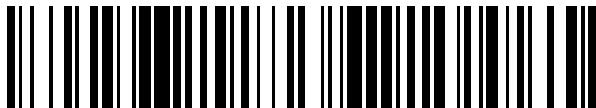


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 435 788**

(51) Int. Cl.:

C07D 251/34 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2008 E 08860917 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2234988**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos pobres en monómeros**

(30) Prioridad:

18.12.2007 DE 102007060791

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2013

(73) Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

(72) Inventor/es:

**BRAHM, MARTIN;
RICKTER, FRANK;
VOIGT, THOMAS y
HALPAAP, REINHARD**

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 435 788 T3

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 la preparación de poliisocianatos orgánicos pobres en monómeros

La invención se refiere a un nuevo procedimiento técnico para la preparación de poliisocianatos orgánicos pobres en monómeros mediante oligomerización de diisocianatos orgánicos en un sistema bifásico.

5 La preparación de poliisocianatos oligoméricos es conocida desde hace mucho tiempo (H. J. Laas *et al.*, *J. Prakt. Chem.* 336, 185-200 (1994); documentos EP 755.954, EP 798.299, EP 508.313). Así, se describen distintas reacciones de oligomerización en las que una parte de los grupos isocianato presentes reaccionan hasta un grado de conversión predeterminado y a continuación se retira el resto de monómeros residuales presentes, por ejemplo, mediante destilación. Se han establecido distintos mecanismos de formación de diisocianatos orgánicos por
10 trimerización, dimerización, carbodiimidación, alofanatización, biuretización, formación de urea y uretanización catalíticas como reacciones de oligomerización. Habitualmente, se someten a reacción de oligomerización en bruto sin disolvente ni diluyente de 10 a 40% de los grupos isocianato del componente diisocianato. Después de la terminación de la reacción por desactivación del catalizador, permanece de este modo mayoritariamente una gran
15 parte del isocianato de partida en la mezcla de reacción. Una separación por destilación posterior, por ejemplo en evaporador de capa fina, conduce por último a productos con un contenido de monómero residual por debajo de 0,5 o en algunos casos por debajo de 0,1%.

Es desventajoso en las reacciones sin disolvente el alto potencial de reacción, que puede conducir en las reacciones mayoritariamente muy exotérmicas (por ello con fuerte elevación de temperatura de la mezcla de reacción) a un curso de reacción incontrolado y por tanto debe controlarse desde el punto de vista del procedimiento mediante complicados cortes del proceso. Además, la viscosidad aumenta claramente en el transcurso de la reacción, con lo que surgen problemas considerables desde el punto de vista del procedimiento. Todos los aparatos deben estar configurados para un amplio intervalo de temperatura y viscosidad y no trabajan por tanto en el intervalo óptimo.

Si se reduce el potencial de reacción mediante la adición de grandes cantidades de disolvente, este permanece en la mezcla de reacción y generalmente debe retirarse mediante una costosa destilación.

25 Si se llevan a cabo las correspondientes reacciones continuamente, por ejemplo en uno o varios tanques agitados, la reacción debe interrumpirse antes, debido a la retromezcla en los reactores en cascada, respecto a la reacción discontinua, para conseguir las mismas características de los poliisocianatos resultantes. Esta pérdida de conversión (cantidades elevadas de diisocianato de partida no reaccionado) debe compensarse mediante una mayor potencia de destilación y un gasto adicional elevado. Sería aquí más ventajosa la reacción por lotes sin alimentación de diisocianato reciente durante la oligomerización. Sin embargo, este tipo de procedimiento de reacción, y por ello el tamaño de lote, está limitado por la evacuación de calor necesaria y el sistema de enfriamiento técnicamente realizable.

30 En la realización igualmente posible de reacciones de isocianato en un reactor de tubo, por la gran superficie del tubo se llega a la aparición de grandes depósitos y contaminaciones que pueden conducir a la necesidad de una limpieza previa de la instalación. La inevitable formación de revestimientos conduce a malas transiciones de temperatura en las paredes del tubo y por tanto a altas heterogeneidades de temperatura. Esto influye tanto en la calidad (por ejemplo, color) como en el rendimiento del producto preparado.

Era por tanto un objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento universal para la preparación de poliisocianatos pobres en monómeros que remediara esta desventaja.

40 Este objetivo pudo conseguirse con el procedimiento según la invención descrito detalladamente a continuación.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de poliisocianatos caracterizado porque se hacen reaccionar

A) un componente isocianato, que está compuesto por al menos 60% en peso de uno o varios diisocianatos y como máximo 40% en peso de uno o varios monoisocianatos y/o uno o varios isocianatos con una funcionalidad ≥ 3 ,
45 B) eventualmente con un catalizador B1) y/o eventualmente un componente reactivo B2)
en forma de gotas en un diluyente C) a una temperatura de 0 a 200°C con oligomerización, después se realiza una separación de fases; antes, durante o después de la separación de fases se interrumpe la reacción eventualmente mediante la adición de un veneno catalítico D) y, a continuación, se libera el poliisocianato contenido en la fase de isocianato del isocianato monomérico en exceso hasta un contenido residual de menos de 1,0% en peso, encontrándose la solubilidad residual del componente isocianato en el diluyente por debajo de 10% en peso y utilizándose como diluyente C) alcanos que están fluorados o perfluorados.

50 Se entiende como componente isocianato a) todos los compuestos orgánicos que presentan grupos isocianato y mezclas que contienen al menos un contenido de diisocianatos de 60% en peso, preferiblemente de 80% en peso, y

con especial preferencia de 95% en peso. Con muy especial preferencia, el componente isocianato contiene exclusivamente diisocianatos, utilizándose particularmente solo un diisocianato.

Se citan como isocianatos utilizables en el componente isocianato A), por ejemplo, monoisocianatos en sí conocidos con grupos isocianato unidos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos como, por ejemplo,

- 5 estearyliscianato, naftiliscianato; diisocianatos con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmelano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI), bis-(isocianatometil)norbornano, 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmelano y homólogos superiores, 1,5-diisocianatonaftaleno, "dipropilenglicoldiisocianato" (isómeros de 2-(2-isocianatopropoxi)-1-propilisocianato, 1,1'-oxidi-2-propilisocianato y 2,2'-oxidi-1-propilisocianato), triisocianatos y/o isocianatos de funcionalidad superior como, por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato), 1,6,11-undecanotriisocianato o mezclas dsicrecionales 15 de dichos compuestos de isocianato.

Puede utilizarse mezclas discrecionales de los isocianatos citados dentro de los límites de peso indicados anteriormente.

Preferiblemente, se utilizan compuestos de isocianato que contienen grupos isocianato unidos alifáticamente. Se utilizan con especial preferencia como componente isocianato A) HDI, IPDI 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmelano.

- 20 Puede utilizarse como catalizador B) cualquier catalizador de trimerización, dimerización, carboimidación o alofanatización como se citan, por ejemplo en H. J. Laas *et al.*, *J. Prakt. Chem.* 336, 185-200 (1994) y la bibliografía allí citada; los documentos EP 755.954 y EP 798.299. Se citan como ejemplos como catalizadores B1): acetato de estaño (II), 2-etilhexanoato de estaño (II), bases de Mannich como, por ejemplo, un producto de reacción de fenol con dimetilamina, aminas terciarias como diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO), N,N,N',N'-tetrametiletendiamina, eventualmente mezclados con epóxidos, compuestos alcalinos y alcalinotérreos como óxidos, hidróxidos, carbonatos, alcoholatos o fenolatos, y también sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos débiles, eventualmente en presencia de éteres corona de acción complejante o poliéteres lineales. Son además catalizadores B1) adecuados, por ejemplo, tris(dimetilaminopropil)hexahidrotriazina (@Polycat 41, fabricante: Air Products), eventualmente como compuesto de adición con fenoles o ácidos carboxílicos. Son bien adecuados como catalizadores B1) bases de amonio cuaternarias como hidróxido de trimetilbencilamonio (@Triton B, fabricante: Merck KGaA, Alemania), metilcolina o carboxilatos de hidroxialquilamonio o fluoruros de amonio cuaternario. Además de las sales de amonio citadas como ejemplos, son utilizables también como catalizadores B1) las correspondientes sales de fosfonio o fosfinas. Los aminosilanos son una clase adicional de compuestos como catalizadores B), por ejemplo, hexametildisilazano (HMDS).

- 25 30 35 Los catalizadores se dosifican eventualmente disueltos en disolventes o en compuestos reactivos como, por ejemplo alcoholos antes o después de la formación de gotas. A este respecto, basta con un contenido referido al componente isocianato de 1 ppm a 5%, preferiblemente de 5 ppm a 0,5% y con especial preferencia de 10 ppm a 0,1%. Habitualmente se aplica el catalizador poco antes de la formación de gotas al componente isocianato. Sin embargo, también es posible y ventajoso disolver o dispersar en primer lugar el catalizador en el diluyente (por ejemplo, mediante dispersor de chorro). El catalizador migra entonces finamente dividido desde esta fase a las gotas de isocianato. Sin embargo, puede procederse también de modo que en primer lugar se prepare una mezcla heterogénea de isocianato y diluyente C) no disolvente y se dosifique el catalizador B1) a la mezcla agitada que contiene gotas de isocianato.

- 40 45 50 En lugar de catalizadores B1), puede realizarse la oligomerización del componente isocianato A) también mediante la adición de un componente reactivo B2), es decir, mediante la adición de agua, alcoholos o aminas de bajo peso molecular o las correspondientes mezclas con 1 a 6 unidades funcionales. Preferiblemente, se usan alcoholos de 1 a 3 grupos OH y un peso molecular entre 32 y 300 g/mol. Se emplean como aminas preferiblemente monoaminas y diaminas de un peso molecular de hasta 350 g/mol. La cantidad se encuentra de este modo hasta 30% en peso, preferiblemente entre 1 y 20% en peso, con muy especial preferencia de 2 a 10% en peso referida a la cantidad de componente diisocianato A).

- 55 Si se preparan, por ejemplo, poliisocianatos que presentan estructuras de biuret mediante reacción con aminas como componente reactivo B2), se predispresa preferiblemente la amina en el diluyente C) y se hace reaccionar entonces con las gotas de isocianato dispersadas. Sin embargo, es igualmente posible añadir el isocianato en el diluyente C) como gotas para emulsionar y la amina a temperatura elevada a esta mezcla heterogénea.

A partir de los alcoholos se generan durante la reacción bifásica uretanos o alofanatos; las aminas conducen a estructuras de biuret.

- En este modo de realización, pueden usarse conjuntamente además de los componentes reactivos B2) naturalmente también catalizadores B1), que aceleran la conversión de isocianatos con alcoholes en uretanos y/o alofanatos o catalizan la conversión de isocianatos con aminas en biuret. De este modo, encuentran uso como catalizadores de alofanatización los compuestos ya descritos anteriormente. Pueden utilizarse como catalizadores de uretanización compuestos conocidos como aminas, sales metálicas como, por ejemplo, compuestos de Sn, Zn o Bi, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño (DBTL) o trisneodecanoato de bismuto (Coscat 83).
- Las gotas de isocianato pueden producirse mediante agitación intensiva o también, por ejemplo, como en el procedimiento de extracción habitual, mediante atomización previa o en el diluyente C). Para la producción de gotas más finas, es adecuada, por ejemplo, una dispersión de chorro. De este modo, es suficiente con un tamaño de gota de hasta 5 mm de diámetro. Preferiblemente, el tamaño de gota asciende a 0,1 µm-1 mm, con especial preferencia a 1 µm-1 mm y con muy especial preferencia a 10 µm-1 mm. En general, se agita intensivamente durante la reacción para mantener estable la emulsión cierto tiempo, pero es igualmente posible volver a atomizar la mezcla líquida bifásica en una recirculación por bombeo.
- Los diluyentes C) son compuestos líquidos en las condiciones de reacción que no disuelven el componente isocianato A) ni el poliisocianato generado. La solubilidad residual del componente isocianato en el diluyente se encuentra por debajo de 10% en peso, preferiblemente por debajo de 1% en peso y con especial preferencia por debajo de 0,1% en peso. A la inversa, la solubilidad del diluyente en el componente isocianato A) y el poliisocianato se encuentra por debajo de 10% en peso, preferiblemente por debajo de 1% en peso y con especial preferencia por debajo de 0,1% en peso.
- Se utilizan como compuestos hidrófobos, como diluyentes C, alcanos que contienen flúor y/o alcanos perfluorados. Se prefiere muy especialmente el perfluoroctano.
- Se prefieren los diluyentes no reactivos frente al componente isocianato A).
- Durante la reacción, se ajusta una relación en peso de componente isocianato A) a diluyente C) de 1:20 a 5:1, preferiblemente de 1:10 a 1:1 y con especial preferencia de 1:5 a 1:2.
- En las condiciones de reacción, debe diferenciarse la densidad del diluyente C) de la densidad del componente isocianato A) o de la mezcla de reacción generada.
- La reacción de oligomerización se lleva a cabo en un sistema bifásico a una temperatura de 0 a 200°C, preferiblemente de 20 a 100°C, y con especial preferencia de 40 a 80°C.
- Eventualmente, se interrumpe la reacción mediante la adición de venenos catalíticos D) antes, durante o después de la separación del diluyente. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en H. J. Laas *et al.*, *J. Prakt. Chem.*, 336, 185-200 (1994) y la bibliografía allí citada, los documentos EP 755.954 y EP 798.299. Son adecuados como venenos catalíticos o los denominados terminadores, según el tipo de catálisis usada, ácidos, derivados de ácido, agentes de alquilación o alcoholes como, por ejemplo, ácido fosfórico o ácido fosforoso o sus ésteres, ácido clorhídrico, ácidos carboxílicos o cloruros de ácido carboxílico (por ejemplo, cloruro de benzoilo), éster metílico del ácido toluenosulfónico o alcoholes inferiores (por ejemplo, butanol). Son terminadores preferidos ésteres de ácido fosfórico o fosforoso. Además de la terminación química, es sin embargo igualmente posible terminar la reacción térmicamente, calentando por ejemplo durante 30 min a varias horas a temperaturas por encima de, por ejemplo, 60 o 80°C y desactivando el catalizador por degradación térmica. Preferiblemente, se termina la reacción mediante la adición de venenos catalíticos.
- Después de la reacción y eventual terminación mediante la adición de un veneno catalítico, se realiza la separación de ambas fases en dos zonas de fase separadas por unión de las gotas. Esto puede efectuarse, por ejemplo, mediante reposo y separación de la mezcla de reacción o mediante separación por capas de separación semipermeables. El producto bruto así preparado y separado del diluyente se separa a continuación, por ejemplo mediante destilación, por ejemplo evaporación de película descendente/capa fina en dos etapas, en componente poliisocianato y diisocianato de partida. De este modo, la proporción restante de diisocianato monomérico en el componente poliisocianato se encuentra por debajo de 1,0% en peso, preferiblemente por debajo de 0,5% en peso y con especial preferencia por debajo de 0,15% en peso. Pero puede aislarse igualmente sin separación de fases la mezcla bruta presente mediante separación por destilación del diluyente y posterior separación por destilación del diisocianato monomérico del poliisocianato.
- Si la reacción opera en un sistema bifásico continuo, el componente isocianato a) puede transferirse, por ejemplo mediante atomización desde arriba o desde abajo, a una columna rellena con diluyente (cilindro) en forma de gotas. La temperatura de reacción predeterminada puede ajustarse eventualmente mediante recirculación por bombeo y purga del diluyente a contracorriente con las gotas en movimiento mediante enfriamiento o calentamiento externo. El catalizador o el componente reactivo pueden aplicarse antes mediante mezclado al componente isocianato. Sin embargo, también es posible disolver o dispersar el catalizador en el diluyente separadamente.

En el modo de operación continua, la reacción se realiza a lo largo de la columna, cayendo al fondo o subiendo las gotas a consecuencia de la diferencia de densidad frente al diluyente. En el límite superior o inferior tiene lugar

entonces una separación de fases de la que puede retirarse la solución bruta de poliisocianato para procesamiento adicional y eventualmente terminación. La separación de fases puede llevarse a cabo también en un recipiente separado de forma continua o discontinua. El diluyente eventualmente contaminado puede separarse después de la separación de fases y eventualmente procesarse igualmente cuando sea necesario, por ejemplo por destilación.

- 5 Las resinas de poliisocianato obtenidas mediante este procedimiento son sólidas o líquidas a temperatura ambiente. Frecuentemente, se disuelven en disolventes.

Puede utilizarse como disolvente cualquier diluyente convencional en la química del poliuretano como, por ejemplo, tolueno, xileno, ciclohexano, clorobenceno, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de etilglicol, acetato de pentilo, acetato de hexilo, acetato de metoxipropilo, tetrahidrofurano, dioxano, acetona, *N*-metilpirrolidona, metiletilceltona, gasolina blanca, productos aromáticos de alta sustitución como se comercializan por ejemplo con las referencias Solvent Naphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® y Diasol®. Eventualmente, pueden estar contenidos en las mezclas de disolventes también disolventes proporcionalmente poco polares como nafta disolvente, tetralina, decalina y alcanos de más de 6 átomos de carbono, así como mezclas de dichos disolventes. La concentración de poliisocianato en el disolvente se ajusta de este modo a 30 a 95% en peso, preferiblemente a 50 a 90% en peso, de cuerpos sólidos (CS), en caso de no usar nada de disolvente.

Además, después de terminada la reacción de oligomerización como, por ejemplo, la reacción de dimerización y/o reacción de trimerización, puede realizarse otra modificación del producto de reacción con, por ejemplo, compuestos que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular y/o poliméricos y/o con agentes bloqueantes.

- 20 En los poliisocianatos preparados mediante el procedimiento según la invención, se trata de materiales de recubrimiento valiosos endurecibles bajo la influencia de la humedad ambiental. Preferiblemente, se utilizan como reticulantes en sistemas de dos componentes con compuestos reactivos con isocianato en sí conocidos. Se cuentan entre ellos, por ejemplo, poliéteres, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliacrilatos, polibutadienos hidroxifuncionales o tipos mixtos o mezclas de los polímeros hidroxifuncionales citados. Pueden encontrar uso también en sistemas de dos componentes dioles y polioles de bajo peso molecular, alcoholes grasos diméricos y triméricos, así como compuestos aminofuncionales.

25 Pueden formularse también sistemas de un componente con compuestos reactivos con isocianato bloqueados, igualmente los productos preparados según el procedimiento según la invención pueden utilizarse también en forma bloqueada o como materiales de recubrimiento. De este modo, se realiza el secado a altas temperaturas por encima de, por ejemplo, 120°C hasta aprox. 230°C.

- 30 Además de los productos del procedimiento según la invención, pueden utilizarse también en los recubrimientos otros coadyuvantes y aditivos como, por ejemplo, agentes humectantes, agentes de nivelación, agentes anti-formación de piel, agentes antiespumantes, disolventes, agentes mateantes como por ejemplo ácido silílico, silicatos de aluminio y ceras de alto punto de ebullición, sustancias reguladoras de la viscosidad, pigmentos, colorantes, absorbentes de UV, estabilizadores frente a la degradación térmica u oxidativa.

- 35 Los materiales de recubrimiento obtenidos pueden usarse para el recubrimiento de cualquier sustrato como, por ejemplo, madera, plástico, cuero, papel, textiles, vidrio, cerámica, revoco, mampostería, metales u hormigón. Pueden aplicarse con procedimientos de aplicación habituales como pulverización, pintado, riego, vertido, inmersión o laminado. Los agentes de recubrimiento pueden usarse en forma de lacas transparentes o también en forma de lacas pigmentadas.

- 40 Los recubrimientos preparados a partir de los productos según la invención se endurecen a 20°C en general durante un periodo de varios minutos a horas dando revestimientos de gran valor. Sin embargo, el endurecimiento puede realizarse también a temperaturas menores (hasta -5°C) o acelerarse a temperaturas mayores de hasta 200°C.

Ejemplos

- 45 Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos deben ilustrar detalladamente la invención pero sin limitarla. Todos los datos en "partes" y "%" se refieren al peso. El contenido de NCO se determina según la norma DIN 53.185. Las viscosidades dinámicas se determinaron a 23°C con un reómetro MCR 51, dispositivo de medida de placa-cono de la compañía Anton Paar. Mediante la medida a diferentes velocidades de cizalladura, se aseguró que el comportamiento de flujo de los poliisocianatos descritos según la invención correspondía a líquidos newtonianos ideales. El dato de velocidad de cizalladura puede por tanto omitirse.

Ejemplo 1 (según la invención)

- 50 Se dispusieron en un matraz redondo de cuatro bocas de 1 l dotado de refrigerante y tubo de secado, entrada de nitrógeno, termómetro y unidad de agitación, 400 g de perfluoroctano junto con 100 g HDI y se calentó a 60°C. Además, se ajustó la unidad de agitación a una alta velocidad de agitación (400 rpm) para producir una dispersión fina (dispersión) del componente isocianato en el diluyente. Después de ajustar una temperatura constante de 60°C, se hizo reaccionar la mezcla de reacción mediante la adición de 2 g de solución catalizadora (hidróxido de trimetilbencilmamonio al 1,0% en metanol/2-ethylhexanol) por embudo de adición (aprox. durante 5 minutos). La

temperatura aumentó durante 30 minutos hasta 5°C. Se siguió agitando a esta temperatura. La mezcla de reacción permaneció durante todo el tiempo de reacción de 90 minutos muy fluida y por tanto fácilmente agitable. La exotermia pudo disiparse bien mediante enfriamiento con un baño de agua. Al alcanzar un contenido de NCO de la fase de HDI del 39,0%, se detuvo la mezcla de reacción mediante la adición de 0,5 g de fosfato de dibutilo.

- 5 A continuación, se volvió a agitar la mezcla de reacción otras 2 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Se separaron las fases mediante desconexión de la agitación. Después de procesamiento por destilación en capa fina de la fase de poliisocianato obtenida, se obtuvo un producto con las siguientes características:

Contenido de NCO: 21,7%

Viscosidad: 2800 mPas

- 10 Contenido de HDI libre: 0,1% (análisis de CG)

Contenido de perfluoroctano: < 0,05% (análisis de CG)

Ejemplo 2 (no según la invención, ensayo comparativo)

En las mismas condiciones que en el ejemplo 1, se hicieron reaccionar 500 g de HDI sin adición de perfluoroctano a 60°C con 10 g de solución catalizadora (igual concentración de catalizador referida a HDI). Despues de un corto

- 15 tiempo de incubación, la temperatura subió durante 4 minutos a casi 40°C y pudo enfriarse solo con esfuerzo mediante un baño de agua a 60°C. La mezcla de reacción se había coloreado de amarillo y había aumentado claramente de viscosidad. Poco después de 30 minutos, el contenido de NCO cayó a un valor de 31,6%. Se detuvo inmediatamente la reacción mediante la adición de 2 g de fosfato de dibutilo. No era razonable el procesamiento de la mezcla de reacción fuertemente pasada, ya que por el bajo contenido de NCO en comparación con el ejemplo 1) 20 podía esperarse claramente un producto de alto peso molecular y alta viscosidad.

Una adición excesiva de catalizador no conduce en el caso según la invención (ejemplo 1) a una situación crítica de seguridad: la temperatura puede mantenerse lo más constante posible, la viscosidad y por tanto la potencia de agitación no cambia. Se da en cualquier caso una buena absorción y evacuación de calor. En contraposición con ello, se observa en el caso no según la invención (ejemplo 2), a pesar de la pequeña escala (unido a la gran

- 25 superficie y por ello buen enfriamiento), un efecto muy negativo sobre temperatura y viscosidad. Dichos saltos de temperatura no son controlables a escala industrial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos, caracterizado porque se hace reaccionar A) un componente isocianato, que está compuesto por al menos 60% en peso de uno o varios diisocianatos y como máximo 40% en peso de uno o varios monoisocianatos y/o uno o varios isocianatos con una funcionalidad ≥ 3 ,
5 B) eventualmente con un catalizador B1) y/o eventualmente un componente reactivo B2) en forma de gotas en un diluyente C) a una temperatura de 0 a 200°C con oligomerización, después se realiza una separación de fases; antes, durante o después de la separación de fases se interrumpe la reacción eventualmente mediante la adición de un veneno catalítico D) y, a continuación, se libera el poliisocianato contenido en la fase de isocianato del isocianato monomérico en exceso hasta un contenido residual de menos de 1,0% en peso, encontrándose la solubilidad residual del componente isocianato en el diluyente por debajo de 10% en peso y utilizándose como diluyente C) alcanos que están fluorados o perfluorados.
10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente A) se usan exclusivamente 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'-y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.
15
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en C) como alcano se utiliza perfluorooctano.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se ajusta una relación en peso de componente isocianato A) a diluyente C) de 1:10 a 1:1.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la relación en peso asciende a 1:5 a 1:2.
20
6. Procedimiento según una de la reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo continuamente.