

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	11 21	NUMERO 469402	19 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION - 3 MAYO 1978	

5.ENE.1978
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción según el contenido de la Memoria adjunta.
PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO P 27 19 970.8	4 de mayo de 1.977	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE POLIADICION DE POLIISOCIANATO.
--

71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES) Artur Reischl, Henning Klussmann, Eugen Velker.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato empleando como reactor un tubo de flujo de reacción de varias fases.

5 Según el actual estado de la técnica se obtienen la mayoría de los materiales sintéticos de poliuretano no celulares en una caldera provista de agitador. Aquí se alimentan los componentes de partida, así como en caso dado un disolvente adecuado, desde distintos lugares a la caldera provista
10 de agitador y mediante amasamiento de la mezcla con elementos rotantes se ponen en contacto entre sí. El calor de reacción es evacuado a través de las paredes de la caldera. Lo desventajoso en este procedimiento son sin embargo los largos recorridos de transporte dentro de la mezcla de reacción, el tratamiento irregular del producto, el amplio margen de tiempo
15 de residencia, el mal intercambio térmico y de material, los altos gastos de inversión y la propensión a averías debido a los agitadores mecánicos.

También se conocen ya procedimientos para la
20 obtención continua de poliuretanos. Así describe la publicación alemana DOS 2.059.570 un procedimiento continuo de una sola etapa para la obtención de poliuretanos termoplásticos, en máquinas de tornillo sinfín, donde

- a) en una primera zona de la máquina de tornillo sinfín se mezclan un diisocianato, un compuesto polihidroxílico de alto peso molecular, un agente prolongador de cadena y un catalizador,
25
b) la mezcla de reacción se conduce después a través de una segunda zona donde se mezcla bajo los efectos de altas sollicitudes de cizallamiento y
30

c) la mezcla de reacción se traslada finalmente en forma continua a una zona de conformación donde se conforma por extrusionado.

5 Como se ha demostrado, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2.059.570 no se pueden obtener productos homogéneos, libres de nudos y de coagulos. Esta dificultad se puede eliminar sí, según la publicación alemana DOS 2.302.564 en determinados lugares de la máquina de tornillo sinfín se disponen elementos amasadores de mezcla intensa, 10 pero la posición de estos elementos amasadores es sin embargo específica de los productos y se ha de determinar de nuevo con cada variación de la receta. Desventajoso son para la fabricación de poliuretanos en máquinas de tornillo sinfín en todos los casos, sin embargo, los costes de inversión relativamente 15 altos, la limitación de la aplicación a productos altamente viscosos, las piezas rotantes y el pequeño volumen de reacción disponible. Además, el calor de fricción producido por el árbol de tornillo sinfín se aprecia en forma molesta ya que se ha de evacuar adicionalmente al calor de reacción.

20 Se ha descubierto ahora sorprendentemente que se pueden obtener productos de poliadición de poliisocianato en forma continua en presencia de agua y/o disolventes o bien agentes de dispersión orgánicos, así como en caso dado de gases de propulsión inertes, en forma continua en evaporadores de 25 tubo de serpentín. Los evaporadores de tubo de serpentín se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.667.051 y DAS 1.921.045 como aparatos adecuados para la evaporación de soluciones de un sólido o bien para eliminar los componentes fácilmente volátiles de mezclas de sustancias. La realización 30 de reacciones de polimerización en tales evaporadores de tubo

de serpentín ni se describe ni se evidencia mediante las publicaciones mencionadas.

5 Como se ha demostrado tales evaporadores son también excelentemente adecuados como reactores para las reacciones continuas de poliadición de poliisocianato bajo condiciones cuidadosas y con altos rendimientos en volumen/tiempo. El evaporador de tubo de serpentín que sirve como tubo de reacción se compone de un tubohelicoidal, inclinado hacia abajo, calentable o también enfriable por secciones, donde los productos de partida se alimentan desde arriba. Debido al calor de reacción que se libera se calienta la mezcla y, según la presión empleada (10mbar hasta 100 bar, preferentemente 100 mbar hasta 10 bar) comienza a hervir en el tubo. Los disolventes o bien los agentes de dispersión que se evaporan mantienen la mezcla a la temperatura de reacción y sirven simultáneamente, junto con el gas inerte en caso dado empleado simultáneamente, como gas propulsor para el transporte y para la mezcla del material de reacción. Debido a la poliadición y evaporación del disolvente o bien del agente de dispersión que se desarrolla simultáneamente se concentra el producto de reacción al 10 atravesar el tubo desde arriba hacia abajo y pasa finalmente al estado de una fusión de polímero (o bien a temperaturas de procedimiento más bajas de un polvo de polímero).

15 El objeto de la invención es un procedimiento continuo para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato por reacción de poliisocianatos con compuestos que muestran como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los isocianatos, en presencia de agua y/o disolventes o bien agentes de dispersión orgánicos y/o gases de propulsión inertes, así como en caso dado catalizadores, caracterizado porque la 25 30

mezcla líquida de los componentes de partida, o una solución o dispersión de los componentes de partida en el disolvente o bien agente de dispersión empleado, en caso dado junto con un gas de propulsión inerte, se introduce en un tubo de flujo helicoidal con un diámetro interior de tubo entre 3 y 100 mm, preferentemente entre 8 y 70 mm, una proporción entre diámetro del tubo y longitud del tubo de 1:100 hasta 1:3.000, preferentemente 1:400 hasta 1:1.500, y una proporción entre diámetro del tubo y diámetro de la hélice entre 1:5 y 1:100, preferentemente entre 1:10 y 1:40, encontrándose la caída de presión a lo largo del tubo de reactor entre 10 mbar y 100 bar, preferentemente 100 mbar y 20 bar, seleccionándose las proporciones cuantitativas de los componentes de partida, los disolventes o bien agentes de dispersión y el gas propulsor inerte de manera que la proporción de la fase gaseosa total en el tubo de reacción se encuentre entre un 10 y 90% en peso, preferentemente entre un 20 y 70% en peso, la velocidad del gas en el tubo ascienda a 20 hasta 300 m/seg. y el tiempo de residencia medio de los reactantes en el tubo sea inferior a 5 minutos, preferentemente, inferior a 2 minutos, evacuándose el calor de reacción que se forma directamente a través del envolvente del tubo que se puede enfriar o bien calentar por secciones, de manera que la temperatura de reacción se encuentre entre 20 y 250°C, preferentemente entre 50 y 230°C, con especial preferencia entre 60 y 200°C, y a continuación se extrae el producto de reacción sólido y/o líquido, así como el gas soporte inerte y/o el disolvente o bien agente de dispersión en forma de vapor por el extremo del tubo de reacción.

En el procedimiento de la presente invención se forma dentro del tubo de reacción, (denominado a continua-

ción "tubo de flujo de varias fases") un flujo anular de capa delgada, en sí cerrado, de la mezcla de reacción líquida, que mediante llevado adecuado de la temperatura se mantiene preferentemente dentro de un margen de viscosidad entre 10 y 10.000 P, con especial preferencia entre 50 y 3.000 P, a la que por la corriente del gas se le impulsa una corriente circular entre la superficie del líquido y la pared del tubo. La corriente de gas se compone aquí tanto del gas inerte en caso dado empleado como también del disolvente y/o agente de dispersión que se evapora. En total deberá encontrarse la proporción en peso de esta fase gaseosa en el tubo reactor entre un 10 y 90%, preferentemente entre un 20 y 70%, lo que se logra fácilmente mediante variación de la proporción de mezcla de los distintos componentes de partida.

La ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en que la corriente anular de capa delgada que se forma en la mezcla de reacción bajo los efectos de las fuerzas centrífugas en el tubo de flujo de varias fases de hélice constante se mantiene en la mezcla de reacción en toda la longitud del tubo, encargándose adicionalmente el flujo circular que fluye en sentido transversal entre la pared del tubo y la superficie del líquido de una intensa mezcla de los componentes de reacción, de una rápida evaporación de las partes volátiles y de un intercambio térmico muy rápido a través de la pared del tubo o bien de la corriente de gas, pudiéndose desarrollar la reacción bajo condiciones óptimas. Se alcanzan así rendimientos muy altos con un tratamiento cuidadoso de los productos.

Se ha de considerar como sorprendente que líquidos con una viscosidad de hasta 10.000 P se puedan mover sin

medios de propulsión mecánicos costosos, solo mediante una corriente de gas en un tubo largo de manera que, por una parte, no se presenten incrustaciones que pudieran conducir a daños en el producto por sobrecalentamiento y, por otra parte, la delgada capa del líquido no se rompa. Por las fuerza centrífuga se impulsa la mezcla de reacción líquida siempre hacia fuera. Como ulterior ventaja se ha de mencionar que no se presenta ninguna mezcla de retroceso, por lo que debido al estrecho espectro de tiempo de residencia, es decir, esto es un flujo igualado de la mezcla de reacción a través del tubo de flujo de varias fases, una alta calidad del producto final.

El dispositivo necesario para el procedimiento de la presente invención es compacto y sencillo en su constitución. Debido a la falta de piezas giratorias en el flujo del producto el tubo de flujo de varias fases es poco propenso a averías.

Según una variante especial del procedimiento de la presente invención se alimentan al tubo de flujo de varias fases los distintos componentes de partida desde distintos lugares. Mediante esta adición de los componentes de la reacción, así como en caso dado de catalizadores y/o gases de propulsión tratados térmicamente a través de canales dispuestos en distintos lugares del tubo a la corriente de gas es posible influenciar el desarrollo de la reacción así como la presión, temperatura y velocidad de flujo por secciones. Mediante desarrollo aerodinámico de los canales conducidos a través de la pared del tubo se evita un rasgado del flujo anular en los distintos lugares de alimentación.

Como componentes de partida, a emplear según la presente invención, entran en consideración los poliisociana-

tos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2-4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezcla arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4', 4"-trisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfofenil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen,

por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes ale-
manas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las pu-
blicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliiso-
cianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen,
5 por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US
3.394.164, 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 en la patente
alemana 1.101.394, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así
10 como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos ob-
tenidos por reacciones de telomerización, tal y como se descri-
ben, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocia-
natos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por
ejemplo, en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la
15 patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los
productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados
con acetales según la patente alemana 1.072.385 y los polii-
socianatos que contienen restos de ácido graso polímero según
la patente US 3.455.883.

20 Asimismo es posible emplear los residuos de des-
tilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en
la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos
en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Ade-
más es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocia-
25 natos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla
general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obten-
ción, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como
las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-
30 polimetilenopoliisocianatos, tal y como se obtienen por conden-

sación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodii-
mida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

5 Componentes de partida a emplear según la presente invención son, además, los compuestos con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular por regla general de 400 - 10.000. Entre estos se entienden, además de los compuestos que llevan
10 grupos amino, grupos tiol ó grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que llevan 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 hasta 10.000, preferentemente 1000 hasta 6.000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioéteres,
15 poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas que llevan como mínimo 2, por regla general 2 hasta 8, preferentemente, sin embargo, 2 hasta 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo,
20 que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente, trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la
25 obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos,
30 por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o estas insaturados.

Como ejemplos de los mismos sean mencionados:
ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico,
ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trime-
lítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídri-
do hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido en-
dometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico,
anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y
trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con
ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato
de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en considera-
ción, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3),
butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8),
neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclo-
hexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano,
hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano, pen-
taeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico,
además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,
polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles,
dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden
llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. Tam-
bién se pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejemplo
ε-caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, áci-
do ω-hidroxicapróico.

También los poliéteres que llevan como mínimo
dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres
grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente
invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen,
por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido
etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofu-
rano, óxido estirénico o epiclorhidrina consigo mismo, por ejem-

5 plo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-
10 (1,3) ó -(1,2). trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90% en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización
15 de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

20 De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según el co-componente se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

25 Como poliacetales entran en consideración los compuestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioetoxi-difenildimetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la
30 presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/o hexan
5 diol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenilcarbonato o fosgeno,

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, preferentemente los condensados lineales.

También se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como
15 los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como ácido de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención son, por ejemplo, los descritos en
20 High Plymers. Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, tomo I, 1963, paginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag,
25 München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Naturalmente se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso mo-
30

lecular de 400 - 10.000, por ejemplo mezclas de poliéteres y poliésteres.

5 Como componentes a emplear en caso dado según la invención entran también en consideración los compuestos con como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 32 y 400. También en este caso se entienden entre estos compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que llevan grupos
10 hidroxilo y/o amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos muestran, por regla general, dos a ocho átomos de carbono reactivos con respecto a los isocianatos, preferentemente 2 ó 3 átomos de hidrógeno reactivos.

15 Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), co-
20 tandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, con un peso molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso
25 molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, dihidroximetilhidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-aminopropano, ácido 4-hidroxi- ó -aminoftálico, ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina,
30 4,4'-diaminodifenilmetano, toluilendiamina, metilen-bis-cloro-

anilina, metilen-bisantranilato, diaminobenzoato y las clorofenilendiaminas.

También en este caso se pueden emplear mezclas de distintos compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 32 y 400.

Naturalmente se pueden emplear según la presente invención también compuestos que lleven grupos iónicos o grupos capacitados para la formación de sal y que son en sí conocidos para la obtención de dispersiones de poliuretano iónicos. Tales compuestos se describen detalladamente, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2.550.797.

Según la presente invención se pueden emplear sin embargo también compuestos polihidroxílicos en los cuales estén contenidos productos de poliadición o bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos se obtienen si las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos aminofuncionales) o bien las reacciones de policondensación (por ejemplo entre formaldehído y fenoles y/o aminas) se desarrollan directamente in situ en los compuestos que llevan grupos hidroxilo arriba mencionados. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así como DOS 2.324.134, 2.423.984, 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833 y 2.550.862. También es posible, según la patente US 3.869.413 o bien la publicación alemana DOS 2.550.860 mezclar una dispersión de polímero acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y retirar a continuación el agua de la mezcla. Al emplear compuestos polihidroxílicos modificados de la

clase arriba mencionada como componentes de partida en el procedimiento de poliadición de poliisocianato se forman en muchos casos materiales sintéticos de poliuretano con propiedades mecánicas considerablemente mejoradas.

5 Según la presente invención, se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morforlina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, 10 N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietil-aminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetilfeniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las bases de Mannich, en sí conocidas, de aminas secundarias, tales como dimetilamina y aldehidos, preferentemente formaldehido o cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y fenoles, tales como 15 fenol, nonilfenol, bisfenol.

 Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como 25 sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o ácido etilénico.

 Como catalizadores entran en consideración, además las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, 30 (correspondiente a la patente US 3.620.984), por ejemplo, 2,2,4-

trimetil-2-silamorfolina, y 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disoloxano.

5 Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenadas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquifenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazinas.

10 Según la presente invención, se pueden emplear también como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

15 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido dibutilestánnico, dicloruro-dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, dialauratodibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

20 Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describe en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

25 Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,0001 y 10% en peso, preferentemente 0,001 hasta 1% en peso, referido a la cantidad de mezcla de reacción sin disolvente o bien agente de dispersión.

30 Según la presente invención, se pueden emplear

también, al mismo tiempo, aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma.

5 Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino ó también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminos, tales como dietilamina ácido oléico o dietanolamina ácido esteárico. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos dinaftilmetanodisulfónico o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

10 Como estabilizadores de la espuma entran, ante todo en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por regla general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

15 Según la presente invención, se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además, reguladores de las células de clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, 20 tris-cloroetilfosfato, tricresilfosfato ó fosfato o polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín 25 o creta.

30

Como disolventes o bien agentes de dispersión para los componentes de partida de la reacción de poliación de poliisocianato entran en consideración, según la presente invención, tanto el agua (que en partes también participa en la reacción de poliadicción) como también los distintos disolventes orgánicos inertes con puntos de ebullición entre 30 y 250°C, preferentemente entre 40 y 180°C, por ejemplo, las cetonas, tal como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como las distintas fracciones de hidrocarburo con puntos de ebullición dentro del margen de temperatura arriba indicado, pentano, hexano, benceno, tolueno, xileno, éteres, tal como dietiléter, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano, etilenglicoldimetiléter o dietilenglicoldimetiléter, ésteres, tal como acetato de etilo y acetato de etilenglicolmonometiléter, hidrocarburos clorados, tal como tetraclorocarbono, clorobenceno y clorotolueno, sulfóxido dimetílico y formamida dimetílica. Según la presente invención tienen preferencia el tolueno, la metiletilcetona, la bencina ligera y el agua.

Según una variante especial del procedimiento de la presente invención sirve como agente de dispersión uno de los compuestos polihidroxílicos arriba mencionados, o bien las mezclas de los mismos, preferentemente, sin embargo, un poliéterpoliol. Esto es posible cuando como reactantes para los poliisocianatos se emplean esencialmente cantidades equivalentes de compuestos con mayor reactividad respecto a los grupos isocianato que estos polioles; en relación con esto tienen preferencia la hidrazina, las hidrazinas sustituidas y las poliaminas. Como producto de reacción se obtienen entonces dispersiones estables, de partícula fina de poliúreas o bien polihidrazodi-

carboxilamidas en los polioles como agente de dispersión. Como los polioles durante la reacción esencialmente no se evaporan se ha de emplear en esta variante del procedimiento de la presente invención además del polirol que sirve como agente de dispersión naturalmente además uno de los compuestos volátiles arriba descritos (preferentemente agua) y/o un gas de propulsión inerte. Productos de partida adecuados para esta reacción de poliadición "in situ" y ulteriores detalles respecto a los productos que aquí se forman se desprenden de las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142 así como DOS 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833 y 1.550.862.

Según la presente invención también es posible dejar que paralelo a la reacción de poliadición de poliisocianato, o a continuación a ella, se desarrolle una reacción con formaldehído y sustancias capacitadas para la formación de aminoplasto y/o fenoplasto. Se obtienen entonces productos mixtos de poliadición/policondensación. Componentes de partida adecuados para esta variante del procedimiento de la presente invención y detalles respecto a la forma de llevar la reacción se describen en la publicación alemana DOS 2.639.254.

Como gas inerte a emplear en caso dado simultáneamente entran en consideración, además del nitrógeno, por ejemplo también dióxido de carbono y gases nobles. El procedimiento de la presente invención se puede variar dentro de un amplio margen: ante todo cuando los distintos compuestos que llevan átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff en su reactividad no se diferencian esencialmente entre sí se puede dosificar una mezcla de todos los componentes de partida en el tubo de flujo de varias fases junto con el disolvente o bien agente de dispersión y el gas de propulsión en caso dado a em-

plear simultáneamente. Según la presente invención sin embargo también es posible realizar la reacción de poliadición de poliisocianato en varias etapas. Así se puede, por ejemplo, mezclar previamente los componentes de reacción, por ejemplo, en una caldera provista de agitadores, dejar reaccionar previamente hasta una transformación de un 10 hasta 80%, preferentemente un 20 hasta 70%, y solo entonces alimentar la mezcla de reacción en el tubo de flujo de varias fases. También es posible hacer reaccionar los poliisocianatos primeramente con solo una parte de los compuestos que llevan átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff y hacer reaccionar el producto de adición previo que lleva los grupos isocianato, así obtenido, con el resto de los compuestos activos según Zerewitinoff. A la inversa, naturalmente también se pueden emplear primeramente solo una parte del poliisocianato y preparar así, por ejemplo, un producto de adición previo con grupos hidroxilo en posición final que, entonces, se hace reaccionar con el restante poliisocianato a un polímero.

La reacción previa en caso dado anteconectada a la reacción de poliadición según la presente invención en el tubo de flujo de varias fases, hasta un rendimiento de un 10 hasta 80%, se puede realizar naturalmente no solo en forma discontinua en un aparato agitador en calderas, sino también en forma continua, después de mezcla previa de los componentes de reacción, por ejemplo, en un mezclador de paso, en un tubo de reacción en caso dado calentables, anteconectado al tubo de flujo de hélice (por ejemplo también un segundo tubo de flujo de varias fases).

Naturalmente el procedimiento de la presente invención no está limitado a la obtención de productos de polia-

dición de peso molecular muy alto. Por ejemplo se pueden obtener según la presente invención también prepolímeros que lleven grupos isocianato o bien grupos hidroxilo, de la clase arriba descrita, prácticamente libres de monómeros, lo que para muchos fines de aplicación industriales es de especial interés. La proporción de equivalencia entre los grupos isocianato y los átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff se pueden variar por lo tanto dentro de amplios límites. Por lo general se encuentra entre 0,5 y 3, preferentemente entre 0,8 y 2, con especial preferencia entre 0,9 y 1,2.

Como ya se ha mencionado se pueden alimentar en el procedimiento de la presente invención los componentes de reacción también desde varios lugares al tubo de flujo de varias fases. De esta manera es posible, por ejemplo, sintetizar primeramente en la primera parte del tubo un prepolímero de NCO de un poliisocianato y de un compuesto polihidroxílico de alto peso molecular que, entonces, mediante adición de un agente prolongador de cadena de bajo peso molecular de la clase arriba descrita en la segunda parte del tubo de flujo de reacción se reacciona a un poliuretano de alto peso molecular. Naturalmente se puede efectuar la formación del prepolímero, sin embargo, también en una reacción anteconectada, por ejemplo, en una caldera provista de agitadores y desarrollar solo la reacción de prolongación de cadena, en el tubo de flujo de varias fases, ya que debido al rápido crecimiento de la viscosidad de la mezcla de reacción en una caldera de agitación puede conducir a complicaciones. También es posible realizar la reacción de poliadición en el tubo de flujo de varias fases solo hasta un grado de reacción determinado y después interrumpir la reacción mediante adición de un interruptor de cadena monofuncio

nal con respecto a los isocianatos (por ejemplo un monoalcohol o una monoamina) en forma en sí conocida.

Mediante calentamiento o bien enfriamiento por secciones del tubo de flujo de varias fases helicoidal se puede ajustar el perfil de temperatura deseado, específico para el producto. La temperatura de reacción puede oscilar en el procedimiento de la presente invención entre amplios límites. Por lo general se mantienen temperaturas entre 20 y 250°C. En la reacción de prolongación de cadena con compuestos aminofuncionales se encuentra el margen de temperatura preferente entre 60 y 230°C, en la prolongación de cadena del diol entre 50 y 200°C, con especial preferencia entre 60 y 180°C. Debido a la conducción de la temperatura lo más exacta posible según la presente invención se puede lograr un rendimiento máximo evitándose simultáneamente un daño en el producto debido a sobrecalentamiento.

Según otra variante del procedimiento de la presente invención se conducen los productos obtenidos al final del tubo de flujo de varias fases a un tornillo sinfín conectado a continuación donde, en caso dado se puede desarrollar una reacción ulterior. En este tornillo sinfín conectado a continuación se desgasifica totalmente el producto de reacción altamente viscoso, lo que puede ser de gran ventaja para el ulterior empleo de los productos de poliadición de poliisocianato.

Los ejemplos a continuación describen el procedimiento de la presente invención. Sino se señala otra cosa, las indicaciones cuantitativas se entenderán como partes en peso o bien porcentos en peso.

El tubo de reacción empleado en los ejemplos 1-12 estaba fabricado de acero inoxidable con una longitud de

9 metros, un diámetro interior de 14 mm y presentaba 7 hélices (diámetro de la hélice:400 mm). El tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el tubo de flujo de varias fases ascendió en cada caso aproximadamente a un minuto.

5 EJEMPLO 1.-

En un recipiente provisto de mecanismo agitador, diseñado para una sobrepresión de 6 bar, se mezclan íntimamente 30 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butandiol-1,4 (índice hidroxilo 52,2; índice de acidez 0,6) y 10 0,48 partes en peso de butandiol-1,4 con 52,9 partes en peso de tolueno y a 120°C se mezcla con 4,84 partes en peso de difenilmetan-4,4'-diisocianato fundido bajo agitación, conforme a una proporción entre NCO y OH de 0,996. En el recipiente agitador reaccionan los componentes hasta un grado de transformación de aproximadamente un 20 hasta 50%.

La solución al 40% de los componentes de reacción en tolueno se alimenta con un vaso de 30 kg/h mediante una bomba de engranaje a través de un precalentador que calienta el producto a 190°C, bajo una presión de 7 bar al tubo de flujo de varias fases donde primeramente en una válvula de estrangulación se destensa a 4 bar y a continuación se conduce a través del tubo de flujo helicoidal. En el tubo de flujo se eleva el rendimiento de reacción de un 20 a un 99,5% (equilibrio en 190°C) y paralelo a ello se evapora en tolueno de la mezcla de reacción, lo que acelera esencialmente la reacción. Seguido del tubo de flujo se ha dispuesto un separador en el que los vahos de tolueno se extraen a una presión de 150 Torr mientras el producto de reacción de poliuretano con un contenido en tolueno de 0,1% - 0,5% se extrae con ayuda de una bomba de engranaje de poca anchura.

Una solución al 15% del producto de reacción en metiletilcetona tiene, directamente después de la preparación del poliuretano, una viscosidad de 210 cP/20°C; después de una semana de almacenamiento se mide una viscosidad final de 1110 cP/20°C.

EJEMPLO 2.-

En la misma instalación como descrito en el ejemplo 1 se mezclan intensamente en la caldera de agitación 30 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexandiol - 1,6 (índice hidroxilo 52,2; índice de acidez 0,6) con 0,46 partes en peso de butandiol-1,4 así como 52,9 partes en peso de tolueno y a 120°C se mezcla bajo agitación con 4,84 partes en peso de difenilmetan - 4,4'-diisocianato fundido, correspondiente a una proporción entre NCO y OH de 0,996. La mezcla se reacciona en igual forma como en el ejemplo 1 en el reactor de tubo de flujo de varias fases al poliuretano. El producto de reacción directo tiene como solución al 15% en metiletilcetona una viscosidad de 230 cP/20°C; después de almacenar durante una semana a temperatura ambiente asciende la viscosidad final a 1260 cP/20°C.

EJEMPLO 3.-

En la misma instalación como descrito en el ejemplo 1 se mezclan bajo agitación 30 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexandiol-1,6 (índice hidroxilo 52,2; índice de acidez 0,6) con 0,540 partes en peso de butandiol - 1,4, 0,707 partes en peso de hexandiol - 1,6 así como 56,8 partes en peso de difenilmetan - 4,4' -diisocianato. La mezcla se hace reaccionar en igual forma como en el ejemplo 1 en el reactor de tubo de flujo de varias fases a poliuretano. El producto de reacción directo tiene como solución al 15% en

metiletilcetona una viscosidad de 270 cP/20°C, después de almacenar durante una semana a temperatura ambiente asciende la viscosidad final a 1035 cP/20°C.

EJEMPLO 4.-

5 Análogo al ejemplo 1 se mezclan íntimamente
30 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexandi-
1,6 (índice hidroxilo 133,3; índice de acidez 0,7) con 54,4
partes en peso de tolueno, 6,44 partes en peso de toluilendi-
socioanato, así como 0,012 partes en peso de trimetilolpropano
10 y 0,0005 partes en peso de acetilacetato de hierro (III)
a 80°C, conforme a una proporción entre NCO y OH de 0,996. La
mezcla se hace reaccionar entonces en igual forma como en el
ejemplo 1 a poliuretano en el reactor de flujo de varias fases.
El producto de reacción directo tiene como solución al 30% en
15 acetato de etilo una viscosidad de 10.350 cP/20°C, después de
almacenar durante dos semanas a temperatura ambiente asciende
la viscosidad final a 44.300 cP/20°C.

EJEMPLO 5.-

20 Análogo al ejemplo 1 se mezclan íntimamente a
80°C 30 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y
butandiol-1,4 (índice hidroxilo 52,2; índice de acidez 0,6)
48,7 partes en peso de tolueno, 0,012 partes en peso de tri-
metilolpropano, 0,0005 partes en peso de acetilacetato de
hierro -(III)- y 2,45 partes en peso de touilendiisocioanato,
25 correspondiente a una proporción entre NCO y OH de 0,986. La
mezcla se reacciona a poliuretano en igual forma como en el
ejemplo 1 en el reactor de tubo de flujo de varias fases. La
solución al 15% obtenida directamente después de la preparación
del poliuretano en metiletilcetona tiene una viscosidad de
30 135 cP/20°C, después de dos semanas asciende la viscosidad final

a 470 cP/20°C.

EJEMPLO 6.-

5 Se prepara primeramente un producto de adición
previo de 20 partes en peso de hexandiol policarbonato (índice
hidroxilo 112,5% índice de acidez 0,1), 20 partes en peso de
10 polipropilenglicoléter (índice hidroxilo 111,5; índice de aci-
deza 0,01), 9,4 partes en peso de toluilendiisocianato, 0,016
partes en peso de trimetilolpropano y 0,0006 partes en peso
de acetilacetato de hierro, calentando la mezcla durante 15
minutos a 120°C. A continuación se diluye con 49,4 partes en
15 peso de tolueno y la temperatura se ajusta a 80°C. La mezcla
se hace reaccionar a poliuretano en igual forma como en el
ejemplo 1 mezclándose adicionalmente como ulterior componente
de reacción 0,219 kg/h de butandiol - 1,4 detrás del calenta-
dor previo en un mezclador de puas, y alimentándose la mezcla
de reacción a través de una válvula de estrangulación en el
tubo de flujo de varias fases. Una solución al 30% en acetato
de etilo, preparada directamente después de la obtención del
20 poliuretano, tiene una viscosidad de 550 cP/20°C, después de
almacenar durante dos semanas a temperatura ambiente asciende
la viscosidad a 39.800 cP/20°C.

EJEMPLO 7.-

25 En la misma instalación que se describe en el
ejemplo 6 se prepara primeramente un producto de adición previo
de 30 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butan-
diol - 1,4 (índice hidroxilo 52,2; índice de acidez 0,6) y 9,17
partes en peso de difenilmetan - 4,4'-diisocianato fundido,
calentando la mezcla a 95°C durante 30 minutos. A continuación
se diluye con 58,8 partes en peso de tolueno y la solución se
30 mantiene a 80°C. La mezcla se reacciona entonces en igual for-

ma como en el ejemplo 6 al poliuretano alimentándose, sin embargo, como ulterior componente de reacción 1,625 kg/h de butandiol-1,4 detrás del precalentador mediante un mezclador de puas en la mezcla de reacción y calentando el tubo de flujo de varias fases con vapor de 28,0 bar. Una solución al 25% en dimetilformamida, preparada directamente después de la obtención del poliuretano, da una viscosidad de 4.950 cP/20°C, después de almacenar durante dos semanas a temperatura ambiente asciende la viscosidad a 11.270 cP/20°C.

EJEMPLO 8.-

En la misma instalación como descrito en el ejemplo 1 se prepara un producto de adición previo de 67,03 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y butandiol-1,4 (índice hidroxilo 52,2; índice de acidez 0,6) 3,06 partes en peso de un polidimetilsiloxano conteniendo grupos metilol en posición final, con un índice hidroxilo de 198,0 y 24,06 partes en peso de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, calentando la mezcla durante ,25 h a 100°C. A continuación se diluye con 141,5 partes en peso de tolueno y la solución se mantiene en 80°C. La mezcla se hace reaccionar a poliuretano en igual forma como en el ejemplo 1 alimentándose adicionalmente como ulterior componente de reacción 1,49 kg/h de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano detrás del precalentador en un mezclador de puas en la mezcla de reacción y calentando el reactor con vapor de 25 bar. Una solución al 25% en tolueno-isopropanol (1:1) preparada directamente después de la obtención del producto de reacción, tiene una viscosidad de 6,390 cP/20°C, después de almacenar durante una semana a temperatura ambiente asciende la viscosidad final a 7.250 cP/20°C.

EJEMPLO 9.-

Análogo al ejemplo 8 se prepara primeramente un producto de adición previo de 21 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexandiol-1,6 (índice hidroxilo 134,1; índice de acidez 0,7) y 12,05 partes en peso de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, calentando la mezcla durante 2,5 horas a 100°C. A continuación se diluye con 77,1 partes en peso de tolueno y la solución se mantiene en 80°C. La mezcla se reacciona entonces en igual forma como en el ejemplo 1 a poliuretano alimentándose adicionalmente, como ulterior componente de reacción, 1,628 kg/h de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano detrás del precalentador mediante un mezclador de pásas a la mezcla de reacción y accionando el reactor con vapor saturado de 25 bar. Una solución al 25% en isopropanol-tolueno-acetato de etilenglicolmonometiléter (50:37:13) preparada directamente después de obtenerse el producto de reacción, tiene una viscosidad de 11.340 cP/20°C, después de almacenar durante una semana a temperatura ambiente asciende la viscosidad final a 12.950 cP/20°C.

EJEMPLO 10.-

Análogo al ejemplo 8 se prepara un producto de adición previo conteniendo grupos hidroxilo de 39 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y etandiol (índice hidroxilo 55,4; índice de acidez 0,6), 0,0156 partes en peso de trimetilolpropano, 0,0006 partes en peso de acetilacetato de hierro-(III) y 3 partes en peso de tolulendiisocianato, calentando la mezcla durante 4 horas a 120°C. A continuación se diluye con 18,0 partes en peso de tolueno y la solución se mantiene en 80°C. La mezcla se hace reaccionar entonces en igual forma como descrito en el ejemplo 1 a poliuretano ascendiendo

el rendimiento a 15 kg/h y alimentando adicionalmente como ulterior componente de reacción 10 kg/h de una solución al 3,5% de toluilendiisocianato en tolueno detrás del precalentador en un mezclador de pásas al producto de reacción. Una solución al 15% en metiletilcetona preparada directamente después de obtenerse el poliuretano tiene una viscosidad de 80 cP/20°C; después de almacenar durante dos semanas a temperatura ambiente asciende la viscosidad final a 140 cP/20°C.

EJEMPLO 11.-

Análogo al ejemplo 8 se prepara un producto de adición previo de 21 partes en peso de un poliéster de ácido adípico y hexandiol-1,6 (índice hidroxilo 134,1; índice de acidez 0,7) y 12,05 partes en peso de 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano calentando la mezcla durante tres horas a 100°C. A continuación se diluye con 61,1 partes en peso de tetraclorocarbono y la solución se mantiene en 70°C. La mezcla se reacciona en igual forma como en el ejemplo 1 a una poliuretan-poliúrea alimentándose adicionalmente como ulterior componente de reacción 1,628 kg/h de 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano detrás del precalentador mediante un mezclador de pásas a la mezcla de reacción y calentando el reactor con vapor saturado de 25 bar. Una solución al 25% en isopropanol-tolueno-acetato de etilenglicolmonometiléter (50:37:13), preparada directamente después de la obtención del producto de reacción, tiene una viscosidad de 10.190 cP/20°C, después de almacenar durante una semana a temperatura ambiente asciende la viscosidad final a 13220 cP/20°C.

EJEMPLO 12.-

Análogo al ejemplo 8 se prepara un producto de adición previo de 60 partes en peso de un poliéster de ácido

5 y butandiol-1,4 (índice hidroxilo 52,2; índice de acidez 0,6) y 18,34 partes en peso de difenilmetan - 4,4'-diisocianato fundido, calentando la mezcla durante 30 minutos a 95°C. La mezcla se reacciona en igual forma como en el ejemplo 1 a un poliuretano ascendiendo el rendimiento a 12 kg/h, alimentando-se detrás del precalentador adicionalmente por un mezclador de púas 0,625 kg/h de butandiol-1,4 en la mezcla de reacción, calentando el reactor con vapor saturado de 28 bar y sirviendo nitrógeno, que se alimenta a través de una válvula de estrangulación al reactor bajo una presión previa de 10 bar como agente propulsor. El nitrógeno se comprime después de la salida del reactor y se vuelve a alimentar a la entrada de la reacción, Una solución al 25% en DMF preparada directamente después de la obtención del producto de reacción tiene una viscosidad de 5760 cP/20°C, después de almacenar durante dos semanas a temperatura ambiente asciende la viscosidad final a 11.890 cP/20°C.

20 Para los siguientes ejemplos 13 hasta 16 se empleó un tubo de reacción con un diámetro de 9 mm y una longitud de 6 m siendo el diámetro de las espiras de 25 mm. El tiempo de residencia medio de la mezcla de reacción en el tubo de flujo de varias fases era inferior a 1 minuto.

EJEMPLO 13.

25 Preparación continua de un polvo de polihidrazodicarbonamida.

30 Los componentes de reacción se alimentan desde tres depósitos de almacenamiento B1, B2 y B3 en forma continua a temperatura ambiente a un mezclador de paso con agitador de púas (volumen 40 cc). Por minuto se impulsan desde el recipiente de almacenamiento B1 5,0 g de monohidrato de hidrazina,

desde el depósito de almacenamiento B2 17,4 g de toluilendii-
socioanato (80% de 2,4-isómero; 20% de 2,6-isómero) y desde el
depósito de almacenamiento B3 82,4 g de bencina ligera con un
márgen de ebullición entre 70 y 85°C. Los componentes se mez-
5 clan en el mezclador de paso y con una presión previa de 2-3
bar se alimentan el tubo de flujo de reacción arrollado en
forma helicoidal, que se encuentra en un baño de silicona ca-
lentado a 100°C. El tubo de reacción desemboca en un recipien-
te destensor donde se aplica un vacío de 10 Torr. Durante la
10 reacción de poliadición evapora ya una parte del agente de
dispersión orgánico, el resto al introducir mediante tobera
en el recipiente de destensión donde en el recipiente la poli-
hidrazodicarbonamida se separa cuantitativamente como polvo
blanco, de partícula fina (punto de fusión 140 hasta 250°C).

15 Un resultado comparativo se obtiene sí en lu-
gar de bencina ligera, se emplea agua como agente de dispersión
y el baño de silicona se mantiene en 110°C.

EJEMPLO 14.-

20 Los componentes de reacción se mantienen en
dos recipientes de almacenamiento B1 y B2. B1 contiene una mez-
cla de 10.000 partes de un poliéter iniciado con trimetilolpro-
pano de óxido propilénico y óxido etilénico con un índice OH
de 34 y aproximadamente un 80% de grupos OH primarios, 612 par-
tes en peso de hidrato de hidrazina y 1380 partes en peso de
25 agua. El recipiente de almacenamiento B2 contiene 2113 partes
en peso del diisocianato del ejemplo 13. La dosificación por
minuto asciende desde el depósito B1 a 119,9 g, desde el depó-
sito B2 a 21,13 g. La dosificación total asciende por lo tanto
a 141,03 g por minuto.

30 La mezcla calentada en B1 a 95°C con ayuda de

una bomba gemela de émbolos en un mezclador estático (diámetro 1/4 pulgada; 21 elementos, volumen aprox. 3 cc) se reúne coaxialmente con el diisocianato de B2 mantenido a 20°C. Tiempo de residencia: unos 1,3 segundos) y se impulsa con una presión previa de 3 bar al tubo de reacción. La temperatura en el interior del tubo de flujo de varias fases se mantiene en 130 ± 5°C mediante un baño de silicona. El tubo de reacción termina en un recipiente separador donde la dispersión prácticamente libre de agua se sigue agitando durante un tiempo de residencia media de unos 4 hasta 8 minutos a 70°C y una presión de 20 Torr. El recipiente separador está unido mediante un puente de destilación y a través de una bomba por un ulterior recipiente para la extracción del producto.

La dispersión de partícula fina que se forma al 20% de polihidrazodicarbonamida en el poliéter tiene a 25°C una viscosidad de 2460 cP.

EJEMPLO 15.-

Obtención continua de una dispersión de polihidrazodicarbonamida (PHD)/Polimetilénúrea al 10% en un poliéter ramificado mediante poliadición y policondensación simultánea. Proporción PHD: polimetilénúrea = 1:1.

Receta:

El recipiente de almacenamiento B1 contiene una mezcla de 6770 partes en peso de un poliéter iniciado con trimetilolpropano de óxido propilénico y óxido etilénico (índice OH 31; 70% de grupos OH primarios) como agente de dispersión; 90 partes en peso de monohidrato de hidrazina (al 99%) 600 partes en peso de una solución acuosa al 50% de úrea. 20 partes en peso de ácido fosfórico al 85% y 11 partes en peso de lejía sódica 1-n.

El recipiente de almacenamiento B2 contiene:
310 partes en peso de tolulendiisocianato (80% de 2,4 - y
20% de 2,6-isómero)

5 El recipiente de almacenamiento B3 contiene:
450 partes en peso de una solución acuosa al 37% de formaldehido.

TABLA

Recipiente de almacenamiento	Dosificación (partes en peso/minutos)	Temperatura (°C)
------------------------------	---------------------------------------	------------------

10 B 1	74,54	T 1 = 90-100
B 2	3,08	T 2 = 20
B 3	4,46	T 3 = 20

Condiciones de reacción.

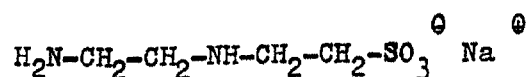
15 El modo de trabajo es esencialmente análogo al ejemplo 14. En un primer mezclador estático se mezclan los componentes de B1 y B2 iniciandose la reacción de poliadición de diisocianato; inmediatamente después se dosifica en un mezclador conectado a continuación la solución de formaldehido de B3 coaxial al centro de la mezcla de reacción fluyente. La
20 presión previa en el tubo de flujo de reacción asciende a 2 hasta 3 bar, la temperatura del baño de silicona a 120 hasta 130°C y la temperatura del recipiente de separación a 90 hasta 110°C. Al recipiente separador se le ha aplicado un vacío de 10 hasta 12 Torr.

25 La dispersión anhidro, estable, al 10% tiene a 25°C una viscosidad de 1040 cP.

EJEMPLO 16.-

Los componentes de reacción se mantienen en dos recipientes de almacenamiento B1 y B2. B1 contiene una
30 mezcla de 800 partes en peso del poliéter del ejemplo 14, 104

partes en peso del diaminsulfonato alifático de fórmula



5 y 127 partes en peso de agua; B2 contiene 96 partes en peso del diisocianato del ejemplo 13. La dosificación por minuto asciende en B1 a 103,1 g, en B2 a 9,6 g, en total, por lo tanto, a 112,7 g/min.

10 La mezcla calentada en B1 a 95°C se reúne con ayuda de una bomba gemela de émbolo en un mezclador estático (diámetro 1/4 pulgada; 21 elementos; volumen aprox. 3 cc) coaxialmente con el diisocianato de B2 mantenido a 20°C, (tiempo de residencia unos 1,1 segundos) y se impulsa con una presión previa de 2 bar al tubo de reacción donde la mezcla de reacción se mantiene, por calentamiento exterior (baño de silicona) en 110 ± 5°C. El producto de reacción se trata ulteriormente
15 análogo al ejemplo 14. La dispersión finamente particulada de la polihidrazodicarbonamida en el poliéster que se forma tiene una viscosidad a 25°C de 2050 cP.

20 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 continuo para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato por reacción de poliisocianatos con compuestos que llevan como mínimo dos grupos reactivos con respecto a los isocianatos, en presencia de agua y/o disolventes o bien agentes de dispersión orgánicos y/o gases de propulsión inertes, así como, en caso dado catalizadores, caracterizado porque la mezcla líquida de los componentes de partida o una solución o dispersión de los componentes de partida en el disolvente o bien agente de dispersión empleado, en caso dado junto con un gas propulsor inerte, se introduce en un tubo de flujo arrollado en forma helicoidal con un diámetro interior del tubo entre 3 y 100 mm, una proporción entre diámetro del tubo y longitud del tubo de 1:100 hasta 1:3000 y una proporción entre diámetro del tubo y diámetro de la hélice entre 1:5 y 1:100, encontrándose la caída de presión a lo largo del tubo de reacción entre 10 mbar y 100 bar, seleccionándose las proporciones cuantitativas de los componentes de partida, disolvente o bien agente de dispersión y gas de propulsión inerte de manera que la proporción de la fase gaseosa total en el tubo de reacción se encuentre entre 10 y 90% en peso, la velocidad de gas en el tubo ascienda a 20 hasta 300 m/seg y el tiempo de residencia medio de los reactantes en el tubo sea inferior a 5 minutos, evacuándose el calor de reacción que se forma directamente a través del envolvente del tubo que se puede enfriar o bien calentar por secciones, de manera que la temperatura de reacción se encuentre entre 20 y 250°C y a continuación se extrae el producto de reacción sólido y/o líquido, así como el gas soporte inerte y/o el disolvente o bien

AMC

agente de dispersión en forma de vapor por el final del tubo de reacción.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes de reacción y/o el disolvente o bien el agente de dispersión o bien el gas propulsor inerte se introducen por varios lugares en el tubo de flujo helicoidal.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en la primera parte del tubo de reacción, por reacción de un exceso de poliisocianatos orgánicos con un compuesto que lleve como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff, con un peso molecular entre 400 y 10.000, se prepara un prepolímero conteniendo grupos isocianato que, en la segunda parte del tubo de reacción, se reticula mediante
15 adición de agua y/o un agente prolongador de cadena, que lleve como mínimo dos átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff, con un peso molecular entre 32 y 400.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque los componentes de reacción, antes de la introducción en el tubo de reacción, se dejan reaccionar hasta una transformación de aproximadamente un 10 hasta 80% y esta mezcla de reacción ya previamente reaccionada se introduce en el tubo de reacción, en caso dado bajo adición de ulteriores reactantes.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción previa se efectua en forma

discontinúa en una caldera provista de agitador.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción previa se efectúa en forma continua en un tubo reactor.

5 7.- Procedimiento según la reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque en la etapa de reacción previa se prepara un prepolímero que contenga grupos isocianato.

8.- Procedimiento según la reivindicación 4 a 6, caracterizado porque en la etapa de reacción previa se prepara un prepolímero que contenga grupos hidroxilo.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque poliisocianatos se hacen reaccionar con cantidades esencialmente equivalentes de compuestos amino-funcionales en compuestos que lleven como mínimo dos grupos hidroxilo, con un peso molecular entre 400 y 10.000, como agente de dispersión, in situ, en presencia de agua y/o un disolvente orgánico con un punto de ebullición entre 30 y 250°C y/o en un gas inerte in situ.

10.- Procedimiento continuo para la obtención de productos de poliadición de poliisocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 MAYO 1978

25 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ AGEBO Y POMBO
p. p. Firmado J. Gómez Agebo