



ESPAÑA

ES	(11) (21)	NUMERO - 463.944	A1
	(22)	FECHA DE PRESENTACION 8-11-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 51 065	9 de Noviembre de 1976	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 MEZCLAS DE POLIISOCIANATOS		
(71) SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
(72) INVENTOR (ES)		
Dieter Dieterich		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

BAD ORIGINAL

Los ácidos sulfónicos de di- ó bien poliisocianatos aromáticos son conocidos (véanse, por ejemplo, las publicaciones alemanas DOS 2 227 111, DOS 2 359 615 ó la patente US 3 826 769).

5 Estos se obtienen en forma sencilla por reacción de los correspondientes di- ó bien poliisocianatos aromáticos con agentes de sulfonación, tales como trióxido de azufre, productos de adición del trióxido de azufre, oleum, ácido clorosulfónico ó ácido sulfúrico.

Según el isocianato empleado y el grado de sulfonación, así como la naturaleza del agente de sulfonación se pueden  
10 obtener productos de sulfonación sólidos, resinosos ó pulverulentos, ó soluciones ó bien dispersiones de los isocianatos sulfonados en el producto de partida sin reaccionar.

La obtención de poliuretanos ó poliuretanúreas a base de poliisocianatos con grupos ácido sulfónico se describe, por  
15 ejemplo, en la patente US 3 826 769 y en la publicación alemana DOS 2 359 611. Los poliuretanos y poliúreas modificadas de ésta manera por grupos ácido sulfónico ó grupos sulfonato presentan frecuentemente una considerable hidrofilia por lo cual, generalmente, el contenido en grupos ácido sulfónico se mantiene lo más reducido  
20 posible. Tienen por lo tanto por ésta razón especial importancia los poliisocianatos parcialmente sulfonados ó bien las soluciones de ácidos isocianato sulfónicos en poliisocianatos.

Una ventaja esencial de los poliisocianatos sulfonados está justificada por la alta polaridad de los grupos  
25 ácido sulfónicos. Se obtienen así efectos alternantes destacados ó bien fuerzas de adhesión con respecto a medios polares y sustratos, tales como agua, superficies húmedas y polares, especialmente aquellas de clase inorgánicas.

Por otra parte muestran los ácidos isocianato sulfónicos químicamente unitarios ó persulfonados altos puntos de  
30

fusión, mala solubilidad en medios orgánicos y una sensibilidad extraordinaria respecto al agua y la humedad del aire. Esto dificulta la elaborabilidad de éstos productos. Además, frecuentemente molesta el caracter fuertemente ácido. La descoloreación y la degradación prematura de los poliuretanos obtenidos de ellos dificultan la aplicación práctica de los productos. Sí bien se pueden evitar éstos fenómenos mediante medidas de neutralización adecuadas, con ellas también se eleva la hidrofilia de los productos.

Existe por lo tanto una demanda para poliisocianatos que, por una parte, presente un caracter polar y las ventajas que éste aporta, tales como reducida presión de vapor, mejores propiedades de adhesión, pero que sin embargo, por otra parte, tengan un caracter predominantemente hidrófobo.

Existe además el deseo de tener a disposición poliisocianatos aromáticos, facilmente adhesibles que en la degradación hidrolítica de los oligómeros y polímeros constituidos de ellos suministren productos toxicológicamente compatibles.

Una solución a éstos problemas es el objeto de la presente invención. Sorprendentemente se ha descubierto que en la reacción de ácidos poliisocianato-sulfónicos con oxetanos ó oxetanos bajo aumento del peso molecular se obtienen nuevos poliisocianatos aromáticos que se caracterizan por la presencia de grupos éster de ácido sulfónico.

Los nuevos poliisocianatos según la presente invención tienen, en comparación con los poliisocianatos hasta ahora conocidos, una serie de ventajosas propiedades:

1. Tienen un caracter altamente polar, una presión de vapor extraordinariamente baja y son excelentemente compatibles con un gran número de medios y reactantes polares y apolares.

- 5 2. En dependencia de la naturaleza química y la cantidad del oxirano ú oxetano empleado se puede regular entre amplios límites la hidrofilia de los productos. En una reacción completa de los grupos ácido sulfónico con oxiranos ú oxetanos se obtienen poliisocianatos hidrófobos.
3. La degradación hidrolítica de los productos conduce a ácidos poliaminosulfónicos toxicológicamente compatibles.
- 10 4. Mediante la reacción se puede elevar la funcionalidad de los poliisocianatos según la presente invención; en especial se pueden obtener según la presente invención de isocianatos funcionales poliisocianatos de mayor funcionalidad con reducida presión de vapor.
- 15 5. El empleo de los poliisocianatos según la presente invención, por ejemplo, en la fabricación de poliuretanos, conduce a polímeros con mejoradas características contra el fuego.

20 Sorprendentemente reaccionan los mono-oxiranos y mono-oxetanos con los ácidos isocianato-sulfónicos como mínimo parcialmente como compuestos bifuncionales. Se supone que primeramente, en una reacción rápida, por el grupo ácido sulfónico se abre el anillo oxirano ó bién oxetano, formandose un grupo hidroxí,

25 a su vez, en una reacción más lenta reacciona con el grupo isocianato. De ésta manera no se logra por lo tanto solo una modificación del grupo ácido sulfónico a un grupo éster de ácido sulfónico hidrófobo, sino que ésta reacción conduce simultaneamente a una síntezización de cadena ó bién a un enlace de cadenas por el grupo éster

30 uretanalquílico del ácido arilsulfónico. Solo al emplear oxiranos

tetrasustituidos, tal como, por ejemplo, oxido tetraetil-etilénico, se supone que la reacción se para en la etapa de un éster hidroxialquílico.

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de poliisocianatos modificados, conteniendo grupos de éster-alquílico de ácido sulfónico, cuyos grupos isocianato por lo menos parcialmente, se pueden presentar en forma dimerizada, caracterizado porque ácidos isocianato-  
10 arilsulfónicos que llevan como mínimo dos grupos isocianato, cuyos grupos isocianato se pueden presentar como mínimo parcialmente en forma dimerizada, en caso dado en mezcla con mono- y/ó poliisocianatos libres de grupos ácido sulfónico, se hacen reaccionar a 0 - 190°C con oxiranos y/ó oxetanos, seleccionandose la clase y proporciones cuantitativas de los reactantes de manera que la cantidad total de  
15 los grupos isocianato, inclusive los grupos isocianato en caso dado presentes en forma dimerizada, con respecto a los grupos ácido sulfónico, sea superior a 1 y la proporción de equivalencia entre los grupos oxirano ó bién oxetano y los grupos ácido sulfónico se encuentre entre 0,1 y 10.

20 Objeto de la presente invención son también los poliisocianatos modificados preferentes obtenibles según el procedimiento de la presente invención, caracterizados por

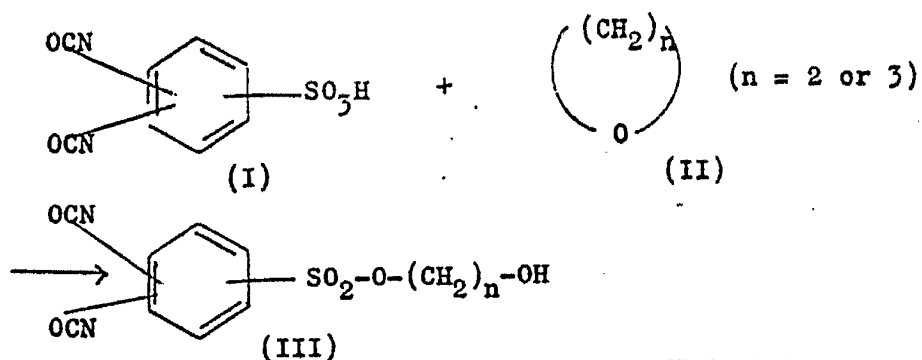
- 25 a) un contenido en grupos isocianato, en caso dado presentes parcialmente en forma dimerizada, de un 4 - 48 % en peso,
- b) un contenido en grupos formadores de componente de un grupo éster alquílico de ácido arilsulfónico de fórmula  $\text{SO}_2\text{-O-}$  de un 0,3 hasta 38 % en peso,

- c) un contenido en grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  de un 0 hasta un 36 % en peso,
- d) un contenido en grupos uretano  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$  de un 0 a 25 % en peso y
- e) un contenido en grupos alofanato  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-$  de un 0 a 28 % en peso,

ascendiendo los grupos mencionados bajo d) y e) juntos como mínimo a un 0,4 % en peso y como máximo a un 28 % en peso, y ascendiendo los grupos mencionados bajo b) y c) juntos como máximo a un 38 % en peso.

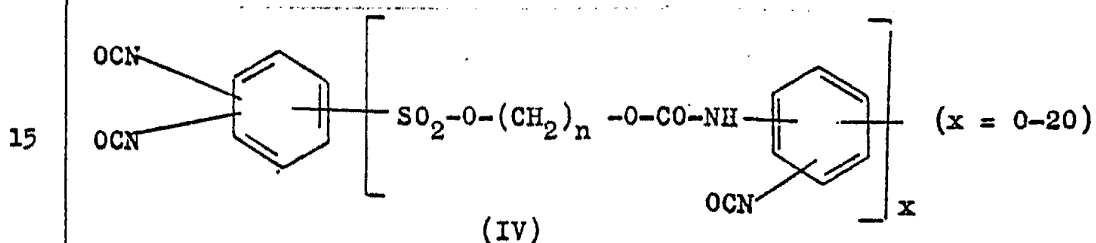
Objeto de la presente invención es finalmente también el empleo de los poliisocianatos modificados, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, como materiales de partida para la obtención de productos de poliadición oligómeros ó polímeros.

En la realización del procedimiento de la presente invención se efectua en una primera etapa de reacción primeramente una adición del oxirano ó bien oxetano al grupo ácido sulfónico del ácido isocianatosulfónico aromático bajo desarrollo de ésteres de hidroxialquilo del ácido isocianatoarilsulfónico, ó bien, por ejemplo al emplear epóxidos cicloalifáticos bajo desarrollo de ésteres de hidroxicicloalquilo de ácido isocianatoarilsulfónico. Así reacciona, por ejemplo, el ácido diisocianato bencenosulfónico (I) con óxido etilénico ú óxido trimetilénico (II) en la primera etapa de reacción del procedimiento de la presente invención al correspondiente éster de hidroxialquilo de ácido diisocianatobencenosulfónico (III):



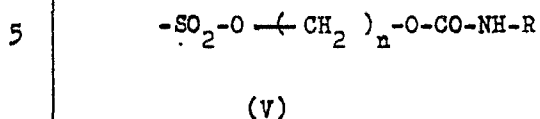
Al emplear cantidades en defecto de oxiranos ó bien oxetanos, se forman en la primera etapa de reacción del procedimiento de la presente invención unas mezclas que también contienen ácido isocianatoarilsulfónico sin reaccionar.

Si el grupo hidroxilo formado en la primera etapa de reacción no está impedido en su ulterior reacción, por ejemplo, por un impedimento estérico, se forman en la realización del procedimiento de la presente invención en una segunda etapa de reacción compuestos que llevan grupos isocianato (en exceso) grupos de éster-alquilo de ácido sulfónico y grupos uretano. Así, por ejemplo, el producto intermedio (III) de arriba puede seguir reaccionando consigo mismo bajo reacción de prolongación de cadena a compuestos de alto peso molecular de fórmula (IV):



donde los isocianatos libres de grupos hidroxilo, presentes en la

mezcla de reacción (bién ácido isocianatoarilsulfónicos que hasta ahora no han tomado parte en la reacción ó mono- ó poliisocianatos libres de grupos ácido sulfónico) producen una interrupción de cadena bajo desarrollo de grupos finales de fórmula (V)



donde R significa el resto, tal y como se forma por eliminación de un grupo isocianato de un mono- ó poliisocianato libre de grupos hidroxilo.

10            Como se aprecia facilmente depende la magnitud del índice x de la naturaleza y proporción cuantitativa de los materiales de partida empleados. Así se forman durante la segunda etapa del procedimiento de la presente invención, al emplear ácidos poliisocianatoarilsulfónicos como componente isocianato exclusivo, junto con cantidades equivalentes ó en exceso de oxiranos ó bien

15            oxetanos compuestos comparativamente de alto peso molecular, mientras al emplear cantidades en defecto de oxiranos ó bien oxetanos, y/ó al emplear simultaneamente mono- ó poliisocianatos libres de grupos ácido sulfónico compuestos comparativamente de bajo peso molecular, en los cuales x también puede ser 0.

20            En dependencia de la reactividad de los isocianatos de partida empleado y en dependencia de las condiciones de reacción, especialmente de la temperatura de reacción, se pueden formar en el procedimiento de la presente invención en una eventual

25            tercera etapa de reacción, por adición de grupos isocianato a los grupos uretano, también derivados que lleven grupos alofanato. Otra posibilidad de variación del procedimiento de la presente invención

consiste en emplear oxiranos ó bien oxetanos de mayor funcionalidad, es decir, compuestos que llevan más de un grupo oxirano ó bien oxetano. Aquí se forman, conforme al esquema de fórmulas arriba ejemplificado, productos ramificados, ya que, por ejemplo, 2 Moles de un ácido monosulfónico reaccionarían con 1 Mol de un bis-oxetano, en la primera etapa de reacción, a un derivado llevando 2 grupos hidroxialquilo que entonces continuarían reaccionando, según lo arriba expuesto, a derivados de mayor ramificación. De lo hasta ahora expuesto se aprecia fácilmente que en la realización del procedimiento de la presente invención el tamaño de la molécula y el grado de ramificación, y con ello la viscosidad y la funcionalidad NCO de los productos del procedimiento de la presente invención, se pueden ajustar en forma sencilla mediante selección adecuada de las sustancias de partida, de sus proporciones cuantitativas y de las condiciones de reacción, es decir, especialmente de la temperatura de reacción (formación de alofanato). Esta afirmación está particularmente justificada a la vista del hecho de que en lugar de los materiales de partida arriba mencionados como ejemplo, se pueden emplear todos los materiales de partida arbitrarios, mencionados a continuación como ejemplo, es decir, especialmente ácidos isocianatoarilsulfónicos, oxiranos, oxetanos y mono- ó polisocianatos libres de grupos ácido sulfónico.

En el procedimiento de la presente invención se forman por lo tanto preferentemente polisocianatos modificados que, además de grupos isocianato y grupos éster de alquilo de ácido sulfónico, en caso dado también llevan grupos ácido sulfónico libre, así como en caso dado grupos uretano y/ó alofanato. Solo en el caso de emplear oxiranos ó bien oxetanos estéricamente impedidos se forman en el procedimiento de la presente invención polisocianatos modificados que no llevan grupos uretano ó bien grupos

alofanato. Como los ácidos isocianatoarilsulfónicos empleados como materiales de partida frecuentemente se presentan en forma como mínimo parcialmente dimerizada (uretdionas) se trata también en los poliisocianatos modificados según la presente invención de aquellos cuyos grupos isocianato asimismo están como mínimo parcialmente dimerizados.

Los poliisocianatos modificados preferentes, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, se caracterizan por

10

a) un contenido en grupos isocianato, en caso dado presentes en forma dimerizada, de un 4 hasta 48 % en peso, preferentemente un 10 hasta 40 % en peso,

15

b) un contenido en grupos  $\text{SO}_2\text{-O-}$  que forman parte de un grupo de éster de alquilo de ácido arilsulfónico, de un 0,3 hasta 38 % en peso, preferentemente un 0,6 - 28 % en peso,

20

c) un contenido en grupos ácido sulfónico  $\text{-SO}_3\text{H}$  de un 0 a 36, preferentemente de un 0 hasta 10 % en peso,

d) un contenido en grupos uretano  $\text{-NH-CO-O-}$  de un 0 hasta 25, preferentemente de un 0,2 hasta un 20 % en peso y

25

e) un contenido en grupos alofanato  $\text{-NH-CO-N-CO-O-}$  de un 0 hasta 28, preferentemente de un 0,2 hasta 20 % en peso,

ascendiendo la cantidad total de los grupos mencionados bajo d) y e) como mínimo a un 0,4 % en peso y como máximo a un 28 % en peso y

donde los grupos mencionados bajo b) y c) ascienden juntos como máximo a un 38 % en peso.

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear como ácidos isocianato arilsulfónicos los productos de sulfonación de todos los poliisocianatos aromáticos conocidos. Ejemplos de tales poliisocianatos aromáticos utilizables en forma de sus productos de sulfonación en el procedimiento de la presente invención son:

4,4'-estilbendiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 3,3'- ó bien 2,2'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,5,2',5'-tetrametil-4,4'-diisocianato-difenilmetano, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato-difenilmetano, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-difenilmetano, 4,4'-diisocianato-difenilciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-benzofenona, 4,4'-diisocianato-difenilsulfona, 4,4'-diisocianato-difeniléter, 4,4'-diisocianato-3,3'-dibromo-difenilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dietil-difenilmetano, 4,4'-diisocianato-difenil-etileno-(1,2), 4,4'-diisocianato-difenil-sulfuro, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4''-triiisocianato, los polifenil-polimetilen-poliisocianatos tal y como se obtienen por condensación de anilina y formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874 430 y 848 671, los poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1 092 007, los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3 492 330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente británica 994 890, en la patente belga 761 626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7 102 524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por

ejemplo, en las patentes alemanas 1 022 789, 1 222 067 y 1 027 394, así como en las publicaciones alemanas DOS 1 929 034 y 2 004 048, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1 230 778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 101 394, en la patente británica 889 050 y en la patente francesa 7 017 514. También es posible emplear los residuos de destilación que llevan grupos isocianurato, que se obtienen en la obtención industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno ó varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

También son adecuados los productos de fosgenación de condensados de anilina y aldehidos ó cetonas, tales como, por ejemplo, acetaldehido, propionaldehido, butiroaldehido, acetona, metiletilcetona. También son adecuados los productos de fosgenación de condensados de anilinas sustituidas por alquilo en el núcleo, especialmente las toluidinas con aldehidos ó cetonas, tales como por ejemplo, formaldehido, acetaldehido, butiroaldehido, acetona, metiletilcetona.

También son adecuados los productos de reacción de las mezclas de poliisocianatos aromáticas mencionadas con 0,2 - 50 Moles-% de polioles, siempre y cuando la viscosidad de los productos de reacción así obtenidos no sobrepase 50 000 cP a 25°C y el contenido en NCO de los productos de reacción ascienda como mínimo a un 6 % en peso. Polioles adecuados para la modificación de los materiales de partida son especialmente los poliéter- y/ó poliésterpolioles, conocidos en la química de los poliuretanos, con el peso molecular entre 200 y 6000, preferentemente 300 hasta 4000, así como los polioles del bajo peso molecular 62 hasta 200. Ejemplos de tales polioles de bajo peso molecular son etilenglicol, propilen-

glicol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4,6-hexantriol.

Acidos isocianatoaril-sulfónicos especialmente preferentes son los grupos de sulfonación de 2,4-toluilendiisocianato así como las mezclas de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, además,

5 los productos de sulfonación de los di- ó bien poliisocianatos que se obtienen por fosgenación de condensados de anilina/formaldehido. Estas mezclas contienen especialmente el 4,4'-diisocianato-difenilmetano y el 2,4-diisocianatodifenilmetano, así como los homólogos de mayor nucleidad de éstos productos. Fundamentalmente no tiene

10 importancia con que agentes de sulfonación se han preparado los ácidos isocianatoarilsulfónicos. Agentes de sulfonación adecuados son, por ejemplo, trióxido de azufre, oleum, ácido sulfúrico, los complejos del trióxido de azufre con bases Lewis que contienen átomos de oxígeno, de nitrógeno ó de fósforo. Sin embargo también se pueden

15 emplear otros agentes de sulfonación conocidos, tales como el ácido clorosulfónico y los sulfatos acílicos, por ejemplo, sulfato acetílico, ó bien los productos de reacción de anhídridos de ácido con ácido sulfúrico ú oleum. Especialmente para la obtención de los isocianatos solo parcialmente sulfonados no tienen por lo general

20 importancia las reacciones secundarias, por ejemplo, la formación de úrea ó bien de biuret ó la transformación parcial de grupos isocianato en grupos de cloruro de ácido carbamídico ó de grupos acilamida, por lo que en estos casos se pueden emplear, sin más, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico ó sulfato acetílico.

25 Para la obtención de poliisocianatos altamente sulfonados se emplea por el contrario preferentemente trióxido de azufre ó bien sus complejos, por ejemplo, según la publicación alemana DOS 2 510 693. De ésto se desprende que por lo tanto también tienen preferencia los ácidos poliisocianatoarilsulfónicos aromáticos a base de toluilendiisocianato ó bien difenilmetandiisocianato que contengan grupos úrea

30

ó bien biuret.

Tienen especial preferencia las soluciones y dispersiones de ácidos isocianatoarilsulfónicos en poliisocianatos líquidos no sulfonados. Tales productos se obtienen, por ejemplo, en la sulfonación parcial de poliisocianatos aromáticos. Por lo general se obtienen suspensiones en la sulfonación parcial de diisocianatos químicamente unitarios ó de mezcla de isómeros binarios, mientras en la sulfonación parcial de mezclas de varios componentes se forman soluciones homogéneas. Para el procedimiento de la presente invención no tiene importancia si se emplean soluciones ó suspensiones. Tienen muy especial preferencia las mezclas de poliisocianato parcialmente sulfonadas, tal y como se obtienen por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y se describe en las publicaciones alemanas DOS 2 227 111, 2 359 614 y 2 359 615. También tienen especial preferencia las suspensiones de dímeros de ácido diisocianato-tolueno-sulfónico así como dímeros de ácido diisocianatodifenilmetan-sulfónico en diisocianatotolueno ó bien diisocianatodifenilmetano.

La obtención de los ácidos isocianatoarilsulfónicos ó bien sus mezclas con poliisocianatos aromáticos no sulfonados, a emplear en el procedimiento de la presente invención se efectúa según los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica, en analogía a los procedimientos conocidos del estado de la técnica, tal y como se desprenden, por ejemplo, de las publicaciones ya mencionadas ó de la patente US 3 826 769. El procedimiento de la solicitud de patente alemana P 25 24 476.2 ó P 26 15 876.9 son asimismo adecuados para la obtención de los ácidos isocianatoarilsulfónicos utilizables en el procedimiento de la presente invención.

También es posible emplear en el procedimiento de la presente invención las soluciones ó bien suspensiones de los ácidos isocianatoarilsulfónicos mencionados como ejemplo en poliiso-

cianatos alifáticos, tales como, por ejemplo, tetrametilendiisocianato ó hexametilendiisocianato y/ó en poliisocianatos cicloalifáticos ó bien alifáticos-cicloalifáticos mixtos, tales como, por ejemplo, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 2,4- ó bien 2,6-diisocianato-  
5 hexahidrotolueno ó 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano. En caso de desearse una reducción de la funcionalidad NCO de los productos del procedimiento de la presente invención se pueden emplear también soluciones ó bien suspensiones de los ácidos isocianato-arilsulfónicos en monoisocianatos aromáticos, alifáticos  
10 ó cicloalifáticos. Ejemplos de los compuestos mencionados en último lugar son fenilisocianato, tosilisocianato, n-hexilisocianato, 6-cloro-hexilisocianato, ciclohexilisocianato ó metoximetilisocianato. Fundamentalmente también es posible el empleo de monoisocianatos aromáticos sulfonados, tal como, por ejemplo, fenilisocianato como  
15 ácido isocianato-arilsulfónico en combinación con poliisocianatos no sulfonados de la clase mencionada como ejemplo, La clase y las proporciones cuantitativas de los isocianatos a emplear en el procedimiento de la presente invención, así como el grado de sulfonación, se seleccionan de manera que la proporción de equivalencia  
20 entre los grupos isocianato, en caso dado parcialmente presentes en forma dimerizada, y grupos ácido sulfónico sea de  $> 1 : 1$ , es decir, se encuentre especialmente entre un  $1,05 : 1$  y  $50 : 1$ , preferentemente entre  $2 : 1$  y  $30 : 1$ .

En el procedimiento de la presente invención se  
25 pueden emplear como oxiranos compuestos orgánicos arbitrarios que lleven como mínimo un grupo epóxido, además, en caso dado, también sustituidos con grupos isocianato ó hidroxilo, por lo demás ampliamente inertes bajo las condiciones de reacción bajo las cuales se efectúa la adición de oxirano/ácido sulfónico. Preferentemente se  
30 emplean en el procedimiento de la presente invención monoepóxidos

correspondientes a ésta definición del peso molecular 44 - 400.

Ejemplos de monoepóxidos adecuados son etilenóxido, propilenóxido, buten-1,2-óxido, buten-2,3-óxido, 1,4-diclorobuten-2,3-óxido, estirenóxido, 1,1,1-tricloropropen-2,3-óxido, 1,1,1-triclorobuten-3,4-  
5 óxido, 1,4-dibromobuten-2,3-óxido, epiclorohidrina, epibromohidrina, glicida, glicerín-mono-glicidiléter, isobutenóxido, p-glicidil-estireno, N-glicidilcarbazol, cianetilglicidiléter, tricloroetilglicidiléter, cloroetilglicidiléter, bromoetilglicidiléter, vinil-oxirano, 2-(1,2-dicloroetil)-oxirano, 2-(1-clorovinil)-oxirano,  
10 2-cloro-2-viniloxirano, 2,3-epoxipropilfosfonato de dietilo, 2-metil-2-vinil-oxirano, 2-(1-metilvinil)-oxirano.

También son bien adecuados los ésteres de glicidol con ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, acetato de glicidilo, cloroacetato de glicidilo, dicloroacetato de glicidilo, tricloro-  
15 acetato de glicidilo, bromoacetato de glicidilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, caproato de glicidilo, octoato de glicidilo, dodecanoato de glicidilo, oleato de glicidilo, estearato de glicidilo, así como los éteres de glicidol, por ejemplo, con fenol y fenoles sustituidos, especialmente halogenados. Asimismo  
20 son bien adecuados los productos de reacción de hidroxí-oxiranos, especialmente de glicidol con mono- y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

Para elevar la densidad de la reticulación se pueden emplear también di- y poliepóxidos, bien solos ó en combinación  
25 con los monoepóxidos arriba mencionados.

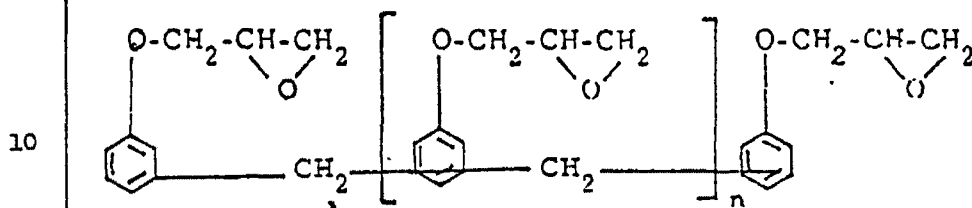
Tales epóxidos di- y polifuncionales son, por ejemplo, los productos de epoxidación de diolefinas alifáticas y cicloalifáticas, tales como diepoxibutano, diepoxihexano, vinil-  
30 ciclohexendióxido, díciclopentadiendióxido, limonendióxido, díciclopentadiendióxido, etilenglicol-bis-(3,4-epoxitetrahidrodiciclopenta-

dien-8-il)-éter, (3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-8-il)-glicidil-éter, polibutadienos epoxidados ó copolímeros de butadieno con compuestos etilénicamente insaturados, tales como estireno, acetato de vinilo, compuestos con dos restos epoxiciclohexilo, tal como dietilenglicol-bis-(3,3-epoxiciclohexan-carboxilato), bis-3,4-(epoxiciclohexilmetil)-succinato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3',4'-epoxi-6'-metil-ciclohexan-carboxilato y 3,4-epoxihexahidrobenzal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol.

Otros materiales a emplear según la presente invención son los poliglicidilésteres, tales como aquellos que se obtienen por reacción de un ácido carboxílico ó por reacción de ácido cianúrico con epiclorohidrina ó diclorohidrina en presencia de un alcali. Tales poliésteres se pueden derivar de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido succínico ó ácido adípico y, especialmente de ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico ó ácido tereftálico. En relación con ésto se pueden mencionar el diglicidiladipato, diglicidilftalato y triglicidilisocianurato.

Se emplean con preferencia los poliglicidiléteres, tales como aquellos que se obtienen por eterización de un alcohol divalente ó polivalente, de un difenol ó de un polifenol con epiclorohidrina ó diclorohidrina en presencia de un alcali. Estos compuestos se pueden obtener de glicoles, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2,4,6-hexantriol, glicerina y especialmente de difenoles ó polifenoles, tales como resorcina, pirocatequina, hidroquinona, fenolftaleina, productos de condensación de fenol-formaldehido de la clase de las novolacas, 1,4-di-hidroxinaftaleno, dihidroxi-1,5-naftaleno, bis-(hidroxi-4-fenil)-metano, tetrahidrofenil-1,1,2,2-etano, bis(hidroxi-4-fenil)metilfenilmetano, de los bis-(hidroxi-4-fenil)-tolilmetano, dihidroxi-4,4'-difenilo,

bis(hidroxi-4-fenil)sulfona y especialmente bis-(hidroxi-4-fenil)-  
 2,2-propano ó los productos de condensación de un fenol con un aldehí-  
 do ó una cetona. En éste último de los casos se trata de resinas  
 epóxido con dos ó varios grupos epoxi y en caso dado con grupos hidro-  
 xilo libres. Entre éstos son especialmente adecuadas las resinas  
 epoxi que se obtienen de polifenoles y que se comercian bajo la de-  
 nominación resinas NOVOLAK, los productos de policondensación de un  
 fenol con formol. Las resinas epoxi obtenidas se representan en la  
 siguiente fórmula.

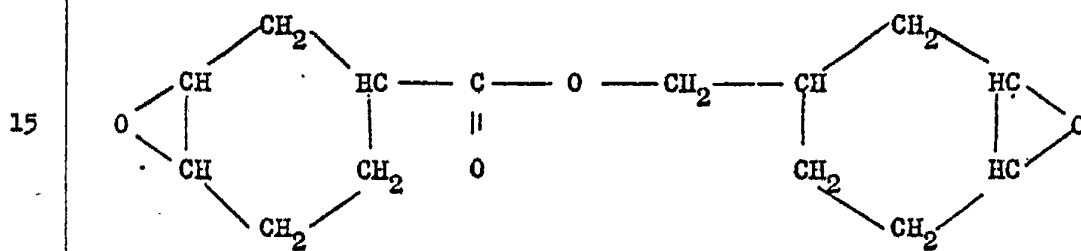


Además son adecuados los poliglicidiléteres de  
 difenoles que se obtienen por esterificación de 2 Moles de la sal  
 sódica de un ácido oxicarboxílico aromático con 1 Mol de un diha-  
 lógenoalcano ó dihalógenodialquiléter (véase patente británica  
 1 017 612), de polifenoles, que se obtienen por condensación de  
 fenoles y halogenoparafinas de cadena larga, conteniendo como mí-  
 nimo 2 átomos de halógeno (véase patente británica 1 024 288). Sean  
 asimismo mencionados: Los compuestos poliepóxido a base de aminas  
 aromáticas y epíclorohidrina, por ejemplo, N-di-(2,3-epoxipropil)-  
 anilina, N,N'-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diamino-difenilmetano,  
 N,N'-tetraepoxipropil-4,4'-diaminodifenilmetano, N-diepoxipropil-  
 4-aminofenil-glicidiléter (véanse las patentes británicas 772 830 y  
 816 923). Además entran en consideración: Los ésteres de glicídilo  
 de ácidos carboxílicos polivalentes aromáticos y cicloalifáticos, por

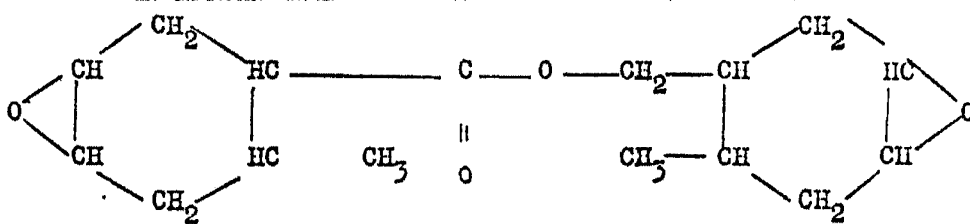
ejemplo, diglicidilo de ácido ftálico con más de 5,5 equivalentes epóxido por kg y ésteres de glicidilo de los productos de reacción de 1 Mol de un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático ó cicloalifático y 1/2 Moles de un diol ó bién 1/n Moles de un poliol con 5 n-grupos hidroxilo, hexahidroftalato de diglicidilo que, en caso dado, pueden estar sustituidos por grupos metilo.

Sean también mencionados los compuestos de glicidilo a base de ácidos inorgánicos, tales como, por ejemplo, el fosfato de triglicidilo, el glicidiléter de ésteres de ácido hidroxifenilfosfórico, carbonato de diglicidilo, titanato de tetraglicidilo. 10 dilo.

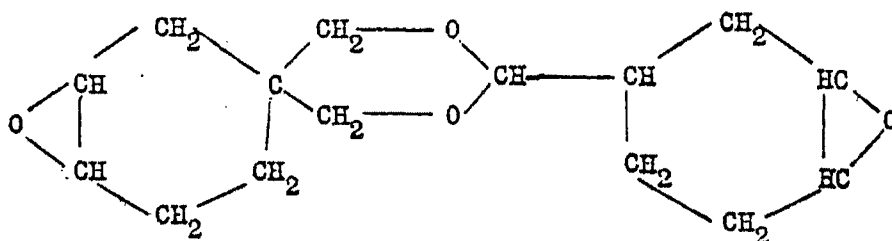
También son adecuados los compuestos epóxido cicloalifáticos. Como ejemplos se pueden mencionar los compuestos de las siguientes fórmulas



(=3,4-epoxyciclohexilmetil-3',4'-epoxyciclohexancarboxilato)



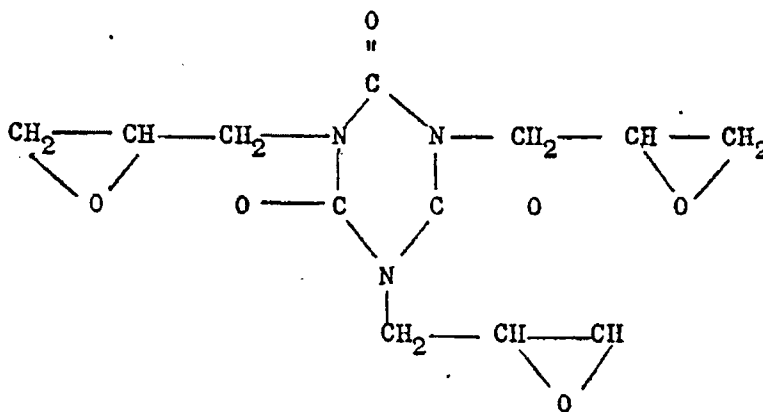
(=3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3',4'-epoxi-6'-metilciclohexán-carboxilato) y



(=3,4-epoxihexahidrobencal-3',4'-epoxiciclohexan-1',1'-dimetanol).

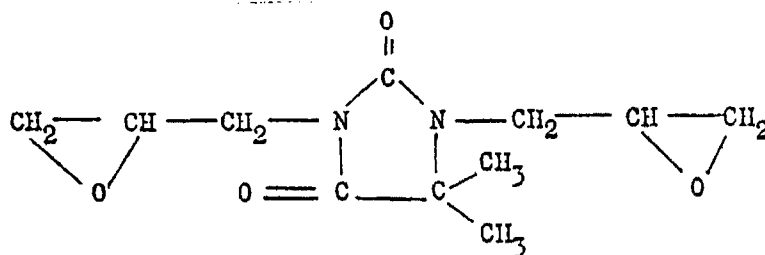
5

Compuestos epóxido heterocíclicos adecuados son tanto el triglicidilisocianurato de la siguiente fórmula



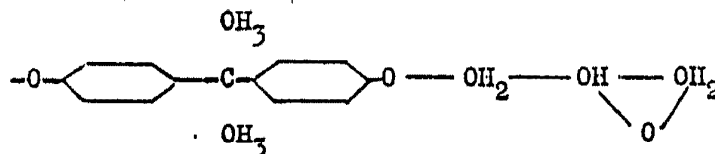
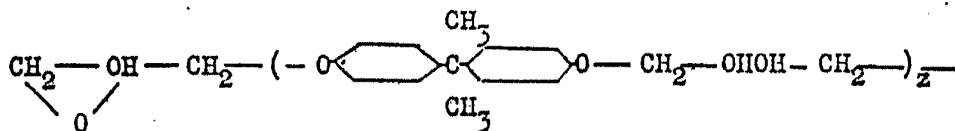
como también la N,N'-diglicidil-dimetilhidantoina de la siguiente fórmula

10



Asimismo es posible emplear mezclas de tales compuestos epóxido cicloalifáticos y/o heterocíclicos.

Otros compuestos adecuados son los poliglicidil-éteres de bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano (bisfenol A), que corresponden a la siguiente fórmula media:



donde z significa un número entero ó quebrado pequeño en la zona de 0 hasta 2.

Otros diepóxidos adecuados son, por ejemplo:

10 Glicerindiglicidiléter, diglicidil-N,N'-etilenúrea, diglicidil-N,N'-propilenúrea, N,N'-diglicidil-úrea, N,N'-diglicidil-dimetilúrea, así como los oligómeros de éstos compuestos, di-, tri- ó tetra-

15 glicidil-acetilen-diúrea, así como los oligómeros de éstos compuestos. Otros epóxidos que se pueden emplear según la presente invención se mencionan, por ejemplo, en Houben-Weyl, editado por

20 Eugen Müller, 1963 tomo XIV/2 páginas 462 - 538.

Además son adecuados los productos de la epoxidación de grasas y aceites naturales, tales como aceite de soja, aceite de oliva, aceite de linaza, aceites de pescado, así como de

20 di- ó poliésteres sintéticos, que contienen ácidos grasos insaturados, tales como ácido oléico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido ricinólico, ácido erucáico.

Especialmente bién adecuados son los mono- y poli-epóxidos hidrófobos, insolubles en agua, así como líquidos, tales

como, por ejemplo, los poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, especialmente de bisfenol A; los compuestos poliepóxido a base de aminas aromáticas, especialmente bis(N-epoxipropil)-anilina, N,N'-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diamino-difenilmetano y N,N'-diepoxipropil-4-amino-fenilglicidiléteres; poliglicidiléteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos ó cicloalifáticos, especialmente hexahidroftalato de diglicidilo ó bien ftalato de diglicidilo con más de 5,5 equivalentes epóxido/kg así como fosfato de triglicidilo.

Un sumario de polioxiranos industrialmente importantes se encuentra en H. Batzer y F. Lohse: "Einführung in die makromolekulare Chemie", Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg 1976 en las páginas 44 - 53.

Como oxetanos entran en consideración en el procedimiento de la presente invención los compuestos orgánicos arbitrarios que lleven como mínimo un anillo oxetano, en caso dado sustituidos por grupos isocianato ó hidroxilo, por lo demás ampliamente inertes bajo las condiciones de reacción bajo las que se desarrolla la adición de oxetano/ácido sulfónico. Oxetanos preferentes que corresponden a ésta definición son los correspondientes monooxetanos del peso molecular 58 - 400.

Ejemplos de monooxetanos adecuados son:

Trimetilenóxido, 3,3-dimetiloxetano, 3,3-dietiloxetano, 3,3-dipropiloxetano, 3,3-dibutil-oxetano, 3-metil-3-dodecil-oxetano, 3-etil-3-estearil-oxetano, 3,3-tetrametilen-oxetano, 3,3-pentametilen-oxetano, 2,6-dioxaspiro-(3,3)-heptano, 3-metil-3-fenoximetil-oxetano, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, 3-metil-3-clorometil-oxetano, 3-etil-3-clorometil-oxetano, 3-butil-3-clorometil-oxetano, 3-dodecil-3-clorometil-oxetano, 3-estearil-3-clorometil-oxetano, 3-metil-3-bromometil-oxetano, 3-etil-3-bromometil-oxetano, 3-propil-3-bromometil-oxetano, 3-dodecil-3-bromometil-oxetano, 3,3-bis-clorometil-

oxetano, 3,3-bis-bromometil-oxetano, 3-metil-3-hidroximetil-oxetano, 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, 3-amil-3-hidroximetil-oxetano, 3,3-bis-hidroximetil-oxetano, así como los éteres, ésteres, uretanos de éstos hidroxioxetanos, tales como, por ejemplo, 3-etil-3-  
5 metoximetil-oxetano, 3-etil-3-butoximetil-oxetano, 3-etil-3-dodecicloximetil-oxetano, 3-etil-3-acetoximetil-oxetano, 3-etil-3-estearoiloximetil-oxetano, 3-etil-3-N-metil-carbamoilmetil-oxetano, 3-etil-3-N-cloroetil-carbamoilmetil-oxetano, 3-etil-3-N-fenilcarbamoilmetil-oxetano, 3-etil-3-N-diclorofenilcarbamoilmetil-oxetano,  
10 3-etil-3-N-estearilcarbamoilmetil-oxetano, 3,3-bis-fenoximetil-oxetano, 3,3-bis-(4-clorofenoximetil)-oxetano, 3,3-bis-(2,4-diclorofenoximetil)-oxetano, 3,3-bis-(carbamoilmetil)-oxetano, 3-fenoximetil-3-carbamoilmetil-oxetano. Otros oxetanos adecuados son, por ejemplo, 3-metil-3-cianetoximetil-oxetano, 3-etil-3-cianetoximetil-oxetano, tris-(3-etil-oxetanilmetil)-fosfito, tris-(3-etil-oxetanilmetil)-fosfato, tris-(3-metil-oxetanilmetil)-fosfito. Otros oxetanos adecuados se desprenden, por ejemplo, de la publicación alemana  
15 DAS 1 668 900, columna 3 y 4.

Naturalmente se pueden emplear también los análogos  
20 al oxetano de los derivados de glicidilo más arriba mencionados, por ejemplo, 3-etil-3-acriloxi-oxetano, 3-etil-3-metacriloxi-oxetano, 3-metil-3-tricloroacetoxi-oxetano etc.

De entre los di- y polioxetanos utilizables según la presente invención son de especial importancia los productos de  
25 reacción de 3-alkil-3-hidroximetil-oxetanos con ácidos di- y policarboxílicos, así como con di- y poliisocianatos. También los di- y poliésteres de los hidroxioxetanos derivados de dioles y polioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos son muy bien adecuados.

Debido al reducido impedimento estérico del grupo  
30 hidroxilo formado en la reacción de los oxetanos con grupos ácido

sulfónico reaccionan los oxetanos en la mayoría de los casos más rápidamente como compuestos bifuncionales que los correspondientes oxiranos.

Los oxiranos tienen, como productos de partida dentro del margen del procedimiento de la presente invención preferencia con respecto a los oxetanos. Oxiranos especialmente preferentes son etilenóxido, propilenóxido, estirenóxido, 1,1,1-triclorobuten-3,4-óxido y epiclorohidrina.

Los oxiranos ó bien oxetanos que se emplean en el procedimiento de la presente invención, ó bien sus cantidades, se seleccionan de manera que la proporción de equivalencia entre los grupos epóxido ó bien oxetano y los grupos ácido sulfónico se encuentran entre 0,1 : 1 y 10 : 1, preferentemente entre 0,6 : 1 y 2 : 1. Con una proporción de equivalencia de  $< 1 : 1$  se esterifican los grupos  $SO_3H$  existentes solo parcialmente por lo que los productos del procedimiento de la presente invención llevan aún grupos ácido sulfónico libres, pudiendose variar la hidrofilia de los productos del procedimiento de la presente invención producida por éstos grupos ácido sulfónico por la mencionada proporción de equivalencia dentro del margen de 0,1 : 1 hasta 1 : 1. Naturalmente se puede emplear también en exceso el componente epóxido ó bien oxetano, para, por ejemplo, al emplear mono-epóxidos ó bien mono-oxetanos garantizar una esterificación cuantitativa de los grupos ácido sulfónico ó, al emplear compuestos con más de un grupo epóxido ó bien oxetano incorporar grupos epóxido ó bien oxetano en los productos del procedimiento de la presente invención. Los grupos epóxido incorporados de ésta manera se pueden utilizar en las ulteriores reacciones, tales como, por ejemplo, trimerización de los grupos isocianato, formación de oxazolidona ó reticulación de amina. Por otra parte se ha de tener en consideración que la presencia de

grupos epóxido libres puede influenciar la estabilidad al almacenamiento durante largo tiempo de los productos del procedimiento de la presente invención. Un exceso en caso dado empleado en monoepóxido ó bien monooxetano se puede eliminar, en caso deseado, una vez terminado el procedimiento de la presente invención, destilativamente del producto del procedimiento de la presente invención.

La realización del procedimiento de la presente invención es muy sencillo y se efectúa, por lo general, a temperaturas desde 0 a 190°C, preferentemente 20 - 140°C.

Al trabajar en forma discontinua se introduce el poliisocianato preferentemente a temperatura ambiente en un recipiente provisto de agitador y se introduce y agita el epóxido ó bien oxetano. La reacción se inicia por lo general inmediatamente bajo autocalentamiento. Cuando la proporción en grupos ácido sulfónico en el poliisocianato asciende a más de aproximadamente un 10 % puede ser conveniente efectuar la reacción a temperaturas más bajas, por ejemplo, entre 0 y 20°C y, en caso dado, trabajar bajo enfriamiento. Una medida de éstas, sin embargo, por regla general no es necesaria, ya que el calentamiento de la mezcla de reacción a, por ejemplo, 140°C ó también más no es desventajoso.

Sí se dá valor a una reacción rápida dentro de un breve tiempo, así como en el caso de emplear epóxidos y oxetanos líquidos a temperatura ambiente ó bien isocianatos viscosos puede ser conveniente efectuar la reacción a temperatura más elevada, por ejemplo, entre 40 y 140°C, en casos especiales puede llegar la temperatura hasta aproximadamente 190°C.

Los epóxidos gaseosos se introducen convenientemente bajo agitación en el poliisocianato. La reacción se realiza preferentemente libre de disolventes, pero naturalmente también se puede trabajar en presencia de disolventes inertes, tales como, por

ejemplo, dicloroetano, cloroformo, tetracloroetano, triclorofluorometano, acetona, tolueno ó clorobenceno.

La reacción de ácidos poliisocianatos sulfónicos sólidos con epóxidos no presenta problemas, yá que durante la reacción los ácidos sulfónicos sólidos se disuelven rápidamente. Los productos del procedimiento son por lo tanto, por regla general, líquidos homogéneos ó resinas viscosas hasta sólidas. En el caso de una reacción solo parcial con el epóxido se pueden obtener también dispersiones que contienen aún ácido isocianatosulfónico sólido.

Según un modo de trabajo especialmente preferente se emplean soluciones de los ácidos isocianatosulfónicos en fosfatos orgánicos para la reacción con oxiranos ó bién oxetanos. En lugar de fosfatos se pueden emplear también fosfitos, fosfonatos y pirofosfatos orgánicos. Preferentemente se efectua yá la sulfonación en presencia de los fosfatos y directamente a continuación se efectua la reacción según la presente invención. Sí se emplean fosfatos orgánicos ácidos ó sí a continuación a la sulfonización se presentan reacciones de re-esterificación entre el ácido isocianatosulfónico y el fosfato, puede reaccionar también el grupo OH del fosfato con los oxiranos ó bién oxetanos, lo que se ha de tener en consideración al calcular las proporciones cuantitativas.

Fosfatos, fosfitos, fosfonatos ó pirofosfatos adecuados se mencionan, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 510 693. Tiene especial preferencia el tris-(2-cloroetil)-fosfato.

Es especialmente ventajoso realizar la reacción de los ácidos isocianatoarilsulfónicos con oxiranos ó bién oxetanos directamente a continuación de la reacción de sulfonación. Esta manera de proceder tiene la ventaja especial de que se suprime un aislamiento de los ácidos isocianatoarilsulfónicos libres, extraordi-

nariamente sensibles a la humedad. Así consiste una forma del procedimiento especialmente preferente en sulfonar el poliisocianato, por ejemplo, el toluilendiisocianato ó diisocianatodifenilmetano en un disolvente, tal como clorobenceno, y hacer reaccionar la suspensión así formada con un oxirano ú oxetano. Como generalmente también la reacción de fosgenación para la obtención del poliisocianato se efectua en un disolvente inerte, tal como clorobenceno, se pueden realizar la fosgenación, sulfonación y esterificación directamente en forma consecutiva sin que sea necesario aislar una de las etapas intermedias. Se obtienen así, partiendo de la diamina correspondiente, directamente los productos del procedimiento de la presente invención como solución ó bién dispersión en el disolvente empleado.

Sí se ha de sulfonar y esterificar solo menos de aproximadamente un 50 % del poliisocianato entonces se puede trabajar también bajo ausencia de disolventes orgánicos. La sulfonación conduce entonces a una suspensión del poliisocianato sulfonado en el isocianato de partida sin reaccionar. Durante la reacción con el oxirano ó bién oxetano se disuelve por lo general la fase sólida suspendida y se obtiene una solución del éster del ácido sulfónico en el isocianato de partida. Debido a la elevada proporción entre los grupos NCO y los grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  en éste caso el peso molecular de los ésteres del ácido isocianato-arilsulfónico es más bajo que en la sulfonación completa del poliisocianato.

Por ejemplo, según el método libre de disolvente se pueden obtener soluciones viscosas de toluilendiisocianato modificado con grupos éster de ácido sulfónico. Estas soluciones se pueden emplear como tales en lugar del toluilendiisocianato sin modificar, pero también se puede separar por destilación el toluilendiisocianato libre y aislar el isocianato de éster de ácido sulfónico resinoso. Este se puede emplear como tal, por ejemplo, en lacas pul-

verulentas ó también disuelto en disolventes ó en poliisocianatos arbitrarios, también alifáticos.

Al emplear productos de fosgenación en bruto de condensados de anilina-formaldehído como poliisocianatos se recomienda el método libre de disolvente solo cuando se sulfona menos de 5 aproximadamente un 30 % y, especialmente, un 5 - 20 % del poliisocianato y se hacen reaccionar con oxiranos ó bien oxetanos, yá que tanto la sulfonación como la esterificación, que por regla general se realiza a continuación de la uretanozación, vá acompañada de un 10 considerable aumento de la viscosidad.

Sí se ha de alcanzar un grado de sulfonación más alto, entonces se recomienda también aquí el empleo simultaneo de un disolvente ó la realización de la sulfonación directamente a continuación a la fosgenación antes de separar por destilación el disolvente empleado para la fosgenación. 15

En la reacción de ácidos isocianatoarilsulfónicos con oxirano ó bien oxetano se ha de prestar atención a que la primera etapa de reacción, la abertura de anillo del heterociclo, se realice bajo esterificación muy rápidamente, en los oxiranos 20 practicamente en forma inmediata. La segunda etapa de reacción, la reacción del grupo OH aquí formado con los grupos isocianato existentes, transcurre por el contrario considerablemente más lenta, especialmente en la mayoría de los oxiranos. Esto tiene como consecuencia que al emplear monocoxiranos ó bien oxetanos el aumento de 25 la viscosidad se efectua lentamente y para la aceleración de la segunda etapa de reacción se han de emplear temperaturas más altas y/ó catalizadores, tales como por ejemplo, compuestos organometálicos, tales como dioctoato de estaño ó dilaurato de estaño dibutílico.

Sí por el contrario se emplean oxiranos bi- ó 30 polifuncionales entonces se presenta practicamente inmediatamente un

aumento de la viscosidad muy fuerte y hasta un esponjamiento total. Por lo general se emplean por lo tanto los oxiranos ó bién oxetanos bi- ó polifuncionales solo en cantidades subordinadas junto con correspondientes oxiranos ó bién oxetanos monofuncionales ó con

5 grados de sulfonación inferiores a un 30 %.

Como ya se ha mencionado al principio, en el procedimiento de la presente invención se forman por lo general poliisocianatos modificados que llevan grupos isocianato libres y grupos uretano que pueden seguir reaccionando a los correspondientes com-

10 puestos que llevan grupos alofanato. Bajo ausencia de catalizadores que aceleren una formación de alofanato de éstas no se observa ó solo en grado muy subordinado ésta reacción subsiguiente (tercera etapa del procedimiento de la presente invención) a no ser que los productos del procedimiento de la presente invención se calienten du-

15 rante un largo periodo de tiempo a temperatura más elevada, es decir, por ejemplo, superior a 100°C. Una formación de alofanato puede ser sin embargo deseable para elevar la funcionalidad NCO. En un caso de éstos se recomienda el empleo de catalizadores aceleradores de la formación de alofanato de los grupos uretano y grupos isociana-

20 to en la forma descrita, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 040 645 ó bién patente US 3 769 318. Un ejemplo típico de un catalizador de éstos es el acetato de cinc acético.

Los productos obtenidos por el procedimiento de la presente invención son valiosos materiales de partida para la

25 obtención de resinas de poliuretano por el procedimiento de poliadiación de isocianato. Son adecuados, por ejemplo, para la obtención de elastómeros compactos ó celulares, espumas blandas, espumas semi-duras y espumas duras, especialmente cuando se imponen grandes exigencias a la densidad de reticulación, al comportamiento contra el

30 fuego y degradación. Así, los poliisocianatos según la presente in-

vención son adecuados, por ejemplo, para la obtención de materiales de tapicería, colchones, bases elásticas, asientos para automóviles, materiales amortiguadores, amortiguadores contra los golpes, materiales de construcción, aislamientos amortiguadores del ruido, materiales receptores de humedad, por ejemplo, en el sector de la higiene, para la preparación de sustratos para la cría de plantas, así como la protección contra el calor y el frío. Los poliisocianatos según la presente invención son especialmente adecuados para la fabricación de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos, por ejemplo, en analogía al procedimiento descrito en la patente alemana 2 310 559, publicación alemana DOS 2 227 147, 2 359 608, así como para recubrimientos de superficie, impregnaciones y adhesiones. Por dispersión de los poliisocianatos de la presente invención en agua, en caso dado en presencia de bases, se pueden preparar emulsiones acuosas.

En los ejemplos 1 - 7 a continuación se emplearon los siguientes ácidos isocianatoarilsulfónicos (todos los porcentajes se refieren a por ciento en peso):

Poliisocianato sulfonado I:

2000 g de una mezcla de un 60 % de 2,4-diisocianatodifenilmetano y un 40 % de 4,4'-diisocianatodifenilmetano se gasifica a temperatura ambiente con una mezcla de trióxido de azufre/nitrógeno hasta la recepción de 235 g de trióxido de azufre. El producto tenía una viscosidad de 4000 cP y un contenido en azufre de un 4,1 %, correspondiente a un contenido en  $\text{SO}_2$  de un 10,25 %. Contenido en NCO: 30 %.

Poliisocianato sulfonado II:

Como I, pero preparado con 116 g de trióxido de azufre.

5 Viscosidad 100 cP.

Contenido en azufre 2 %, correspondiente a un contenido en  $\text{SO}_3\text{H}$  de un 5 %.

Contenido en NCO: 31,5 %.

10 Poliisocianato sulfonado III:

Del producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído se separa por destilación a  $25^\circ\text{C}$  presenten una viscosidad de 400 cP. El producto obtenido se sulfona bajo  
15 agitación conduciendo por encima una mezcla de trióxido de azufre/nitrógeno, hasta un contenido en azufre de un 1,0 %. Viscosidad: 2200 cP a  $25^\circ\text{C}$ . Contenido en  $\text{SO}_3\text{H}$ : 2,5 %, contenido en NCO 29,1 %.

Las viscosidades indicadas en los ejemplos se  
20 determinaron a  $25^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 1:

9,25 g (0,1 Mol) de epíclorohidrina se agitan en  
25 560 g (aproximadamente 2 Moles) del poliisocianato sulfonado III a  $27^\circ\text{C}$ . La temperatura sube a  $34^\circ\text{C}$  y baja de nuevo después de 6 horas. La viscosidad sube de 2200 cP a unos 5000 cP para subir poco en los días siguientes. Después de 16 días asciende a 8000 cP, después de 3 meses a 17 000 cP.

Ejemplo 2

Se procede como en el ejemplo 1, pero se agregan 18,5 g (0,2 Moles) de epiclorohidrina. La viscosidad asciende al final de la reacción aproximadamente a 4800 cP. Después de 16 días asciende a 16000 cP, después de 3 meses a 50 000 cP.

Ejemplo 3

Se procede como en el ejemplo 1, pero sin embargo se agregan 27,75 g (0,3 Moles) de epiclorohidrina. La viscosidad asciende al final de la reacción aproximadamente a 4000 cP. Después de 16 días se encuentra en 22 000 cP, después de 3 meses a 100 000 cP.

Ejemplo 4

Se procede como en el ejemplo 1, pero se agregan sin embargo 37 g (0,4 Moles) de epiclorohidrina. Viscosidad final: unos 3000 cP. Después de 16 días: 22 000 cP, después de 3 meses 180 000 cP.

Los ejemplos 1 - 4 demuestran que la presencia de grupos epoxi en exceso influencia la estabilidad al almacenamiento de los poliisocianatos.

Ejemplo 5

5,1 g (0,015 Moles) de bis-fenol-A-bis-glicidil-éter (líquido) se agitan en 560 g (aproximadamente 2 Moles) del poliisocianato sulfonado III. La temperatura sube de 30°C a 33,5°C y baja de nuevo después de 2 horas. Viscosidad final: 7000 cP, después

de 14 días: 8500 cP, después de 3 meses 16 000 cP.

Ejemplo 6

5                   Se procede como en el ejemplo 5, pero se emplean  
sin embargo 6,8 g (0,02 Moles) del bis-epóxido. La temperatura  
sube a 36°C. Viscosidad final: 8000 cP, después de 14 días: 9500 cP,  
después de 3 meses: 22 000 cP.

10 Ejemplo 7

                  Se procede como en el ejemplo 5 pero sin embargo  
se agregan 13,4 g (0,04 Moles) del bis-epóxido. Viscosidad final:  
35 000 cP, después de 14 días: 93 000 cP, después de 3 meses:  
15 110 000 cP.

Ejemplo 8

                  26 g de uretdiona humedecida con tolueno del ácido  
20 diisocianatotoluensulfónico (obtenida de toluilendiisocianato,  
mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 80:20), correspondientes a un 20 g  
de sustancia seca, se suspenden en 50 g de tolueno. En la suspensión  
finamente particulada se gotean bajo agitación a 60°C, en el plazo  
de 10 minutos, 7,5 g de epíclorohidrina. Se sigue agitando aún  
25 durante 2 horas a 60°C, mientras el isocianato suspendido se disuel-  
ve cada vez más. Al final de la reacción se ha formado una reducida  
cantidad de un precipitado resinoso y una solución casi clara.

                  La solución contiene 29 g de un éster uretanalquí-  
lico de ácido isocianatoarilsulfónico sólido, resinoso. El isocianato

es, aplicado en solución toluénica, formador de película. Al mezclar con un polipropilenglicoléter del índice OH 112 se forma un recubrimiento claro resistente a los arañazos de excelente adhesión. En lugar de epíclorohidrina se puede emplear también 1,2-butenóxido.

5

#### Ejemplo 9

174 g de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 80:20) en 300 g de clorobenceno seco se hacen reaccionar a 23 - 30°C en el transcurso de unas 2 horas con 80 g de trióxido de azufre formandose una suspensión de partícula fina del ácido toluilendiisocianato monosulfónico dímero. El trióxido de azufre se libera mediante una débil corriente de nitrógeno del oleum al 65 % calentado y se introduce en forma gaseosa, diluido con nitrógeno, en la solución de isocianato. A la suspensión obtenida se le agregan a 60°C, en el transcurso de 20 minutos, 92,5 g de epíclorohidrina. A continuación se sigue agitando (unas 2 horas) a 60°C hasta que se haya formado una solución clara.

15

La solución suministra al separar por destilación el disolvente 343 g de un éster uretanalquílico de ácido isocianatoarilsulfónico sólido resinoso. El producto se disuelve en tetrahidrofurano. En mezcla con butan-1,4-diol suministra la solución recubrimientos claros, resistentes a los arañazos, de excelente adhesión.

25

#### Ejemplo 10

522 g de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros: 2,4:2,6 = 80:20) se hacen reaccionar a 23 - 30°C en el transcurso de unas 2 horas con 80 g de trióxido de azufre formandose una sus-

30

pensión espesa del ácido tolulendiisocianatomonosulfónico dímero en tolulendiisocianato.

5 A la suspensión obtenida se le agregan a 60°C en el transcurso de 30 minutos 92,5 g de epiclorohidrina. Después de seguir agitando durante 1 hora a 60°C se ha formado una solución clara. Esta solución de éster uretanalquílico de ácido isocianato-  
10 arilsulfónico en tolulendiisocianato se puede emplear, por ejemplo, en lugar de tolulendiisocianato, para la obtención de materiales espumados flexibles-elásticos. Se obtienen productos con mayor densidad de reticulación, mejor adhesión y mejor comportamiento contra el fuego.

Separando por destilación de ésta solución el tolulendiisocianato en exceso se obtiene una resina de color ambar que es soluble en tetrahidrofurano y en hidrocarburos halogenados,  
15 así como ésteres y cetonas, y es adecuada para la preparación de recubrimientos duros y blandos con buena capacidad de adhesión.

#### Ejemplo 11

20 En 560 g del poliisocianato sulfonado II se introducen y agitan 9,25 g de epiclorohidrina. La temperatura sube aquí de 28°C a 32°C. La viscosidad asciende 1 día más tarde a 130 cP, después de 3 meses a 260 cP.

#### 25 Ejemplo 12

Se procede como en el ejemplo 11, pero se agregan, sin embargo 18,5 g de epiclorohidrina. La viscosidad asciende después de 1 día a 170 cP, después de 1 mes a 750 cP y se mantiene  
30 entonces constante.

Ejemplo 13

Se procede como en el ejemplo 11, pero se agregan, sin embargo 27,8 g de epíclorohidrina. La viscosidad asciende después de 1 mes a 1100 cP, después de 3 meses a 1200 cP.

Ejemplo 14

Se procede como en el ejemplo 11, pero, sin embargo se agregan 37 g de epíclorohidrina. La viscosidad asciende después de 1 mes a 1150 cP, después de 3 meses a 7000 cP (influencia de la epíclorohidrina libre).

Ejemplo 15

Se procede como en el ejemplo 11 pero, sin embargo, se agregan 46,2 g de epíclorohidrina. La viscosidad asciende, después de 1 día a 80 cP, después de 1 mes a 900 cP, después de 3 meses a 7000 cP.

Ejemplo 16

En 100 g de 2,4-diisocianatotolueno se gotean bajo agitación, en el transcurso de 30 minutos, 10 g de ácido sulfúrico al 100 %. Bajo aumento de la temperatura y desarrollo de CO<sub>2</sub> se obtiene un precipitado basto del isocianato sulfonado que contiene grupos uretdiona y úrea.

A la suspensión basta obtenida se le gotean a temperatura ambiente 18,5 g de epíclorohidrina y a continuación se eleva la temperatura a 80°C. Se forma primeramente una dispersión.

de partícula muy fina que a continuación se transforma en una solución viscosa clara. Se obtiene una solución viscosa, verde fluorescente del éster uretanalquílico del ácido isocianatoarilbiuretsulfónico en toluilendiisocianato en exceso.

5 La solución endurece al aire a revestimientos claros, hidrófobos, resistentes a los arañazos. La adición de polioles acelera el endurecimiento.

#### Ejemplo 17

10 Se procede como en el ejemplo 16 pero empleando 15 g de ácido sulfúrico y 20,8 g de epíclorohidrina. Se obtiene una resina dura, que es soluble, por ejemplo, en cloroformo y suministra películas duras, claras, resistentes a los arañazos y de buena ad-  
15 hesión sobre vidrio.

#### Ejemplo 18

20 Se procede como en el ejemplo 16 pero empleando sin embargo, 23,2 g de 3-etil-3-hidroximetil-oxetano en lugar de epíclorohidrina.

Se obtiene una resina blanda, ligeramente turbia que es soluble en disolventes orgánicos y suministra revestimientos claros y duros con buena adhesión.

25

#### Ejemplo 19

Del producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído se separa por destilación tanto diisocianato difenilmetano de manera que el residuo de destilación a 25°C

30

presente una viscosidad de 100 cP. (Proporción de 2 núcleos: 60 % en peso, proporción de 3 núcleos: 21 % en peso, proporción de poliisocianato de mayor nucleidad: 19 % en peso).

5 A 1 kg de ésta mezcla de poliisocianato se gotean a temperatura ambiente 50 g de ácido sulfúrico concentrado (al 96 %). Bajo ligero aumento de la temperatura y desarrollo de CO<sub>2</sub> se forma un producto de sulfonación conteniendo grupos úrea que en parte está disuelto, en parte suspendido en forma basta. A esto se agregan 60 g de epiclorohidrina y para completar la reacción se calienta durante 7 horas a 90°C. Se obtiene una solución viscosa, solo ligeramente turbia, del éster uretanalquílico del ácido isocianatoarilbiuretsulfónico en isocianatos de partida.

#### Ejemplo 20

15 Se procede como en el ejemplo 19, pero el ácido sulfúrico se disuelve en 100 g de tris-cloroetilfosfato. Se forma una solución clara del producto de sulfonación. Después de la adición de la epiclorohidrina no se necesita calentar.

20

#### Ejemplo 21

26 g de uretdiona del ácido diisocianatotoluen-sulfónico humedecido con tolueno (obtenido de tolulendiisocianato, mezcla de isómeros 2,4:2,6 = 80:20) correspondiente a 20 g de sustancia seca, se suspenden en 50 g de clorobenceno. En la suspensión finamente particulada se gotean bajo agitación, a temperatura ambiente, 5 g de 1,6-diisocianatohexano y 7 g de óxido propilénico. Después de agitar durante 1 hora se obtiene una solución clara. La separación por destilación del clorobenceno suministra una resina

25

30

clara (31,3 g), que se disuelve en cloroformo y acetato de glicolmonometiléter.

La solución suministra sobre placas de vidrio películas claras, duras y de buena adhesión.

5

#### Ejemplo 22

150 g del poliisocianato modificado con grupos éster ácido sulfónico, obtenido según el ejemplo 1, se mezclan con 20 g de triclorofluorometano. A esto se agrega en una sola vez una mezcla de 150 g de silicato sódico al 44 % ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2$ ) y 1,5 g de trietilamina.

La mezcla se espuma y suministra un material espumado inorgánico-orgánico duro, resistente a la presión del RG 230.

15

Al llamear el material espumado con la llama de un mechero de Bunsen demuestra ser autoextinguible. Las propiedades del material espumado corresponden aproximadamente a aquellas que se obtienen a base de un poliisocianato sulfonado según la publicación alemana DOS 2 227 147, el poliisocianato empleado es sin embargo hidrófobo, menos sensible a la humedad y está libre de olor a  $\text{SO}_2$ .

20

Un resultado correspondiente se logra con el poliisocianato del ejemplo 2.

25

En la tabla a continuación se relacionan las proporciones de equivalencia que se emplea en los ejemplos 1 - 21 entre grupos isocianato y grupos ácido sulfónico y entre oxirano ó bien oxetano y grupos ácido sulfónico:

Ejemplo Nº	<u>NCO</u>	<u>Oxirano (Oxetano)</u>
	$SO_3H$	$SO_3H$
1	22	0.55
2	22	1.1
3	22	1.67
4	22	2.2
5	22	0.17
6	22	0.22
7	22	0.44
8	2	1.03
9	2	1.0
10	6	1.0
11	12	0.28
12	12	0.56
13	12	0.84
14	12	1.12
15	12	1.4
16	9.4	2.0
17	5.6	1.5
18	9.4	2.0
19	12	1.3
20	12	1.3
21	2.75	1.5

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 mezclas de poliisocianatos con un contenido en grupos isocianato, en caso dado  
5 parcialmente presentes en forma dimerizada, de un 4 - 48 % en peso, grupos de fórmula  $\text{SO}_2\text{-O-}$ , que en caso dado forman parte de un grupo de éster alquílico de ácido arilsulfónico, de un 0,3 hasta 38 % en peso, grupos uretano  $\text{-NH-CO-O-}$  de un 0 hasta 25 % en peso y grupos alofanato  $\text{-NH-CO-N-CO-O-}$  de un 0 hasta 28 % en peso, ascendiendo  
10 los dos últimos grupos mencionados juntos a como mínimo un 0,4 % en peso y como máximo a un 28 % en peso, y los grupos mencionados en segundo y tercer lugar juntos como máximo a un 38 % en peso, caracterizado porque ácidos isocianatoarilsulfónicos que llevan como  
15 mínimo dos grupos isocianato, cuyos grupos isocianato se pueden presentar como mínimo parcialmente en forma dimerizada, se hacen reaccionar, en caso dado en mezcla con mono- y/o poliisocianatos libres de grupos ácido sulfónico, a  $0 - 190^\circ\text{C}$ , con oxiranos y/o oxetanos, seleccionándose la clase y las proporciones cuantitativas de los reactantes de manera que la cantidad total de los grupos  
20 isocianato, inclusive los grupos isocianato, en caso dado presentes en forma dimerizada, con respecto a los grupos ácido sulfónico, sea superior a 1 y la proporción de equivalencia entre los grupos oxirano ó bien oxetano y los grupos ácido sulfónico se encuentre entre 0,1 y 10.

25  
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliisocianatos aromáticos, libres de grupos ácido sulfónico, en una primera etapa de reacción, se sulfonan en forma en sí conocida y la mezcla de poliisocianato que se obtiene en ésta  
30 sulfonación, compuesta como mínimo parcialmente de ácidos isocianato-

4

arilsulfónicos se hace reaccionar sin ulterior elaboración con los oxiranos y/o oxetanos.

3. Procedimiento para la obtención de mezclas de polisocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5

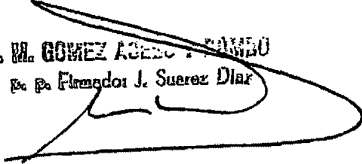
Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,

11 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGUDO F. RAMBO  
E. p. Firmador J. Suarez Diaz



26