



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 609**

51 Int. Cl.:
C07C 267/00 (2006.01)
C07D 229/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07000222 .5**
96 Fecha de presentación : **08.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1820796**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **Procedimiento para preparar isocianatos orgánicos líquidos estables al almacenamiento que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina.**

30 Prioridad: **17.01.2006 DE 10 2006 002 158**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2010

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Wershofen, Stefan;**
Steinwegs, Marcus y
Schmidt, Manfred

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar isocianatos orgánicos líquidos estables al almacenamiento que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de isocianatos que presentan grupos carbodiimida (CD) y/o uretonimina (UI) líquidos con un índice colorimétrico bajo, y a las mezclas de isocianato que se pueden obtener por medio de este procedimiento.

Las mezclas de isocianato que presentan grupos CD y/o UI se pueden preparar de manera sencilla con los catalizadores altamente eficaces de la serie de las fosfolinas, en especial de la serie de los óxidos de fosfolina, de acuerdo de los procedimientos según los documentos US-A-2.853.473, US-A-6.120.699, US-A 4120884 y EP-A-515 933.

La alta actividad catalítica de los catalizadores de fosfolina, en especial de los catalizadores de óxido de fosfolina, es deseada, por un lado, para parar la reacción de carbodiimidación en condiciones protectoras de la temperatura; pero, por otro lado, hasta ahora no se conoce ningún procedimiento que garantice una detención eficaz de la catálisis de fosfolina o la catálisis del óxido de fosfolina sin limitación. Los isocianatos carbodiimidados tienden a una reacción posterior, es decir, se desgasifican como consecuencia de la producción de CO₂. Esto lleva entonces en especial a altas temperaturas a un reestablecimiento de la presión, por ejemplo, en recipientes de almacenamiento.

No han faltado ensayos para hallar una detención de la catálisis de fosfolina. Este tipo de detenciones se mencionan, por ejemplo, en los documentos de patentes DE-A-25 37 685, EP-A-515 933, EP-A-609 698 y US-A-6.120.699 y comprenden, por ejemplo, ácidos, cloruros de ácidos, clorofomatos, ácidos sigilados y halogenuros de los elementos de los grupos principales. Una detención del catalizador con ácidos que, por ejemplo, también pueden estar presentes como cloruros de ácidos, no es suficientemente efectiva.

De acuerdo con la enseñanza del documento EP-A-515 933, se detienen las mezclas de isocianato que contienen CD/UI preparadas por catálisis de fosfolina con una cantidad al menos equimolar, con preferencia 1-2 veces la cantidad molar respecto del catalizador empleado de, por ejemplo, trimetilsililtrifluorometanosulfonato (TMST). Sin embargo, en la práctica resultó que los isocianatos que contienen CD/UI preparados de esta manera son sólo condicionalmente apropiados para la preparación de prepolímeros, es decir, productos de reacción de estos isocianatos que contienen CD/UI con polioles. Los productos de reacción preparados de manera correspondiente a partir de polioles y los isocianatos modificados con CD/UI tienden a desgasificar, lo cual puede llevar a una formación de presión en los recipientes de transporte o al espumado al manipular este tipo de productos.

Se puede sortear este problema empleando el ácido sililado utilizado para la detención del catalizador de fosfolina análogamente al documento EP-A-515 933 en equivalentes molares superiores (por ejemplo, 5:1-10:1 respecto del catalizador). En la práctica, se muestra, sin embargo, que los isocianatos modificados con CD/UI obtenidos presentan un índice colorimétrico claramente peor. Esto rige también para los prepolímeros preparados a partir de ellos.

Esto rige también cuando el catalizador de fosfolina se detiene con ácidos del tipo del ácido trifluorometanosulfónico de acuerdo con el documento US-A-6.120.699. También los prepolímeros preparados a partir de ellos presentan un índice colorimétrico claramente mayor.

Por ello, era objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento sencillo y rentable para la preparación de mezclas de isocianato líquidas estables al almacenamiento que presentaran grupos carbodiimida y/o uretonimina, que no presentara las carencias indicadas y que condujera a mezclas de isocianato líquidas estables al almacenamiento con bajos índices colorimétricos.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina, en el que se carbodiimidan parcialmente uno o varios isocianatos orgánicos con un índice colorimétrico de Hazen de ≤ 100 APHA, con preferencia ≤ 50 APHA, con catalizadores del tipo fosfolina, y luego se detiene la reacción de carbodiimidación, caracterizado porque el agente de detención se añade en al menos dos porciones, donde la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la primera porción es mayor que la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la segunda porción. De esta manera, se obtiene un producto claro.

La medición del índice colorimétrico de Hazen se puede realizar, a este respecto, según la norma DIN/EN/ISO 6271-2 (producto de septiembre de 2002) en sustancia frente a agua como referencia con un espesor de capa de 5 cm. Como equipo de medición, se puede emplear, por ejemplo, un fotómetro Dr. Lange LICO 300.

Naturalmente, también se pueden usar isocianatos orgánicos con un mayor índice colorimétrico como insumos. En este caso, sin embargo, no se pueden aprovechar completamente todas las ventajas en cuanto a los valores de color favorables.

De acuerdo con el procedimiento según la invención, se pueden obtener los isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina. Estos isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina son líquidos a temperatura ambiente y en función del contenido de CD/UI y/o del isocianato empleado hasta bajas temperaturas (por ejemplo, 0°C).

ES 2 337 609 T3

Los isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina que se pueden obtener por medio de procedimientos según la invención se usan preferentemente para la preparación de mezclas con otros isocianatos o bien para la preparación de prepolímeros que contienen grupos isocianato con índice colorimétrico mejorado.

- 5 Los isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina que se pueden obtener por medio de procedimientos según la invención y las mezclas de isocianato preparadas a partir de ellos y/o prepolímeros con índice colorimétrico mejorado se usan con preferencia para la preparación de plásticos poliuretánicos.

- 10 Como materiales de partida para el procedimiento según la invención, se puede usar cualquier isocianato orgánico con un índice colorimétrico de Hazen de ≤ 100 APHA, con preferencia ≤ 50 APHA. Con preferencia, sin embargo, el procedimiento según la invención se usa para la carbodiimidación de diisocianatos orgánicos que se pueden emplear en la química de los poliuretanos.

- 15 Naturalmente, también se pueden usar isocianatos orgánicos con un mayor índice colorimétrico como insumos. En este caso, sin embargo, no se pueden aprovechar por completo las ventajas en cuanto a los valores de color favorables.

Los isocianatos apropiados son, por ejemplo, diisocianatos y/o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos.

- 20 Como representantes de los diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos se han de mencionar, a modo de ejemplo, isofoforondisocianato, hexametildisocianato y dicitclohexilmetandisocianato (en cada caso, los isómeros puros y cualquier mezcla isomérica).

- 25 Como representantes de los diisocianatos aralifáticos se han de mencionar, a modo de ejemplo, los distintos isómeros de los xililendisocianatos.

Son apropiados en especial los di- y poliisocianatos aromáticos como tolulendisocianato y los di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

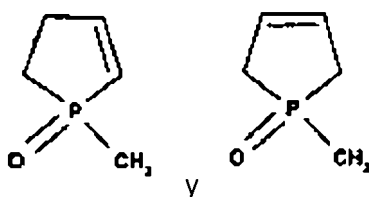
- 30 Son apropiados, en especial:

- diisocianatos aromáticos tales como 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'-y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o bien cualquier mezcla de tales diisocianatos aromáticos,

- 35 • mezclas de di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano con un contenido de isómeros monoméricos de diisocianatodifenilmetano del 80 al 100% en peso y un contenido de poliisocianatos más que difuncionales de la serie del difenilmetano del 0 al 20% en peso, en donde los isómeros de diisocianatodifenilmetano se componen del 0 al 100% en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 100 al 0% en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y del 0 al 8% en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano, en donde los porcentajes mencionados se completan hasta el 100% en peso.

- Los isocianatos orgánicos preferidos como materiales de partida son en especial diisocianatos aromáticos tales como 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o bien cualquier 45 mezcla de tales diisocianatos aromáticos. Se prefieren en especial 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o cualquier mezcla de tales diisocianatos aromáticos, en donde la suma de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano en el material de partida (isocianato orgánico) es de al menos el 85% en peso, y en donde los isómeros de diisocianatodifenilmetano se componen del 0 al 100% en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, del 100 al 0% en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y del 0 al 8% en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano, en donde los porcentajes 50 mencionados se completan hasta el 100% en peso. Se prefieren muy especialmente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o bien cualquier mezcla de diisocianatos aromáticos, en donde la suma de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano en el material de partida (isocianato orgánico) es de al menos el 90% en peso, y en donde los isómeros de diisocianatodifenilmetano se componen del 0 al 100% en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, del 100 al 0% en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y del 0 al 8% en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano, en donde los 55 porcentajes mencionados se completan hasta el 100% en peso. Se prefieren muy particularmente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o bien cualquier mezcla de diisocianatos aromáticos, en donde la suma de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano en el material de partida (isocianato orgánico) es de al menos el 99% en peso, y en donde los isómeros de diisocianatodifenilmetano se componen del 0 al 100% en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, del 100 al 0% en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y del 0 al 8% en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano, en donde los porcentajes mencionados se completan hasta el 100% en peso.

- El procedimiento según la invención se lleva a cabo en presencia de catalizadores del tipo fosfolina. Los catalizadores del tipo fosfolina se conocen, por ejemplo, de los documentos EP-A-515 933 y US-A-6.120.699. Típicos 65 ejemplos de estos catalizadores son, de modo ilustrativo, las mezclas conocidas del estado de la técnica de los óxidos de fosfolina de la fórmula:



5

10 La cantidad del catalizador empleada depende de la calidad y/o de la reactividad de los isocianatos de partida. Lo más fácil es determinar la cantidad de catalizador necesaria en cada caso en un ensayo previo.

15 La reacción de carbodiimidación se lleva a cabo usualmente en el intervalo de temperaturas de entre 50 y 150°C, con preferencia de 60 a 100°C. Sin embargo, también son posibles temperaturas de reacción claramente mayores (de hasta aproximadamente 280°C). La temperatura de reacción óptima se rige por el tipo de isocianato de partida y/o del catalizador empleado y se puede calcular en un simple ensayo previo.

20 La reacción de carbodiimidación se interrumpe en general al alcanzar un grado de carbodiimidación (el grado de carbodiimidación es el porcentaje de los grupos isocianato carbodiimidados respecto de la cantidad total de los grupos isocianatos presentes en el isocianato de partida) del 3 al 50%, con preferencia del 5 al 30%.

25 El grado de carbodiimidación puede ser determinado durante la realización del procedimiento según la invención por determinación del valor NCO, por ejemplo, por medio de titulación en sí conocida por el especialista o por medio de procedimientos en línea. Un procedimiento en línea apropiado es, por ejemplo, el análisis infrarrojo cercano o infrarrojo medio.

30 El grado de carbodiimidación se puede reconocer asimismo durante la realización del procedimiento según la invención, por ejemplo, por la cantidad de dióxido de carbono que escapa de la mezcla en el reactor. Esta cantidad de dióxido de carbono determinable volumétricamente brinda así información en cada momento acerca del grado de carbodiimidación alcanzado.

Más allá de ello, básicamente también se pueden emplear otros métodos fuera de línea o en línea apropiados, conocidos por el especialista, para el seguimiento del proceso.

35 Para finalizar la reacción de carbodiimidación, se emplea con preferencia al menos la cantidad equimolar, con preferencia especial, 1 - 20 veces el exceso molar, con preferencia muy especial, 1 - 10 veces el exceso molar, respecto del catalizador, de un agente de detención, con preferencia de trimetilsilil trifluorometanosulfonato (TMST) o un agente alquilante o una mezcla de los agentes de detención mencionados. En este caso, se emplea con preferencia un agente alquilante o trimetilsilil trifluorometanosulfonato (TMST) como único agente de detención.

40 Los agentes alquilantes preferidos son ésteres del ácido trifluorometanosulfónico, ésteres de los ácidos inorgánicos (con preferencia, ácidos inorgánicos fuertes) o compuestos de trialquilo xonio.

45 La reacción de carbodiimidación se interrumpe al añadir el agente de detención en al menos dos porciones, en donde la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la primera porción es mayor que la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la segunda porción. Con preferencia, al añadir el agente de detención en más de dos porciones, la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la primera porción es mayor que la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de todas las demás porciones. Con preferencia, la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la primera porción del agente de detención es de al menos 20°C, con preferencia especial, de al menos 30°C, por encima de la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la segunda porción de agente de detención y, con preferencia, también todas las demás porciones de agente de detención.

55 Con preferencia, la detención se realiza por adición del agente de detención en dos a cinco porciones, con preferencia especial, dos, tres o cuatro porciones. La primera porción de agente de detención se mide preferentemente de modo tal que se añada al menos la cantidad molar de agente de detención correspondiente a la cantidad molar de catalizador. En la segunda y eventualmente en las demás porciones de adición del agente de detención, se agrega entonces agente de detención adicional.

60 Con preferencia, entre la adición de la primera porción de agente de detención y la adición de la segunda porción de agente de detención hay un lapso temporal de al menos 1 min, con preferencia especial, de al menos 5 min, con preferencia muy especial, de al menos 10 min.

65 El producto de reacción de la carbodiimidación puede contener estabilizantes del color tal como se añaden usualmente a los isocianatos. En este caso, el momento de la adición no es crítico. Los estabilizantes del color se pueden añadir al isocianato utilizado como material de partida antes de la carbodiimidación, o al producto de reacción después de la reacción total. Asimismo, es posible añadir estabilizantes del color tanto al material de partida como también al

producto de reacción. Estos estabilizantes son conocidos en general por el especialista y comprenden, por ejemplo, sustancias del grupo de los fenoles estéricamente impedidos, los ésteres de ácido fosforoso o las aminas estéricamente impedidas. Los estabilizantes del color se pueden emplear por sí solos o en mezcla con otros representantes de los mismos o de diferentes grupos de sustancias. Las cantidades de los estabilizantes del color empleados se mueven en la magnitud conocida por el especialista, usualmente en el intervalo de 100 ppm a 10000 ppm para la sustancia sola o bien la mezcla, respecto del isocianato utilizado como material de partida o bien el producto de reacción de la carbodiimidación.

Los prepolímeros que contienen grupos isocianato se obtienen por reacción de los isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina preparados según el procedimiento conforme a la invención con los polioles usuales en la química de los poli-uretanos. Los polioles apropiados son tanto alcoholes simples polihidroxílicos del intervalo de pesos moleculares de 62 a 599 g/mol, con preferencia de 62 a 300 g/mol, como, por ejemplo, etilenglicol, trimetilolpropano, propanodiol-1,2, butanodiol-1,2 o butanodiol-2,3, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol y/u octadecanodiol, pero en especial polieterpolioles y/o poliesterpolioles de mayor peso molecular del tipo conocido en sí de la química de los poliuretanos con pesos moleculares de 600 a 8000 g/mol, con preferencia, de 800 a 4000 g/mol, que presentan al menos dos, por lo general 2 a 8, con preferencia, 2 a 4 grupos hidroxilo primarios y/o secundarios. Los ejemplos de tales polioles se describen en el documento US-PS 4 218 543, columna 7, línea 29 a columna 9, línea 32.

Las ventajas del procedimiento según la invención se ven a simple vista: por la adición del agente de detención en dos o más porciones en distinto nivel de temperatura, tanto los isocianatos que contienen grupos carbodiimida y/o uretonimina como también los prepolímeros preparados a partir de ellos presentan un color claro.

Estos isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina y los prepolímeros preparados por reacción con polioles representan materiales de partida valiosos para la preparación de plásticos poliuretánicos por reacción con polioles (por ejemplo, con polieterpolioles o poliesterpolioles) de acuerdo con el procedimiento de poliadición de isocianatos.

Ejemplos

Productos de partida

- Desmodur 44M[®], Bayer AG (4,4'-difenilmetandiisocianato, contenido de NCO: 33,6% en peso)
- catalizador de tipo óxido de fosfolina: mezcla técnica de 1-metil-1-oxo-1-fosfaciclopent-2-eno y 1-metil-1-oxo-1-fosfaciclopent-3-eno, 1% en peso en tolueno
- agente de detención: éster etílico de ácido trifluorometanosulfónico (TFMSEE) o bien trimetilsililtrifluorometanosulfonato (TMST)

Protocolo general para la preparación del isocianato orgánico que presenta grupos carbodiimida y/o uretonimina

10 kg de 4,4'-MDI técnico (Desmodur 44M[®], de Bayer MaterialScience AG) con un índice colorimétrico de Hazen de < 15 APHA, que contiene 750 ppm de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno, se calientan bajo N₂/agitación hasta aproximadamente 90°C. Luego se añaden 2,5 ppm de catalizador en forma de una solución al 1% en tolueno. La mezcla de reacción se calienta bajo N₂/agitación hasta alcanzar el contenido deseado de NCO hasta aproximadamente 95°C. A continuación, se detiene la carbodiimidación por adición de 10 ppm del correspondiente agente de detención (éster etílico de ácido trifluorometanosulfónico (TFMSEE) o bien trimetilsililtrifluorometanosulfonato (TMST); ver la tabla) y se sigue agitando durante una hora. Se añade una segunda cantidad de agente de detención (véase la tabla) a temperatura ambiente.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

La medición del índice colorimétrico de Hazen se realiza de acuerdo con la norma DIN/EN/ISO 6271-2 (proyecto de septiembre de 2002) en sustancia frente a agua como referencia con un espesor de capa de 5 cm. Como equipo de medición, se puede emplear, por ejemplo, un fotómetro Dr. Lange LICO 300.

	Reactante				Producto	
	Concentración de agente de detención total [ppm]	Agente de detención	Primera cantidad de agente de detención [ppm]	Segunda cantidad de agente de detención [ppm]	Valor NCO [%]	Hazen [APHA]
Ejemplo comparativo 1	50	TMST	50	–	29,3	529
Ejemplo comparativo 2	50	TFMSEE	50	–	29,6	217
Ejemplo 1	50	TMST	10	40	29,0	78
Ejemplo 2	50	TFMSEE	10	40	29,8	69

Los ejemplos según la invención ponen en claro el efecto ventajoso de la adición de agente de detención en varias etapas frente a los ejemplos comparativos, en lo que respecta al color del producto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isocianatos orgánicos que presentan grupos carbodiimida y/o uretonimina, en el que uno o varios isocianatos orgánicos con un índice colorimétrico de Hazen de ≤ 100 APHA se carbodiimidan parcialmente con catalizadores de tipo fosfolina, y luego se detiene la reacción de carbodiimidación, **caracterizado** porque el agente de detención se añade en al menos dos porciones, en donde la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la primera porción es mayor que la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la segunda porción.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la primera porción del agente de detención está al menos 20°C por encima de la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la segunda porción del agente de detención.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la primera porción del agente de detención está al menos 30°C por encima de la temperatura de la mezcla de reacción durante la adición de la segunda porción del agente de detención.