



ESPAÑA

459327 A1  
FECHA DE PRESENTACION  
31 MAR. 1977

30 ENE. 1978

PATENTE DE INVENCION

|                              |          |                            |
|------------------------------|----------|----------------------------|
| 30 PRIORIDADES:<br>31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS                    |
| P 26 24 526.1                | 1.6.76   | República Federal Alemana. |

|                        |  |                                      |
|------------------------|--|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL<br>C08G | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|------------------------|--|--------------------------------------|

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIISOCIANATOS MODIFICADOS DE LA SERIE DIFENILMETANO.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Günther Ellendt, Herbert Gebauer, Heinz Georg Schneider.

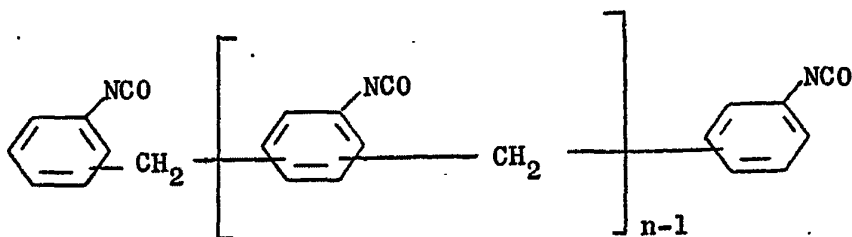
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Para la preparación de materiales espumados de poliuretano se emplean desde hace años, como componente poliisocianato, los poliisocianatos de la serie difenilmetano. Entre éstos se entienden tanto los diisocianatodifenilmetanos isómeros, tales como, por ejemplo, el 2,2'-, 2,4'- y, en especial, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, como también las mezclas de estos isómeros con poliisocianatos de nucleidad superior. En estos poliisocianatos de nucleidad superior, es decir, superior a dos núcleos, se trata de poliisocianatos, que llevan 3, 4 y más de 4 núcleos aromáticos, en cada caso sustituidos por un grupo isocianato y, en cada caso, enlazados a través de puentes metileno. Tales mezclas se forman siempre en la fosgenación de las correspondientes poliaminas, que, a su vez, se obtienen por la conocida condensación catalizada por ácido de anilina/formaldehído. El contenido en 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-isómeros de los productos de fosgenación o bien de las mezclas de poliamina empleadas para su obtención ("proporción de dos núcleos"), se determina previamente en especial por la proporción molar entre anilina y formaldehído seleccionada para la condensación de anilina-formaldehído. El contenido en o-isómeros de los productos de fosgenación o bien de las poliaminas en que se basan, depende, ante todo, de la clase y cantidad del catalizador ácido empleado y esto, de manera que, por lo general, el contenido en o-isómeros disminuye según aumenta la cantidad y según aumenta la fuerza del ácido del catalizador a favor del p-isómero.

Las mezclas de poliisocianato de la serie difenilmetano conocidas se pueden describir mediante la siguiente fórmula simplificada:



En esta fórmula significa n un número entero de 1 hasta aproximadamente 5.

5 Para la preparación de materiales espumados de poliuretano semiduros hasta duros se emplean preferentemente poliisocianatos de la serie difenilmetano, que tienen una funcionalidad NCO media de aproximadamente 2,0 hasta 3,1 y una viscosidad a 25°C de unos 15 - 2000 cP.

10 Especialmente en la preparación de materiales espumados de poliuretano para terrenos de aplicación especiales, tales como la preparación de imitaciones de madera, suelas para zapatos, piezas semiduras para el interior del automóvil con propiedades de elasticidad definidas, se precisan mezclas de poliisocianato de la serie difenilmetano con una proporción  
15 lo más alta posible en diisocianatos de dos núcleos.

20 En tales mezclas de poliisocianato se encuentra como componente principal el 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Como este compuesto es sólido a temperatura ambiente, resulta sólo limitadamente adecuado, también en estado puro, como componente isocianato en la preparación de materiales espumados de poliuretano. Además, las mezclas de poliisocianato con un elevado contenido en 4,4'-diisocianato-difenilmetano presenta la desventaja de que de ellas durante el almacenamiento y el transporte, especialmente en las épocas del año frías, se se-

para como sedimento el 4,4'-diisocianatodifenilmetano sólido. De esta manera se pierde el carácter líquido de la mezcla, que sólo se puede volver a restablecer mediante una costosa fusión de los cristales y su mezcla de nuevo. También la idea de re-  
5 lizar el almacenamiento y el transporte de la mezcla a temperaturas más altas resulta prohibitivo, ya que debido a la formación de dímeros conteniendo grupos de uretdiona ya después de breve tiempo se forman sedimentos, que ya no se pueden fundir.

10 Tampoco han faltado ensayos para eliminar estas desventajas. Así, en la publicación alemana DOS 2 513 793 se propone un procedimiento, en el que las mezclas de poliisocianato de la serie difenilmetano con un contenido en un 50 - 85  
15 % en peso de difenilmetan-diisocianato se modifican por reacción con cantidades en exceso de un alcandiol o polioxialquilendiol. Aquí se obtiene una mezcla, que al almacenar tiene reducida tendencia a la formación de sedimentos. Lo desventajoso en este procedimiento es, sin embargo, que se eleva la funcionalidad de NCO de la mezcla y su viscosidad mediante la modificación propuesta y, con ello, se reduce considerablemente  
20 su aptitud como producto de partida para la obtención de materiales espumados de alta calidad (véanse los ensayos comparativos a continuación).

25 Este aumento de la funcionalidad se explica debido a que en la modificación con el diol no sólo reacciona el 4,4'-diisocianato-difenilmetano, sino también los poliisocianatos de mayor nucleidad presentes en la mezcla, como mínimo parcialmente con el agente modificador y esto bajo formación de poliisocianatos de mayor nucleidad. Así se forma, por ejemplo,  
30 por reacción de 2 moles de un triisocianato con 1 mol

de un diol un tetraisocianato uretan-modificado.

Según la publicación alemana DOS 2 513 796 se contrarresta este fenómeno desventajoso mencionado en último lugar modificando una mezcla de isómeros de diisocianato-difenilmetano bajo ausencia de poliisocianatos de alto peso molecular, con lo que se evita un aumento de la funcionalidad del NCO y volviendo a mezclar a continuación la mezcla de diisocianato así modificada con una mezcla que lleva también poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano. Lo desventajoso en este procedimiento es que aquí se precisa de una separación destilativa de los isómeros de diisocianato-difenilmetano del producto de fosgenación.

El cometido de la presente invención era poner a disposición un procedimiento simplificado que no implique las desventajas arriba mencionadas, es decir, especialmente que permita la preparación de mezclas de poliisocianato modificadas de la serie difenilmetano, que, con respecto a su viscosidad, no se diferencien casi de la viscosidad de la mezcla de partida no modificada y que, sin embargo, no presenten ninguna tendencia a la formación de sedimentos por el 4,4'-diisocianatodifenilmetano cristalizante y en cuya preparación, finalmente, se pueda suprimir una previa separación por destilación de los isómeros de diisocianato-difenilmetano para su modificación aislada.

Sorprendente se pudo solucionar este cometido haciendo reaccionar mezclas de poliisocianato de la serie difenilmetano, que contienen más de un 85 % en peso de isómeros de diisocianatodifenilmetano, que además de estos isómeros de diisocianatodifenilmetano contienen poliisocianatos de dos núcleos de la serie difenilmetano con cantidades en defecto

de un diol. Las mezclas de poliisocianato modificadas de la serie difenilmetano así obtenidas se pueden mezclar entonces con ulteriores mezclas de poliisocianato no modificadas de la serie difenilmetano. Aquí es especialmente sorprendente  
5 que las desventajas mencionadas en la discusión de la publicación alemana DOS 2 513 793 prácticamente ya no se puedan observar, a pesar de que también en las mezclas de partida a modificar empleadas en el procedimiento de la presente invención descrito a continuación estén presentes poliisocianatos de  
10 alta nucleidad de la serie difenilmetano.

Las mezclas a emplear en el procedimiento de la presente invención descrito a continuación se pueden obtener según procedimientos conocidos por el estado de la técnica por fosgenación de las mezclas de poliamina correspondientes, así  
15 mismo obtenibles según procedimientos conocidos por el estado de la técnica, y se pueden alimentar sin elaboración destilativa directamente en forma del producto de fosgenación en bruto al procedimiento de la presente invención. La preparación de tales mezclas de poliamina con un contenido alto en isómeros  
20 de diaminodifenilmetano es posible, por ejemplo, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 356 828. Las mezclas de poliisocianato obtenidas de tales mezclas de poliamina por fosgenación se pueden emplear sin ulterior elaboración destilativa en el procedimiento de la presente invención descrito a continuación.  
25

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliisocianatos modificados de la serie difenilmetano por reacción de poliisocianatos de la serie difenilmetano con cantidades en defecto de un  
30 diol con grupos hidroxilo alifáticamente enlazados y un peso

molecular de 62 - 700 o de una mezcla de varios de estos dioles, caracterizado porque como poliisocianatos de la serie difenilmetano se emplea una mezcla que contiene más de un 85 % en peso de isómeros de diisocianato-difenilmetano y que, además de estos isómeros de diisocianato-difenilmetano contienen poliisocianatos superiores a 2 núcleos de la serie difenilmetano y, en caso dado, el producto de reacción obtenido se mezcla con hasta un 500 % en peso, referido a la mezcla modificada, de una segunda mezcla de poliisocianato de la serie difenilmetano, que contiene un 40 - 95 % en peso de isómeros de diisocianato-difenilmetano y un 5 - 60 % en peso de poliisocianatos superiores a dos núcleos de la serie difenilmetano.

Las mezclas de poliisocianato a modificar, empleadas en el procedimiento de la presente invención, tienen un contenido en isómeros de diisocianatodifenilmetano superior a un 85 %, preferentemente de un 88 - 95 % en peso y contienen, además, poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano de la clase descrita al principio. La parte de dos núcleos de los poliisocianatos a modificar según la presente invención se compone generalmente de un 0 - 5 % en peso de 2,2'-, un 0,5 - 25 % en peso de 2,4'- y un 70 - 94 % en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención productos de fosgenación en bruto, sin destilar, que con respecto a su contenido en isómeros y homólogos es análogo a las poliaminas de la serie difenilmetano.

Como componente diol entran en consideración en el procedimiento de la presente invención los dioles alifáticos lineales o ramificados. Se pueden emplear simultáneamente reducidas cantidades de alcoholes superiores a divalentes es-

pecialmente con un contenido muy alto de los poliisocianatos modificadores en diisocianatos. Tiene, sin embargo, preferencia el empleo exclusivo de dioles.

5 En los dioles a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata de dioles alifáticos lineales o ramificados con un peso molecular de 62 - 700, tales como, por ejemplo, los compuestos de fórmula  $R(OH_2)$ , donde R significa un resto hidrocarburo alifático con 2 a 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, etilenglicol, propilen-1,2-diol, 10 propilen-1,3-diol, butilen-1,2-diol, 1,4-butandiol o hexametilenglicol. Asimismo son adecuados para el procedimiento de la presente invención los polialquilenglicoles, tales como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o polietilenglicoles o 15 bien polipropilenglicoles del margen de peso molecular arriba mencionado. Puede ser conveniente emplear como componente diol en el procedimiento de la presente invención las mezclas de varios de los dioles mencionados.

20 Dioles a emplear preferentemente en el procedimiento de la presente invención son los polipropilenglicoles del margen de peso molecular 134 - 700 o bien sus mezclas. Tienen especial preferencia el tripropilenglicol y el tetrapropilenglicol o bien sus mezclas.

25 En el procedimiento de la presente invención se emplean los dioles en tales cantidades, de manera que por grupo NCO de la mezcla de poliisocianato estén disponibles 0,01 hasta 0,5, preferentemente 0,1 hasta 0,3 grupos hidroxilo.

30 En la realización del procedimiento de la presente invención se presenta preferentemente el componente poliisocianato a modificar y se agrega bajo agitación el diol que sir

ve como agente modificador. Preferentemente se trabaja en presencia de una atmósfera de gas inerte. La reacción de modificación de la presente invención se efectúa por lo general entre 20 y 140°C, preferentemente en la zona de temperatura de 40 - 80°C. La reacción de modificación se puede realizar también en forma continua mediante dosificación del componente diol a una corriente de poliisocianato.

La mezcla de reacción obtenida por la modificación según la presente invención se puede mezclar a continuación con ulteriores mezclas de poliisocianato no modificadas de la serie difenilmetano. El segundo componente poliisocianato empleado para la mezcla puede ser idéntico a la mezcla de partida modificada según la presente invención, preferentemente se trata, sin embargo, en la segunda mezcla de poliisocianato a agregar de una mezcla de poliisocianato de la serie difenilmetano con un contenido en isómeros de diisocianatodifenilmetano de un 40 - 95, especialmente 70 hasta 95 % en peso y un contenido de un 5 - 60, especialmente 5 hasta 30 % en peso de poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano. Por lo general, se mezclan con los poliisocianatos modificados según la presente invención 0 - 500, preferentemente 0 hasta 300 % en peso de mezcla de poliisocianato no modificada de la serie difenilmetano. La cantidad y la distribución homóloga de la mezcla de poliisocianato no modificada a agregar se dimensiona además, por lo general, de manera que en las mezclas obtenidas finalmente estén presentes un 70 - 95, preferentemente 88 hasta 93 % en peso de isómeros de diisocianatodifenilmetano. Aquí se entiende bajo "isómeros de difenilmetano" la suma de isómeros de diisocianatodifenilmetano libres, no modificados, y en mezcla los isómeros de diisocianato-dife-

5 nilmetano presentes en forma modificada según la presente invención. Respecto a la distribución isómera en la proporción de dos núcleos de la mezcla de poliisocianatos sin modificar a agregar y de la mezcla obtenida finalmente valen las indicaciones efectuadas más arriba respecto a la distribución de los isómeros en la mezcla modificada según la presente invención.

Ejemplos

10 En los ejemplos siguientes (ejemplos según la presente invención y ejemplos comparativos) se emplearon los siguientes poliisocianatos:

Poliisocianato 1 : 4,4'-diisocianatodifenilmetano

15 Poliisocianato 2 : producto de fosgenación en bruto, sin destilar, de una mezcla de poliamina de la serie difenilmetano, obtenida según la publicación alemana DOS 2 356 828, con un contenido de un 90 % en peso de isómeros de diaminodifenilmetano. La mezcla de poliisocianato contiene, por lo tanto, 90 % en peso de isómeros de diisocianatodifenilmetano y un 10 % en peso de poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano.

20 Poliisocianato 3 : mezcla de poliisocianato de la serie difenilmetano con un contenido en isómeros de diisocianatodifenilmetano de un 80 % en peso además de un 20 % en peso de poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano.

25

5           Poliisocianato 4 : mezcla de poliisocianato de la serie difenilmetano con un contenido de un 70 % en peso de isómeros de diisocianatodifenilmetano además de un 30 % en peso de poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano.

10           Poliisocianato 5 : mezcla de poliisocianato de la serie difenilmetano con un contenido de un 60 % en peso de isómeros de diisocianatodifenilmetano además de un 40 % en peso de poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano.

15           Poliisocianato 6 : mezcla de poliisocianato de la serie difenilmetano con un contenido en isómeros de diisocianatodifenilmetano de un 45 % en peso además de un 55 % en peso de poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano.

Ejemplo 1

20           En un matraz de tres cuellos, provisto de agitador, embudo goteador, termómetro, alimentación y evacuación de nitrógeno, se introducen 760 g de poliisocianato 2. Bajo agitación y en atmósfera de nitrógeno se gotean a continuación a 70°C durante un período de 3 horas 40 g de tripropilenglicol.

25           Después se mantiene el producto de reacción bajo ulterior agitación durante media hora a 70°C y después se enfría a temperatura ambiente.

            El producto de reacción tiene una viscosidad a 25°C de 95 cP y un contenido en NCO de un 27,7 % en peso.

Ejemplo 2

500 g del producto de reacción según el ejemplo 1 se mezclan a 30°C bajo agitación con 500 g de poliisocianato 6. La mezcla así obtenida presenta una viscosidad a 25°C de 200 cP y un contenido en NCO de un 30 % en peso.

Ejemplo 3

(Preparación de una sustancia comparativa).

Según el modo de trabajo descrito en el ejemplo 1 se modifican 890 g de poliisocianato 1 con 110 g de una mezcla equimolar de tripropilenglicol y tetrapropilenglicol.

500 g del producto así obtenido se mezclan con 500 g de poliisocianato 5 bajo agitación a 30°C. La mezcla así obtenida presenta un contenido total en isómeros de diisocianato-difenilmetano de un 80 % en peso.

Ejemplo 4

Según el ejemplo 3, se modifican 890 g de poliisocianato 2 con 110 g de la mezcla de glicol mencionada en el ejemplo 3. 500 g del producto así obtenido se mezclan a continuación con 500 g de poliisocianato 4. La mezcla así obtenida presenta un contenido en isómeros de diisocianatodifenilmetano de un 80 % en peso.

Ejemplo 5

(Preparación de una sustancia comparativa).

Conforme al ejemplo 3 se modifican 890 g de poliisocianato 3 con 110 g de la mezcla de glicol descrita en el ejemplo 3. 500 g del producto así obtenido se mezclan con otras 500 partes de poliisocianato 3. La mezcla así obtenida presen-

ta un contenido en isómeros de diisocianato-difenilmetano de un 80 % en peso.

En la tabla a continuación se comparan la viscosidad y el contenido en NCO de los productos según los ejemplos 3 - 5.

Tabla 1

|                  | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| Viscosidad       | 135       | 148       | 190       |
| Contenido en NCO | 28,4      | 28,08     | 28,25     |

Las mezclas de poliisocianato obtenidas según los ejemplos 3 - 5 se emplean para la preparación de cuerpos de ensayo de espuma dura. Para ello se procedió como sigue:

Productos de partida:

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice OH 500 con una viscosidad a 25°C de 11.500 mPa seg. compuesta de

1.) 20 partes en peso de un poliéter del índice OH 540 obtenido por adición de óxido etilénico a trimetilolpropano y

2.) 20 partes en peso de un poliéster del índice OH 390 obtenido por reacción de 1 mol de ácido adípico, 2,6 moles de anhídrido de ácido ftálico, 1,3 moles de ácido oléico y 6,9 moles de trimetilolpropano.

1 parte en peso de polímero de bloque de polisiloxano-óxido polialquilénico como estabilizador de la espuma

0,7 partes en peso de tetrametilguanidina como catalizador

5 partes en peso de monofluorotriclorometano como agente propulsor en cada caso 150 partes en peso de la mezcla de poliisocianato.

5 La mezcla de polioli, estabilizador, catalizador y agente de propulsión se alimenta, en cada caso, a un grupo dosificador de dos componentes y se mezcla con el poliisocianato en un cabezal mezclador y se introduce a continuación en un molde de metal calentado a 60°C.

10 La mezcla comienza a espumar después de 20 segundos. Fragua después de otros 15 segundos. Después de 6 minutos se puede desmoldear la pieza conformada (900 x 500 x 10 mm). La pieza moldeada tiene una capa de cobertura cerrada por todos los lados y un núcleo celular. Los valores mecánicos de las  
15 piezas moldeadas se mencionan en la tabla 2 a continuación.

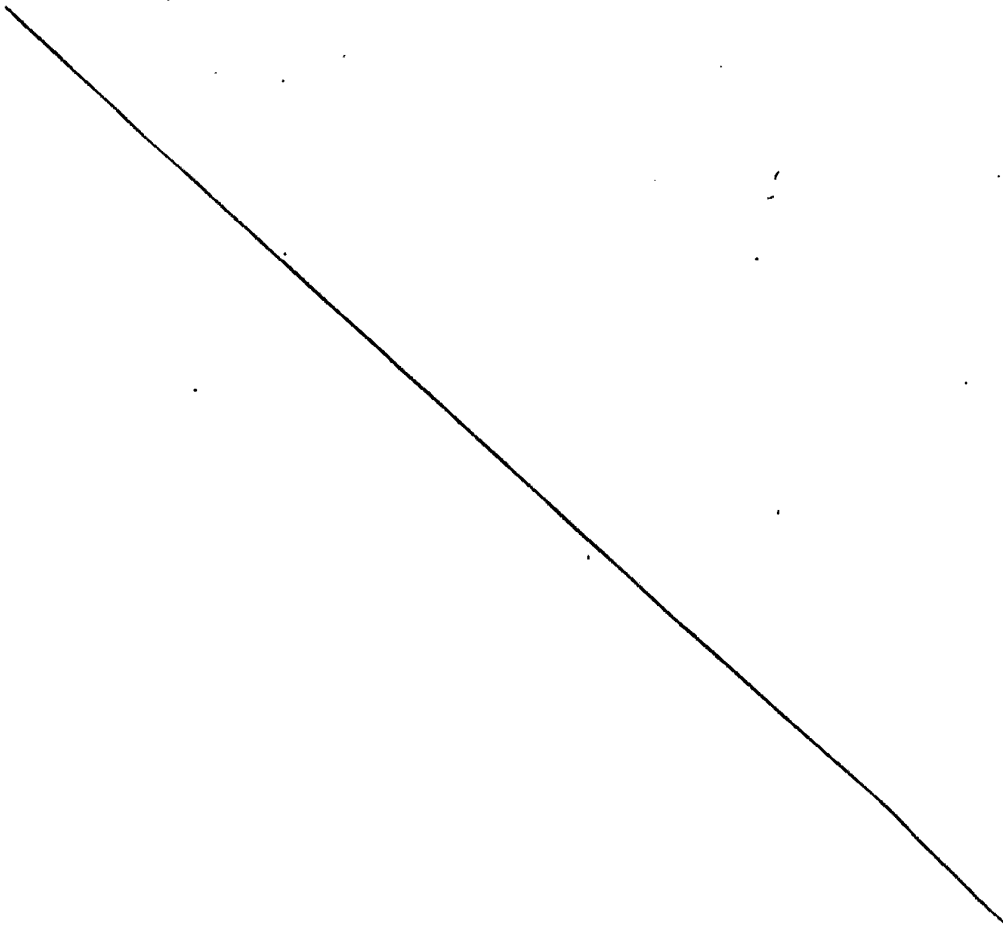
Sorprendentemente se aprecia que se presentan grandes diferencias en las propiedades físicas de las piezas de espuma dura de poliuretano.

Tabla 2

| Propiedades                 | Método de comprobación | Unidades         | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|-----------------------------|------------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|
| Módulo de elasticidad       | DIN 53 423             | mPa              | 1.150     | 1120      | 1.020     |
| 25 Alargamiento a la rotura | DIN 53 445             | %                | 12        | 11        | 8         |
| Resistencia al impacto      | DIN 53 453             | $\frac{KJ}{m^2}$ | 19        | 18        | 15,5      |

De este resumen se aprecia que las propiedades de los materiales espumados, obtenidos empleando las mezclas de poliisocianato de los ejemplos 3 y 4, son prácticamente idénticas, mientras en el material espumado que se ha obtenido empleando la mezcla de poliisocianato del ejemplo 5 presenta un claro decaimiento de las propiedades mecánicas.

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 modificados de la serie difenilmetano, caracterizado porque poliisocianatos de la serie difenilmetano se hacen reaccionar con cantidades en defecto de un diol con grupos hidroxilo alifáticamente ligados y un peso molecular de 62 - 700 o de una mezcla de varios de estos dioles, empleándose como poliisocianatos de la serie difenilmetano una mezcla que contiene más de un 85 % en peso de isómeros de diisocianato-difenilmetano y que además de estos isómeros de diisocianato-difenilmetano contiene poliisocianatos superiores a dos núcleos de la serie difenilmetano, y, en caso dado, el producto de reacción se mezcla con hasta 500 % en peso, referido a la mezcla modificada, de una segunda mezcla de poliisocianato de la serie difenilmetano, que contiene un 40 - 95 % en peso de isómeros de diisocianato-difenilmetano y 5 - 60 % en peso de poliisocianatos superiores a dos núcleos de la serie difenilmetano.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diol se emplea en tales cantidades, de manera que por grupo isocianato del poliisocianato de partida a modificar, mencionado en primer lugar, se dispongan de 0,01 hasta 0,5 grupos hidroxilo.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como diol se emplea el polipropilenglicol del peso molecular 134 - 700.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque la mezcla de poliisocianato a modificar con el diol es un producto de fosgenación en bruto, sin destilar, de una mezcla de poliamina de la serie difenilmetano, que

5 se ha obtenido por la condensación conocida de anilina/formaldehído y que contiene más de un 85 % en peso de isómeros de diaminodifenilmetano, y además de estos isómeros de diaminodifenilmetano poliaminas superiores a dos núcleos de la serie difenilmetano.

5.- Procedimiento para la obtención de poliisocianatos modificados de la serie difenilmetano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 de Mayo 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. COLMEZ AGUILO Y PARRA  
P. P. Firmado: L. Gueto Fernández

