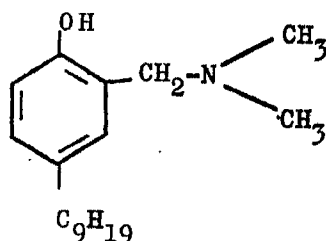
220 partes en peso de p-isononilfenol y 45 partes en peso de dimetilamina en forma de una solución acuosa al 25 %, se presentan a unos 25°C y a ésto se agregan en el transcurso de 30 minutos 30 partes en peso de formaldehido en forma de una solución acuosa al 40 %. Después de un período de reacción de 1 hora a 30°C se aumenta la temperatura en el transcurso de 2 horas a 80°C y se deja así durante otras 2 horas. Mediante adición de sal común se separa entonces la fase orgánica de la fase acuosa y la primera se concen-

10

tra por evaporación a 70°C/12 Torr. Después de concentrar se separan los componentes inorgánicos en caso dado presentes por filtración. Se obtienen 264 partes en peso de base de Mannich con una viscosidad de 218 cp a 25°C.

5 La base de Mannich se caracteriza esencialmente por la fórmula

(II)



Ejemplo 3

10 800 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato se disuelven en 800 partes en peso de acetato de butilo anhidro. A temperatura ambiente se gotean en la mezcla de reacción, bajo agitación, 1,4 g del catalizador descrito en el ejemplo 1. La trimerización se inicia inmediatamente bajo calentamiento del preparado de reacción; la temperatura de reacción se ajusta por enfriamiento a 15 45°C. Después de agitar durante 28 horas a 25°C ha bajado el contenido en NCO a un 8,01 %; a continuación se para la solución viscosa con 3,5 cc de toluenosulfonato de metilo, después se sigue agitando el producto de reacción durante 1 hora a 60°C. Las especificaciones finales de la solución son: contenido en NCO: 8,0 %, 20 tolulendiisocianato libre: 0,14 %; viscosidad μ 20°C: 2690 cp.

Ejemplo 4

800 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato se disuelven en 800 partes en peso de acetato de etilo anhídrido. A temperatura ambiente se gotean en la mezcla de reacción, bajo agitación, 1,5 g del catalizador descrito en el ejemplo 1. La trimerización se inicia inmediatamente bajo calentamiento del preparado de reacción. Después de agitar durante 28 horas a 45°C ha bajado el contenido en NCO a un 8,08 %; finalmente se para con 4 cc de toluenosulfonato de metilo, y se sigue agitando durante 1 hora a 60°C. Las especificaciones de la solución son: contenido en NCO: 8,1 %; tolulendiisocianato libre: 0,22 %; viscosidad μ 20°C: 712 cp.

Ejemplo 5

800 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato se disuelven en 800 partes en peso de etilglicolacetato, a continuación se activa con 1,4 g del catalizador descrito en el ejemplo 1. Después de agitar durante 37 horas se ha reducido en contenido en NCO de la mezcla de reacción a un 8,0 %, después se para con 3,5 cc de toluenosulfonato de metilo y se sigue agitando durante 1 hora a 60°C. Los valores de la especificación de la solución son: contenido en NCO: 8,11 %, tolulendiisocianato libre: 0,32 %; viscosidad μ 20°C: 10.950 cp.

Ejemplo 6

800 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato se disuelven en 800 partes en peso de una mezcla de xileno y etilglicolacetato en una proporción en peso de 1:1. El preparado de reacción se activa bajo agitación con 1,4 g del catalizador descrito en el ejemplo 1. Después de 63 horas de agitación a temperatura ambiente ha bajado el contenido en NCO a un 8,09 %, a continuación se para

con 3,5 cc de o/p-toluenosulfonato de metilo y se sigue agitando durante 1 hora a 60°C. Las especificaciones del producto de reacción (solución) son: contenido en NCO: 8,05 %; tolulendiisocianato libre : 0,26 %; viscosidad μ 20°C: 80.500 cp.

5 Ejemplo 7

800 partes en peso de 2,4-tolulendiisocianato se disuelven en 800 partes en peso de ftalato dibutílico. A 50°C se gotean bajo agitación en la mezcla de reacción 2,0 g del catalizador descrito en el ejemplo 1. Después de agitar durante 15 horas a 50°C ha bajado el contenido en NCO a un 8,81 %. La solución altamente viscosa se para entonces con 5 cc de toluenosulfonato de metilo, después se agita el producto de reacción aún durante 1 hora a 60°C. Los valores de la especificación para la solución ascienden: contenido en NCO: 8,85 %; TDI libre: 0,06 %; viscosidad μ 20°C: aprox. 400.000 cp.

15 Ejemplo 8

Una solución de 800 g de 2,4-tolulendiisocianato en 800 g de difeniloctilftalato se mezclan con 1,2 g de la base de Mannich I descrita en el ejemplo 1 y a 45°C se trimeriza bajo agitación. Después de 34 horas ha bajado el contenido en NCO a un 6,47 %, el contenido en TDI libre a un 0,15 %. Después se para con 3,2 g de toluenosulfonato de metilo, se sigue agitando durante 1 hora a 60°C y se miden los valores finales para la solución: contenido en NCO: 6,47 %; TDI libre: 0,14 %; viscosidad μ 20°C: 12.450 cp.

20 Ejemplo 9

25 A una solución de 800 g de tolulendiisocianato (80 % de 2,4-, 20 % de 2,6-isómero) en 800 g de acetato de butilo se gotean

a temperatura ambiente 2,0 g de la base de Mannich I descrita en el ejemplo 1. La trimerización se efectúa a 45°C bajo agitación. Después de 39 horas ha bajado el contenido en diisocianato monómero a un 0,30 %, el contenido en NCO a un 7,80 %; se para la reacción mediante adición de 5,0 g de toluenosulfonato de metilo y se sigue agitando durante 1 hora a 60°C. Los valores finales (solución) ascienden después de esto: contenido en NCO: 7,91 %; TDI libre: 0,33 %; viscosidad η 20°C: 6.150 cp.

Ejemplo 10

10 Una solución de 800 g de 2,4-toluilendiisocianato en 800 g de acetato de butilo se mezclan bajo agitación con 1,4 g de una solución al 50 % de la base de Mannich III en acetato de butilo y se trimeriza a 45°C. Después de 25 horas ha bajado el contenido en monómeros del preparado a un 0,29 %, el contenido en NCO asciende a 8,05 %. Después de parar la reacción con 1,8 g de toluenosulfonato de metilo se sigue agitando durante 1 hora a 60°C. Los valores finales (solución) ascienden entonces: contenido en NCO: 8,0 %, TDI libre: 0,29 %; viscosidad η 20°C: 2.590 cp.

Ejemplo 11

20 A una solución de 800 g de 2,4-toluilendiisocianato en 800 g de acetato de butilo se agregan a temperatura ambiente 2,8 g de base de Mannich IV, después se trimeriza el preparado bajo agitación a 45°C. Después de 66 horas ha bajado el contenido en monómeros a un 0,20 %, el contenido en NCO a un 8,10 %. Después de parar la reacción con 3,6 g de toluenosulfonato de metilo se sigue agitando durante 1 hora a 60°C ascendiendo entonces los valores finales (solución): contenido en NCO: 8,10 %, TDI libre: 0,20 % viscosidad η 20°C: 1.992 cp.

Ejemplo 12

Una solución de 800 g de 2,4-toluidiisocianato en 800 g de acetato de etilo se mezclan con 1,4 g de una base de Mannich III al 50 % en acetato de etilo y se trimeriza a 45°C. Después de 72 horas ha bajado el contenido en monómeros a un 0,12 %, el contenido en NCO a un 8,12 %. Después de parar el preparado con 3,5 g de toluensulfonato de metilo y seguir agitando durante 1 hora a 60°C ascienden los valores finales (solución): contenido en NCO: 8,12 %, TDI libre: 0,12 %; viscosidad a 20°C: 560 cp.

Ejemplo 13

a) Obtención de una mezcla de isocianato adecuada como producto de partida

A una solución de 764,4 g de toluidiisocianato (65 % de 2,4- y 35 % de 2,6-isómero) en 300 g de acetato de butilo se gotea a 50°C bajo agitación el componente polioliol, por ejemplo, una mezcla de 96 g de TMP (trimetilolpropano) y 40 g de butandiol-1,3. La reacción se termina agitando ulteriormente durante 5 horas a 50 hasta 60°C y el preparado se diluye con 600 g de acetato de butilo. El contenido en NCO de la mezcla de reacción asciende aproximadamente a un 13 %; el contenido en toluidiisocianato monómero a un 12,5 %.

b) Procedimiento según la presente invención.

En esta solución líquida se gotean a temperatura ambiente 0,6 g de la base de Mannich I descrita en el ejemplo 1 y el preparado se agita a 45°C, apreciándose el progreso de la reacción por el aumento de la viscosidad en la solución. Después de 48 horas ha bajado el contenido en monómeros volátiles a un 0,29 %, el contenido en NCO a un 7,7 %. Mediante adición de 18 cc de cloruro benzoílico

se interrumpe la reacción y la solución se estabiliza. Después de esto ascienden los valores finales: contenido en NCO: 7,7 %, TDI libre: 0,29 % (referido a los sólidos) viscosidad μ 20°C: 1.150 cp.

- 5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos con grupos isocianurato y con un contenido en diisocianato monómero, referido a los sólidos de como máximo un 0,7% en peso, caracterizado porque comprende trimerizar parcialmente los grupos isocianato de los diisocianatos orgánicos en presencia de catalizadores aceleradores de la reacción de trimerización de los grupos isocianato y de disolventes, e interrumpir la reacción de trimerización en el grado de trimerización deseado en cada caso por descomposición térmica del catalizador empleado o por desactivación del catalizador empleado mediante adición de un veneno para los catalizadores, y porque a) como catalizadores se emplean bases de Mannich y b) la reacción de trimerización se efectúa en presencia de disolventes inertes por debajo de 60°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diisocianato orgánico se emplea 2,4-diisocianato-tolueno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como producto de partida se emplea un producto de reacción de cantidades en exceso de diisocianatos con compuestos con uno o varios grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato.

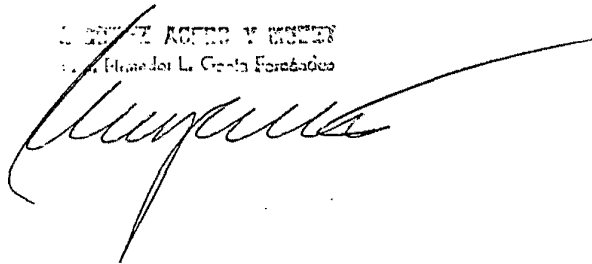
4.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos con grupos isocianurato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 17 de Mayo 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

AL SEÑOR AGENTE Y CAJERO
Sr. D. Manuel L. Costa Fernández

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of the recipient.