

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A I
		21	458388		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			- 3 MAR 1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 19 548.2	4.5.76	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS LLEVANDO GRUPOS BIURET.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Edgar Möhring, Kuno Wagner, Hans Peter Müller.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de poliisocianatos llevando grupos biuret por reacción de diisocianatos orgánicos con compuestos, que reaccionan con grupos isocianato bajo formación de biuret, a los poliisocianatos así obtenibles, así como a su empleo en la preparación de materiales sintéticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Ya se conoce, por ejemplo, la obtención de poliisocianatos llevando grupos biuret a partir de diisocianatos y agua (patente alemana 1 101 394), sulfuro de hidrógeno (patente alemana 1 165 580), ácido fórmico (patente alemana 1 174 760) o alcoholes terciarios (patente alemana 1 543 178). Aquí se forman de una parte de los grupos isocianato de los diisocianatos empleados primeramente grupos amino, que siguen reaccionando con el diisocianato en exceso a través de los correspondientes úrea-diisocianatos a los poliisocianatos que llevan grupos biuret. Estos procedimientos del actual estado de la técnica presentan una serie de desventajas. Así existe en la reacción heterogénea de diisocianatos con agua el peligro de la formación de poliúreas insolubles, que sólo se pueden separar muy difícilmente. Además, en los mencionados procedimientos del estado de la técnica siempre se forman productos secundarios gaseosos, tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfóxido de carbono u olefinas. De especial desventaja es, finalmente, la circunstancia de que

en estos procedimientos del estado de la técnica primeramente se ha de destruir una parte de los grupos isocianato del diisocianato empleado como producto de partida bajo formación de amina. Por lo tanto, no han faltado tampoco ensayos para
5 obtener los poliisocianatos, que llevan grupos biuret, por reacción directa de poliaminas con poliisocianatos sin la disociación de productos secundarios volátiles y sin la destrucción de los grupos isocianato bajo formación de amina. Debido a la alta reactividad de los grupos amino con los grupos iso-
10 cianato, encontraron estos ensayos, sin embargo, considerables dificultades prácticas, ya que la formación de poliúreas insolubles y productos reticulados es muy alta. De cierto éxito fueron, por lo tanto, sólo los procedimientos, que se servían de productos de partida muy especiales. Así, según la publi-
15 cación alemana DAS 1 215 365 se habían de emplear como componentes diamina diaminopoliéteres de alto peso molecular para eliminar la formación de los mencionados productos secundarios de difícil solubilidad. Es comprensible que la vía a través de los diaminopoliéteres a preparar previamente según
20 un procedimiento costoso no fuese una solución técnica totalmente satisfactoria del problema. El procedimiento de la publicación alemana DOS 1 963 190 está, a su vez, limitado al empleo de diaminas aromáticas diprimarias con una reactividad reducida por efectos estéricos o electrónicos.

25 Tampoco el procedimiento de la publicación alemana

DOS 2 261 065 facilita una vía industrialmente aceptable para la obtención de poliisocianatos que lleven grupos biuret por reacción directa de poliisocianatos orgánicos con poliaminas alifáticas y/o cicloalifáticas sencillas.

5 Así, según el ejemplo 13 de esta publicación, en la preparación de los poliisocianatos, que llevan grupos biuret, a base de hexametilendiisocianato y hexametildiamina se precisa para completar la reacción un calentamiento ulterior de la mezcla de reacción durante 12 horas a 180°C. Este largo
10 calentamiento ulterior a alta temperatura no sólo es antieconómico, sino que conduce, especialmente bajo condiciones de producción industriales, a un coloreamiento del producto de reacción, por lo que a su empleo en lacas sólidas a la luz le están impuestos estrechos límites.

15 Si bien los poliisocianatos con estructura biuret a base de hexametilendiisocianato han alcanzado importancia industrial para la obtención de lacas sólidas a la luz y extremadamente estables a los agentes atmosféricos con máximo mantenimiento del brillo, tales poliisocianatos se fabrican
20 y comercian con una proporción lo más reducida posible de diisocianato monómero. Considerables investigaciones toxicológicas y largos años de experiencia en la elaboración de estos productos han demostrado que el límite superior a mantener para estos poliisocianatos asciende a un 0,7 % de contenido en
25 monómeros (=hexametilendiisocianato), referido al contenido en

sólidos, ya que sólo su mantenimiento garantiza una elaboración sin peligro alguno de las lacas preparadas de ellos, siempre que, además, se mantengan las medidas de protección usuales para la elaboración de lacas. El valor límite antes
5 mencionado de un 0,7 % ha sido recogido en la literatura, por ejemplo, en la hoja "PUR-Anstrichstoffe" de la asociación principal de la Berufsgenossenschaft alemana, así como en "Polyurethane Report" de la Paintmakers Association.

Numerosos nuevos estudios han demostrado que en
10 las mezclas de poliisocianato polimolecular antes mencionadas, con estructura biuret, al almacenar durante largo tiempo, especialmente sin controlar, por ejemplo, en los transportes en barco hacia países del sur, etc., por catálisis de la pared en envases de vidrio o de metal, debido a efectos
15 catalíticos aún desconocidos e impurezas analíticamente aún no recogidas con exactitud, en dependencia de la temperatura, por ejemplo, entre 20 y 50°C, este valor límite antes mencionado de 0,7 % en hexametilendiisocianato monómero es sobrepasado y el contenido en monómero fácilmente puede subir a un
20 1 %.

Siendo, por lo tanto, técnicamente posible el mantenimiento del valor límite de los monómeros en un 0,7 % en la producción de los mencionados poliisocianatos y habiéndose demostrado la elaboración sin peligro alguno de tales
25 productos ya durante más de un decenio, resulta el aumento de

la estabilidad y la reducción de la re-disociación de los monómeros bajo puntos de vista técnicos y ecológicos, de máxima importancia, así como una disminución simultánea de la viscosidad de los biuret poliisocianatos del estado de la técnica a base de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, que frecuentemente se encuentra en 10.000 cP - 120.000 cP a 20°C. Mediante tal reducción de la viscosidad se hace posible la obtención de lacas de poliuretano de uno y dos componentes libres de disolventes. En la patente US 3 903 127 ya se describe un procedimiento para la obtención de poliisocianatos de viscosidad especialmente baja, con estructura biuret, por ejemplo, a base de hexametilendiisocianato, pero también los poliisocianatos obtenibles según esta literatura presentan la desventaja de disociar hexametilendiisocianato monómero después de un largo almacenamiento.

Era, por lo tanto, cometido de la presente invención poner a disposición un procedimiento, que permita la obtención de poliisocianatos llevando grupos biuret bajo amplia eliminación de las desventajas mencionadas pertenecientes al procedimiento del estado de la técnica.

Sorprendentemente se ha descubierto que este cometido se puede solucionar mediante el empleo de agua y aminas primarias como "agente de biuretización". Bajo "agentes de biuretización" se entienden aquí las sustancias que reaccionan con isocianatos orgánicos bajo desarrollo de grupos

biuret.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliisocianatos llevando grupos biuret por reacción de cantidades en exceso de poliisocianatos orgánicos con compuestos, que reaccionan con grupos isocianato bajo formación de biuret, caracterizado porque los poliisocianatos orgánicos se hacen reaccionar con una mezcla de agua y como mínimo una mono- o poliamina alifática, cicloalifática o aralifática.

Mediante el procedimiento de la presente invención se logran las siguientes ventajas:

1. como el agua no representa el agente de biuretización exclusivamente empleado, se reduce la proporción de grupos isocianato, que primeramente se han de "destruir" bajo formación de amina en comparación con el empleo exclusivo de agua como agente de biuretización, según la patente alemana 1 101 394, al igual como la cantidad de producto secundario gaseoso disociable (dióxido de carbono);
2. se obtienen mezclas de poliisocianato con estructura biuret, que se caracterizan por un contenido especialmente alto de biuret poliisocianatos de las siguientes fórmulas I y II y, por lo tanto, por una viscosidad especialmente baja;
3. se obtienen productos de reacción de color claro, libres de cuerpos gelatinosos, que, especialmente contrario a los productos de procedimiento de la publicación alemana DOS 2 261 065, se pueden liberar sin la menor dificultad, por ejem

plo, por destilación en capa delgada, del diisocianato monómero en exceso;

4. los productos del procedimiento se caracterizan especialmente también por una estabilidad al almacenamiento mejorada, es decir, por una tendencia más reducida a la disociación de diisocianato de partida monómero.

En el procedimiento de la presente invención se emplean como agentes de biuretización, es decir, como sustancias que reaccionan con los isocianatos bajo formación de biuret, las mezclas de aminas y agua.

En los agentes de biuretización a emplear según la presente invención puede oscilar la proporción del componente amina y del agua dentro de unos márgenes muy amplios, no críticos. Por lo general se encuentra la proporción de equivalencia entre grupos primarios y agua en los agentes de biuretización a emplear según la presente invención entre 5 : 1 y 1 : 5. Al emplear monoaminas se encuentra la proporción de equivalencia preferentemente entre 2 : 1 y 1 : 2.

Al emplear las diaminas, a emplear con preferencia, se encuentra la proporción de equivalencia preferentemente entre 3 : 1 y 1 : 1, con especial preferencia en unos 2:1. Bajo una proporción de equivalencia 1:1 se ha de entender en esta relación la presencia de una molécula de agua por grupo amino primario de la amina.

El hecho de que las mezclas de aminas y agua en su

reactividad con respecto a los grupos isocianato se comporten totalmente diferente que las aminas puras o bien que el agua pura es extraordinariamente sorprendente. De hecho hubiese sido de esperar que la alta reactividad de las aminas con respecto a los grupos isocianato, que es el origen principal de las dificultades, que hasta ahora se observaban en la preparación de biuret poliisocianatos por reacción de diisocianatos con aminas libres, no se redujese por la presencia del agua. Por otra parte, hubiese sido de esperar que el agua, como es sabido considerablemente más lenta en la reacción, reaccionase considerablemente más lenta con los isocianatos, que la amina presente en la mezcla. De hecho, se comportan los agentes de biuretización de la presente invención, sin embargo, con respecto a su comportamiento con respecto a los grupos isocianato, como compuestos unitarios, es decir, los agentes de biuretización de la presente invención reaccionan con los isocianatos considerablemente más lentos que las aminas correspondientes, pero, sin embargo, considerablemente más rápidamente que el agua.

En la realización del procedimiento de la presente invención se hacen reaccionar los agentes de biuretización de la presente invención con un exceso de poliisocianato. Aquí se puede seleccionar fundamentalmente arbitrariamente alto el exceso de poliisocianato. Por lo general se seleccionan proporciones cuantitativas entre los reactantes, de ma-

nera que se presente una proporción molar (grupos amino primarios + agua) : grupos isocianato de 1:3 hasta 1:100, preferentemente 1:4 hasta 1:12. La reacción misma se efectúa generalmente a temperaturas entre 60 y 200°C, preferentemente entre 120 y 180°C. Los enturbiamientos que se presentan se puede eliminar mediante un breve calentamiento a 160 - 180°C. Terminada la adición se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción por regla general aún durante 1 - 6 horas a 130 - 160°C. El exceso en di- o poliisocianato monómero se puede retirar a continuación, por ejemplo, por evaporación en capa delgada. Otra forma de ejecución especial del procedimiento consiste en evaporar a una temperatura de 140 - 180°C la mezcla de amina-agua e introducirla en caso dado junto con un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) en el poliisocianato. De esta manera se logra una distribución extremadamente fina de la mezcla amina-agua en el poliisocianato.

Para el procedimiento de la presente invención se emplean aminas orgánicas, que llevan 1 - 2 grupos amino primarios alifática o cicloalifáticamente enlazados. Entre éstas se encuentran, por ejemplo, las monoaminas alifáticas o cicloalifáticas de fórmula $R-NH_2$, donde R significa un resto hidrocarburo alifático con 1 - 12 átomos de carbono o un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 7 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilamina, n-butilamina, n-dode-

cilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina o cicloheptilamina. Preferentemente se emplean, en el procedimiento de la presente invención, sin embargo, poliaminas, que lleven 2 grupos amino primarios alifática o cicloalifáticamente enlazados. Ejemplos de éstas son las diaminas de fórmula $R'(NH_2)_2$, donde R' significa un resto hidrocarburo alifático con 2 a 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 17 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 8 a 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, etilendiamina, 1,2- y 1,3-propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 2,2-dimetilpropandiamina-(1,3), 1,6-diaminohexano, 2,5-dimetilhexandiamina-(2,5), 2,2,4-trimetilhexandiamina-(1,6), 1,8-diaminooctano, 1,10-diaminodecano, 1,11-undecandiamina, 1,12-dodecandiamina, 1-metil-4-(amino-isopropil)-ciclohexilamina-1, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina-(1), 1,2-bis-(aminometil)-ciclobutano, p-xililendiamina, 1,4-bis-(2-aminoetil)-benceno, 1,2- y 1,4-diaminociclohexano, 1,2- y 1,4-, 1,5- y 1,8-diaminodecalina, 1-metil-4-aminoisopropil-ciclohexilamina-1, 4,4'-diamino-diciclohexilo, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 2,2'-(bis-4-amino-ciclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 1,2-bis-(4-aminociclohexil)-etano y 3,3',5,5'-tetrametil-bis-(4-aminociclohexil)-metano y -propano.

Otras poliaminas adecuadas para el procedimiento de la presente invención son las bis-(aminoalquil)-aminas, preferentemente con un total de 4 a 12 átomos de carbono,

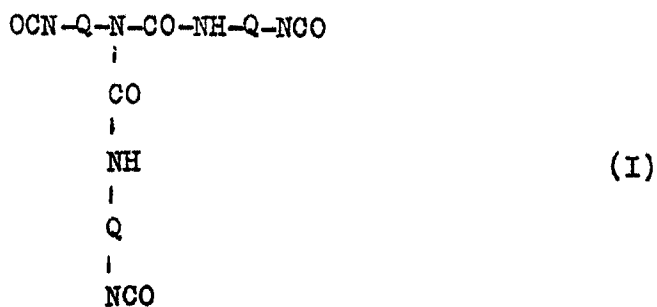
tales como, por ejemplo, bis-(2-aminoetil)-amina, bis-(3-aminopropil)-amina, bis-(4-aminobutil)-amina, bis-(6-amino-hexil)-amina, así como las mezclas de isómeros de la dipropilentriamina y dibutilentriamina.

5 Con especial preferencia se emplean tetrametilendiamina ó 1,2-bis-(aminometil)-ciclobutano y, en especial, hexametilendiamina.

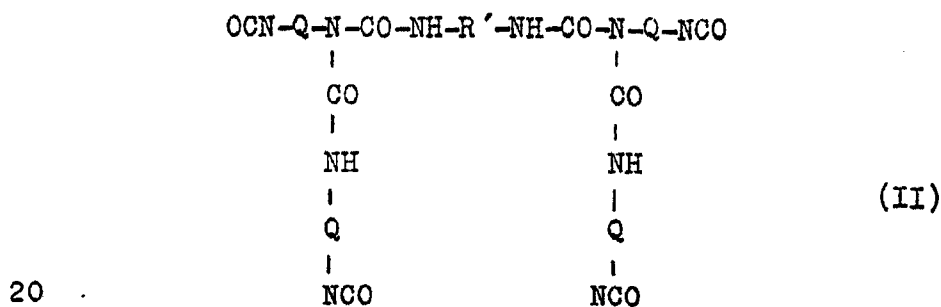
 Poliisocianatos adecuados para el procedimiento de la presente invención son, especialmente, los diisocianatos de fórmula $Q(NCO)_2$, donde Q significa un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aralifático, especialmente con 8 átomos de carbono, un resto hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15
10 átomos de carbono. Ejemplos de éstos son toluilen-2,4- y -2,6-diisocianato así como sus mezclas de isómeros, 4,4'-y -2,4'-difenilmetandiisocianato, xililendiisocianato. Especialmente adecuados son los diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos, tales como 1,4-diisocianatobutano,
15 1,6-diisocianatohexano, 2,4,4-trimetilhexan-1,6-diisocianato, 1,11-diisocianatoundecano, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato-1, 4,4'-ciclohexandiisocianato, 4,4'-díciclohexilmetan-diisocianato, ó 1,2-bis-(isocianatometil)-ciclobutano. Con especial preferencia se emplea hexametilen-
20 diisocianato.
25

En el procedimiento de la presente invención se obtienen productos de procedimiento de color especialmente claro, cuando el diisocianato de partida se somete a un tratamiento térmico previo de varias horas (unas 6 - 10 horas) a 120 - 195°C, preferentemente 160 - 180°C, y a continuación se destila.

Según el procedimiento de la presente invención, se obtienen por lo general poliisocianatos claros, incoloros hasta ligeramente amarillentos, de baja hasta media viscosidad, conteniendo grupos biuret, que al emplear las diaminas preferentes, ampliamente independiente del exceso de diisocianato seleccionado, se componen principalmente de compuestos de fórmula I



15 y de fórmula II



donde Q y R' tienen el significado arriba indicado.

En la reacción de productos de partida de constitución análoga, tal como, por ejemplo, de hexametilendiamina/agua con hexametilendiisocianato ($Q = R' = -(CH_2)_6-$) se forman, en el procedimiento de la presente invención, por reacciones de re-biuretización mezclas de biuret poliisocianato con una proporción especialmente alta de monobiuretos de fórmula (I) y ésto, también aquí, ampliamente independiente del exceso de diisocianato escogido.

10 El procedimiento de la presente invención permite, por lo tanto, al emplear diisocianatos y diaminas de constitución análoga ($Q = R'$), una obtención en forma especialmente elegante de mezclas de biuret poliisocianato de viscosidad especialmente baja con una proporción especialmente alta
15 de monobiuretos.

Los productos del procedimiento de la presente invención se caracterizan por una solubilidad sorprendentemente buena en los disolventes de lacas usuales, así, por ejemplo, acetona, dioxano, tetrahidrofurano, benceno, xileno,
20 acetato de etilo y acetato de etilglicol.

Los productos del procedimiento se pueden emplear, por ejemplo, como solución en bruto en los diisocianatos en exceso empleados para su obtención, o también en forma aislada, o bien en mezclas arbitrarias con otros poliisocianatos, para la obtención y modificación de materiales sintéticos, de materiales espumados de toda clase y revestimien-
25

tos de laca.

Con especial ventaja se emplean los productos, después de su obtención y liberación de los di- o bien poliisocianatos monómeros, como poliisocianatos fisiológicamente
5 indiferentes para la obtención de revestimientos de lacas solos o en combinación con los poliisocianatos para esto usuales, para modificar las propiedades de los revestimientos de lacas. Los productos de reacción libres de monómeros son también excelentemente adecuados para la obtención de
10 lacas de un solo componente, ya que en presencia de catalizadores adecuados reaccionan con la humedad del aire, desarrollan rápidamente superficies secas al polvo y reticulan en breve tiempo y se vuelven insolubles.

Los productos del procedimiento se pueden emplear
15 también en la preparación de materiales espumados sólidos a la luz y materiales sintéticos porosos de alto peso específico con piel superficial lisa.

Además, los productos del procedimiento se pueden injertar en presencia de formadores de radicales, por ejemplo, con derivados de ácido acrílico u otros compuestos adecuados, y suministran así poliisocianatos modificados con
20 valiosas propiedades.

Es de destacar especialmente el método de obtención económico y la compatibilidad óptima de los productos
25 del procedimiento con los acrilatos, poliéteres así como

poliésteres. Una ulterior ventaja con respecto a todos los procedimientos hasta ahora conocidos según el estado de la técnica es la posibilidad de preparar, también con un exceso en poliisocianato muy reducido, productos con una viscosidad
5 muy baja.

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

A 34,8 partes (0,3 moles) de hexametildiamina
10 se le agregan 5,4 partes (0,3 moles) de agua y la mezcla se homogeniza. Esta mezcla se gotea entonces a 170°C en 1009 partes (6,0 moles) de hexametildiisocianato. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 2 horas a 170°C y durante
1 hora a 150°C. En caso dado se separan las materias en sus-
15 pensión. La solución de reacción clara se libera por evaporación en capa delgada a 160°/0,5 Torr del hexametildiisocianato en exceso. Se obtienen 272 partes de un poliisocianato claro, incoloro, conteniendo grupos biuret, con un contenido en NCO de un 21,8 % en peso y una viscosidad de 4033 cP/25°C.
20 El análisis por cromatografía del gel da aquí la siguiente composición:

0,1 % de 1,6-diisocianatohehexano

44,5 % de monobiuret

17,4 % de bis-biuret

9,5 % de tris-biuret
5,4 % de tetra-biuret
23,1 % de partes no identificadas o bien de peso molecular más alto.

5 Para determinar la estabilidad al almacenamiento de esta mezcla de poliisocianato con respecto a la tendencia hacia la re-disociación de hexametilendiisocianato se almacenaron 4 muestras de la mezcla durante 2 ó bien 4 semanas a 25°C ó bien 50°C y a continuación se determinó por cromatografía de gas el contenido en hexametilendiisocianato (HDI) libre. Los valores hallados están resumidos en la tabla a continuación.

Tabla

15	<u>Duración del almacenamiento</u>	<u>Temperatura del almacenamiento</u>	<u>Contenido en HDI</u>
	14 días	25°C	0,25 %
	28 días	25°C	0,32 %
	14 días	50°C	0,38 %
	28 días	50°C	0,47 %

20 Ejemplo 2

35,2 partes (0,4 moles) de tetrametilendiamina y 7,2 partes (0,4 moles) de agua se mezclan y a continuación se gotean a 100°C en 1211 partes (7,2 moles) de hexametilendiiso

cianato. Se sigue agitando durante 5 horas a 180°C. La ulterior elaboración se efectúa como indicado en el ejemplo 1. Se obtienen 329 partes de un poliisocianato claro, amarillo oro, conteniendo grupos biuret, con un contenido en NCO de un 20,0 % en peso.

Ejemplo 3

22,2 partes (0,3 moles) de propilendiamina-(1,2) y 5,4 partes (0,3 moles) de agua se mezclan y a continuación se gotean a 190°C en 1211 partes (7,2 moles) de hexametilendiisocianato. Se sigue agitando durante 1 hora a 190°C. La ulterior elaboración se realiza como descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 233 partes de un poliisocianato claro, ligeramente amarillento, conteniendo grupos biuret, con un contenido en NCO de un 19,6 % en peso.

Ejemplo 4

18 partes (0,3 moles) de etilendiamina se mezclan con 5,4 partes (0,3 moles) de agua, con lo que se presenta un calentamiento muy fuerte. La mezcla se gotea a 100°C en 1211 partes (7,2 moles) de hexametilendiisocianato. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 5 horas a 180°C. La ulterior elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 182 partes de un poliisocianato claro, incoloro, conteniendo grupos biuret, con un contenido en NCO de un 20,2 %.

Ejemplo 5

61,9 partes (0,6 moles) de dietilentriamina y 8,1 partes (0,45 moles) de agua se mezclan y a continuación se gotean a 160°C en 1211 partes (7,2 moles) de hexametildisocianato. Se sigue agitando durante 1 hora a 180°C. La ulterior elaboración se efectúa como en el ejemplo 1. Se obtienen 243 partes de un poliisocianato claro, ligeramente amarillo, conteniendo grupos biuret, con un contenido en NCO de un 13,6 % en peso.

10 Ejemplo 6

102,2 partes (0,6 moles) de isoforondiamina se mezclan con 5,4 partes (0,3 moles) de agua. La mezcla se gotea a 160°C en 1211 partes (7,2 moles) de hexametildisocianato. La mezcla de reacción se sigue agitando durante 1 hora a 160°C. La ulterior elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 1.

Se obtienen 492 partes de un poliisocianato incoloro, claro, conteniendo grupos biuret, con un contenido en NCO de un 19,4 % en peso.

20 Ejemplo 7

Este ejemplo describe la obtención de un biuret poliisocianato incoloro, conteniendo grupos biuret, de hexametildisocianato, hexametildiamina/agua conforme al ejemplo 1.

Contrario al ejemplo 1, se emplea, sin embargo, un hexametilendiisocianato, que previamente se sometió a un tratamiento térmico durante 8 horas a 180°C, destruyéndose impurezas desconocidas y compuestos de efecto catalítico. A continuación se purifica el hexametilendiisocianato por destilación. Por lo demás se procede exactamente según las indicaciones del ejemplo 1. Se obtienen 316 partes de una mezcla de biuret-poliisocianato clara como el agua, con un contenido en NCO de un 22,2 % en peso.

10 El análisis cromatográfico de gel da aquí la siguiente composición:

- 0,5 % de 1,6-diisocianatohexano
- 44,6 % de mono-biuret
- 17,8 % de bis-biuret
- 15 9,9 % de tris-biuret
- 5,2 % de tetra-biuret
- 21,9 % de partes no identificadas o bien de mayor peso molecular.

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)

20 El siguiente ejemplo comparativo se realiza en tres variantes a), b) y c), con las que se quiere indicar que la obtención de poliisocianatos llevando grupos biuret según el procedimiento del ejemplo 16 de la publicación alemana DOS 2 261 065 representa un procedimiento técnicamente inaprovechable, ya que también al trabajar según este ejemplo se han

25

de observar los fenómenos desventajosos acompañantes conocidos por la patente alemana 1 770 927: También al trabajar según el ejemplo 16 de la publicación alemana DOS 2 261 065, se observa la reacción mencionada en la patente alemana 5 1 770 927 debido a la alta reactividad del componente amino, que conduce a unos productos de reacción inhomogéneos y desordenados. Una reproducción del ejemplo 16 de la publicación alemana DOS 2 261 065 confirma especialmente la apreciación efectuada en la patente alemana 1 770 927 de que con 10 mayores preparados se presentan considerables dificultades debido a que la formación de poliúreas insolubles y productos reticulados resulta alta, que, si bien se pueden volver a disociar a temperaturas alrededor de 200°C, debido a la alta sollicitud térmica de la mezcla de reacción, se favorece la 15 formación de productos secundarios indeseados y fuertemente teñidos.

Forma de ejecución a)

(conforme al ejemplo 16 de la publicación alemana DOS 2 261 065).

20 A 168 partes (1 mol) de hexametilendisocianato-1,6 se agregan bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno, a unos 25°C, en el transcurso de 20 minutos 14,5 partes (0,125 moles) de hexametilendiamina calentada a 70°C.

Se inicia inmediatamente la precipitación espontánea de α, ω -diisocianato-poliúreas en forma de pasta, de alto peso molecular, totalmente insolubles. No se aprecia ninguna disolución simultánea de las poliúreas. Además de una

5 biuretización de desarrollo extremadamente lento, se ha de agitar la mezcla de reacción durante 12 horas a 180°C , con lo que la solución se vuelve amarilla tirando a rojo. La mezcla (= rendimiento unas 182 partes en peso) se compone de una mezcla de reacción conteniendo partes pulverulentas y

10 cuerpos gelatinosos, que contienen aproximadamente un 20 % en peso de hexametilendiisocianato monómero. La mezcla de reacción contiene en total 3,5 partes en peso de polibiuret-poliúreas descompuestas, sin reaccionar, que sólo a 200°C se pueden disociar muy lentamente mediante reacciones de di-

15 sociación y reacciones de re-biuretización. Al filtrar esta solución se atascan los filtros inmediatamente por las partículas de los cuerpos gelatinosos claros como vidrio. Después de aislar la solución por centrifugación y ulterior liberación a continuación de los monómeros por destilación de capa del-

20 gada, se obtiene una mezcla de poliisocianato conteniendo grupos biuret, que tienen un color marrón amarillento tirando a rojo. El producto tiene un contenido en NCO de un 17,1 % y una viscosidad de $> 143000 \text{ cP}/25^{\circ}\text{C}$. Es totalmente inadecuado para la obtención de películas de laca de alto brillo,

25 sólidas a la luz, reticuladas por humedad. En la destilación

de capa delgada se reticulan 25 partes en peso de este producto, con lo que se presentan fuertes perturbaciones en la liberación de los monómeros.

Forma de ejecución b)

5 Se procede exactamente como bajo a), pero con 10 veces el preparado. El tiempo de goteo asciende a 20 minutos. No se aprecia ninguna disolución simultánea de las poliúreas en forma de pasta. Por lo demás se procede como bajo a).
10 El producto final marrón amarillento rojizo ya no se puede filtrar debido a las partes pulverulentas y partes gelatinosas considerablemente superiores en comparación con el ensayo a) (unas 45 partes en peso). Para obtener una mezcla libre de gel se ha de centrifugar la mezcla de reacción y después aislar por decantación de la parte gelatinosa. Después de la
15 liberación de los monómeros por destilación de capa delgada el producto de reacción está teñido marrón intenso.

% NCO: 16,9 η 25°C: 152000 cP η 75°C: 29800 cP

20 El evaporador de capa delgada deja de trabajar después de una duración del servicio de 2 horas debido a la formación de partes reticuladas.

Forma de ejecución c)

Se procede como bajo b), pero la velocidad de dosificación de la hexametildiamina se reduce en el factor 10.

La hexametildiamina se gotea en el transcurso de 200 minutos. Por lo demás, se procede como bajo a) y b). También en el caso de c) se necesitan tiempos de reacción extremadamente largos de como mínimo 12 horas. Se presentan las mismas dificultades de filtración como en el ensayo b). El producto final purificado mediante lenta destilación de capa delgada es totalmente inadecuado para la obtención de lacas de dos componentes sólidas a la luz, de alto brillo, por reacción con ésteres de hidroxilo.

5
10 $\eta_{75^{\circ}\text{C}} = 29100 \text{ cP.}$

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.

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos llevando grupos biuret por reacción de cantidades en exceso de poliisocianatos orgánicos con compuestos que reaccionan con los grupos isocianato bajo formación de biuret, caracterizado porque los poliisocianatos orgánicos se hacen reaccionar con una mezcla de agua y como mínimo una mono- o poliamina alifática, cicloalifática o aralifática.
- 5
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliisocianatos orgánicos se hacen reaccionar con tales cantidades de mezcla de agua y amina, de manera que en la mezcla de reacción esté presente una proporción molar entre (grupos NCO del diisocianato) y (H_2O + grupos amino primarios de la amina) de 3 : 1 a 100 : 1.
- 10
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el agua y la amina se emplean en tales cantidades, de manera que correspondan a una proporción molar entre agua y grupos amino primarios de 5 : 1 a 1 : 5.
- 152
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el poliisocianato a emplear, antes de su empleo, se somete a un tratamiento térmico de varias horas a $120 - 195^{\circ}C$ y a continuación se destila.
- 20
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de agua y amina se hace reaccionar en forma de vapor con los poliisocianatos calen-
- 25

tados a una temperatura de 100° C a 250° C.

6.- Procedimiento para la obtención de Poliisocianatos llevando grupos biuret, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

- 3 MAR 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO

P. P. Firmado: L. Gueta Fernández

