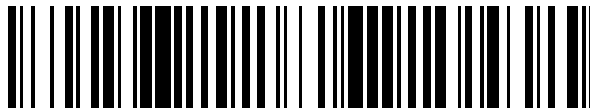


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 748**

51 Int. Cl.:

C07C 263/00 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 263/16 (2006.01)

C07C 267/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2009 E 09760763 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2373615**

54 Título: **Procedimiento para la modificación de diisocianatos**

30 Prioridad:

03.12.2008 EP 08170623

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

30.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RICHTER, FRANK y
HALPAAP, REINHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 440 748 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 modificación de diisocianatos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la modificación de diisocianatos para la preparación de poliisocianatos usando un catalizador, en el que los diisocianatos usados se obtienen mediante un procedimiento de preparación especial. La invención se refiere además a poliisocianatos modificados así como su uso, que se preparan a partir de diisocianatos mencionados anteriormente.

10 En la preparación de sistemas de poliuretano de 2 componentes para lacas y otros revestimientos se parte habitualmente de poliisocianatos a base de diisocianatos junto con polioles adecuados. Para lacas de alta calidad se usan preferentemente diisocianatos alifáticos. Debido a la presión de vapor de los diisocianatos es importante que el contenido en monómeros en la formulación del sistema de poliuretano sea lo más bajo posible. Por tanto se modifican los diisocianatos alifáticos por regla general, representando las dimerizaciones y trimerizaciones tipos de reacción importantes para ello. Un resumen sobre tales reacciones se encuentra por ejemplo en Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung 1994, volumen 336, páginas 185 a 200.

15 Durante la preparación de diisocianatos mediante fosgenación de diaminas se producen como productos secundarios compuestos que contienen cloro, que se agrupan bajo el parámetro de suma del cloro hidrolizable (HC, contenido en HC). Este término se usa para compuestos que reaccionan con agua formando ácido clorhídrico o iones cloruro, por ejemplo cloruros de ácido carbámico.

20 Las reacciones de modificación de diisocianatos para la preparación de poliisocianatos del tipo dimérico así como trimérico se realizan con frecuencia en presencia de un catalizador homogéneo, por ejemplo de un fosfano. Así, el documento DE 103 54 544 A1 da a conocer el uso de cicloalquilfosfanos especiales como catalizadores para la dimerización de isocianato (formación de uretdiona) y un procedimiento para la preparación de poliisocianatos con alto contenido en grupos uretdiona.

25 En el pasado se ha mostrado que diisocianatos usados para tales reacciones de modificación con un alto contenido en cloro hidrolizable pueden conducir a una desactivación del catalizador, por lo que no han faltado intentos de preparar diisocianatos libres de HC o con bajo contenido en HC a ser posible y usarlos en la modificación (véase para ello los documentos EP 1046637, EP 1053998).

30 Como inconveniente de este modo de procedimiento pueden nombrarse por un lado los elevados costes que van acompañados de la etapa de procedimiento adicional de la reducción de HC, por otro lado tienen repercusiones entre otras cosas sobre la estabilidad de almacenamiento y de color de los diisocianatos, por lo que deben añadirse a los mismos con frecuencia estabilizadores posteriormente (documento EP 0643042).

35 Por el documento EP 1 422 223 A1 es un procedimiento para la modificación de diisocianatos para la preparación de poliisocianatos, en el que se hace reaccionar el diisocianato usando un catalizador y en el que la modificación de los diisocianatos concierne la formación de poliisocianatos con estructuras de uretdiona. También en este procedimiento puede ser el contenido en compuestos de cloro hidrolizables más alto que lo deseado.

40 Serían preferibles procedimientos alternativos para la modificación de diisocianatos, en los que se incorpora una desactivación más lenta del catalizador.

45 De acuerdo con la invención se propone por tanto un procedimiento para la modificación de diisocianatos para la preparación de poliisocianatos, en el que se hace reaccionar el diisocianato usando un catalizador y en el que la modificación de los diisocianatos concierne la formación de poliisocianatos con estructuras de uretdiona, isocianurato, iminoxadiazindiona, poliamida, carbodiimida, uretonimina, uretano, alofanato, urea, biuret, amida, acrilurea, imida, oxazolidona, carbamato de oxima y/o oxadiazintriona.

50 El procedimiento está caracterizado porque el diisocianato usado se obtiene extinguiendo la mezcla de reacción en forma de gas en la fosgenación de diaminas en la fase gaseosa, en el que la mezcla de reacción en forma de gas comprende al menos un diisocianato, fosgeno y ácido clorhídrico, en el que se inyecta un líquido de extinción en la mezcla de gases que fluye continuamente desde una zona de reacción hacia una zona de extinción conectada posteriormente y en el que se inyecta el líquido de extinción con ayuda de al menos dos boquillas pulverizadoras, que están dispuestas en la entrada de la zona de extinción a distancias iguales a lo largo del perímetro de la zona de extinción.

55 Una modificación de acuerdo con la invención de diisocianatos incluye un aumento del peso molecular de estos isocianatos, realizándose el aumento del peso molecular preferentemente sin reacción con compuestos que no contienen grupos isocianato. Tales modificaciones son en particular dimerizaciones (formación de uretdiona), trimerizaciones (formación de isocianurato así como de iminoxadiazindiona) y/o oligomerizaciones con formación de especies con tipos de estructura uniformes así como distintos del tipo mencionado anteriormente en la molécula oligomérica o macromolécula.

En el contexto de la presente invención se entiende por poliisocianatos isocianatos con dos o más grupos isocianato

en la molécula, o sea una funcionalidad $NCO \geq 2$, que contienen al menos 2 unidades del diisocianato monomérico. Ventajosamente se usan diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos en la preparación de poliisocianatos. En particular pueden usarse diisocianatos alifáticos que también pueden estar ramificados y/o pueden contener restos cíclicos.

- 5 La elección del catalizador no está sujeta en primer lugar a limitaciones, siempre que sea adecuado para la reacción de modificación deseada.

10 La ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra por un lado en que pueden usarse también catalizadores constituidos estructuralmente de manera sencilla y con ello económicos, incluso cuando deberían ser menos activos y por tanto requieren tiempos de reacción largos. En el de acuerdo con la invención, la ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra por un lado en que pueden usarse también catalizadores constituidos estructuralmente de manera sencilla y con ello económicos, incluso cuando deberían ser menos activos y por tanto requieren tiempos de reacción largos. En el procedimiento de acuerdo con la invención se observó además que se produce una desactivación del catalizador menos intensamente acusada. Mediante esto pueden constituirse tiempos de reacción más largos con el mismo catalizador y una conducción de la reacción más uniforme.

15 En la mezcla básica de reacción puede introducirse el catalizador no diluido o disuelto en un disolvente. Con catalizadores muy activos es ventajosa a veces la dilución para rechazar reacciones espontáneas de sobrerreticulación en el sitio de dosificación del catalizador, usándose ventajosamente de manera no diluida los catalizadores menos activos. El catalizador puede usarse por ejemplo en una proporción de $\geq 0,0005\%$ en mol a $\leq 5\%$ en mol, preferentemente de $\geq 0,001\%$ en mol a $\leq 3\%$ en mol, con respecto a la cantidad usada de diisocianato.

20 De acuerdo con la invención se usan diisocianatos que se obtuvieron a partir de una fosgenación en fase gaseosa, inyectándose líquido de extinción (líquido de enfriamiento). Un procedimiento de este tipo se describe en el documento DE 102 45 701 A1.

25 En este modo de preparación de los diisocianatos se consigue mediante la pulverización de un líquido de extinción adecuado un enfriamiento rápido deseado de la mezcla de gases que comprende un diisocianato, ácido clorhídrico y fosgeno en exceso. Al abandonar el reactor, la mezcla de gases presenta por ejemplo una temperatura entre $\geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ y $\leq 400\text{ }^\circ\text{C}$ y se enfría mediante la extinción hasta por ejemplo $\leq 150\text{ }^\circ\text{C}$. El tiempo de contacto en el que se realiza el enfriamiento puede ser a este respecto de $\geq 0,2$ segundos a ≤ 3 segundos.

30 La pulverización del líquido puede realizarse por medio de boquillas pulverizadoras habituales o mediante aberturas, por ejemplo ranuras u orificios, en la salida de la zona de reacción y/o en la entrada de la zona de extinción. Si están previstas únicamente dos boquillas pulverizadoras, entonces éstas están dispuestas preferentemente de manera diametral. En caso de las boquillas pulverizadoras puede tratarse de boquillas individuales. Ventajosamente se usan sin embargo cabezas de boquilla con respectivamente al menos dos boquillas individuales, seleccionándose preferentemente boquillas unitarias.

35 Otro aspecto de este modo de preparación de los diisocianatos es que el líquido de extinción se pulveriza en el flujo de gas de modo que el gas de reacción caliente no entra en contacto con las superficies relativamente frías de la zona de extinción o de las boquillas y sus conducciones de alimentación. Solo cuando la mezcla de gases se haya enfriado hasta el intervalo de temperatura estable para el respectivo diisocianato, ésta entra en contacto con las paredes relativamente frías de la zona de extinción u otros componentes.

40 Las boquillas pulverizadoras están dispuestas preferentemente de manera independiente entre sí de modo que respectivamente la dirección de flujo del líquido de extinción presenta un ángulo de $\geq 0^\circ$ a $\leq 50^\circ$, en particular de $\geq 20^\circ$ a $\leq 35^\circ$, con respecto a la dirección de flujo de la mezcla de gases. La dirección de flujo de la mezcla de gases discurre esencialmente a lo largo del eje de la zona de reacción de forma cilíndrica o de la zona de extinción. Con una disposición vertical de un reactor tubular fluye el gas desde arriba hacia abajo por la zona de reacción y la zona de extinción conectada posteriormente. De manera análoga discurre la dirección de flujo del líquido de extinción a lo largo del eje de la boquilla pulverizadora. El ángulo de abertura de las boquillas pulverizadoras asciende independientemente entre sí preferentemente a de $\geq 20^\circ$ a $\leq 90^\circ$, de manera especialmente preferente de $\geq 30^\circ$ a $\leq 60^\circ$. En una variante especialmente preferente, la dirección de flujo de todas aquellas boquillas que están dispuestas en un plano presenta el mismo ángulo con respecto a la dirección de flujo de la mezcla de gases así como el mismo ángulo de abertura.

50 En una forma de realización del procedimiento, la modificación de los diisocianatos comprende la formación de poliisocianatos con estructuras de uretdiona, isocianurato, iminoxadiazindiona, poliamida, carbodiimida, uretonimina, uretano, alofanato, urea, biuret, amida, acrilurea, imida, oxazolidona, carbamato de oxima y/o oxadiazintriona. Según esto se prefiere la denominada dimerización o trimerización de los diisocianatos, es decir la modificación con formación de estructuras de uretdiona, isocianurato y/o iminoxadiazindiona.

55 En otra forma de realización del procedimiento, se selecciona el diisocianato del grupo que comprende diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de toluleno y/o diisocianato de dicitlohexilmetano. Estos diisocianatos tienen en su forma monomérica presiones de vapor comparativamente altas y se modifican por tanto generalmente.

En otra forma de realización del procedimiento, el catalizador comprende un fosfano terciario. En particular, el catalizador puede comprender fosfanos de fórmula $R^1R^2R^3P$, en la que R^1 , R^2 y R^3 pueden representar independientemente entre sí restos C_1 a C_{30} iguales o distintos alifáticos lineales, alifáticos ramificados así como cicloalifáticos. Así, R^1 puede ser un resto C_3 a C_{30} cicloalifático y R^2 así como R^3 son independientemente entre sí un resto C_3 a C_{30} cicloalifático o un resto C_1 a C_{30} alifático lineal o ramificado. Los restos C_3 a C_{30} cicloalifáticos de R^1 , R^2 y R^3 , adicionalmente e independientemente entre sí también pueden estar monosustituídos o polisustituídos con alquilo o alcoxilo C_1 a C_{12} . Preferentemente, R^1 es un resto ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Este resto también puede estar monosustituído o polisustituído con alquilo o alcoxilo C_1 a C_{12} .

Además preferentemente son R^2 y R^3 independientemente entre sí un resto ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo o un resto alquilo C_2 a C_8 alifático. Estos restos cíclicos también pueden estar monosustituídos o polisustituídos con alquilo o alcoxilo C_1 a C_{12} .

Los ejemplos de cicloalquilfosfanos que pueden usarse son: ciclopentil-dimetilfosfano, ciclopentil-dietilfosfano, ciclopentil-di-n-propilfosfano, ciclopentil-di-isopropilfosfano, ciclopentil-dibutilfosfano, pudiendo representar "butilo" todos los isómeros, o sea n-butilo, iso-butilo, 2-butilo, terc-butilo así como ciclo-butilo, ciclopentil-dihexilfosfano (todos los restos hexilo isómeros), ciclopentil-dioctilfosfano (todos los restos octilo isómeros), dicitlopentil-metilfosfano, dicitlopentiletilfosfano, dicitlopentil-n-propilfosfano, dicitlopentil-isopropilfosfano, dicitlopentil-butilfosfano (todos los restos butilo isómeros), dicitlopentil-hexilfosfano (todos los restos hexilo isómeros), dicitlopentil-octilfosfano (todos los restos octilo isómeros), triciclopentilfosfano, ciclohexil-dimetilfosfano, ciclohexil-dietilfosfano, ciclohexil-di-n-propilfosfano, ciclohexil-di-isopropilfosfano, ciclohexil-dibutilfosfano (todos los restos butilo isómeros), ciclohexil-dihexilfosfano (todos los restos hexilo isómeros), ciclohexil-dioctilfosfano (todos los restos octilo isómeros), dicitlohexil-metilfosfano, dicitlohexil-etilfosfano, dicitlohexil-n-propilfosfano, dicitlohexil-isopropilfosfano, dicitlohexil-butilfosfano (todos los restos butilo isómeros), dicitlohexil-hexilfosfano (todos los restos hexilo isómeros), dicitlohexil-octilfosfano (todos los restos octilo isómeros) y triciclohexilfosfano.

Éstos pueden usarse como catalizador de modificación individualmente, en mezclas discrecionales entre sí o en mezclas con otros alquil-, aralquil- y/o arilfosfanos primarios, secundarios y/o terciarios.

En otra forma de realización, el catalizador comprende dicitlopentil-n-butilfosfano. Este compuesto está muy disponible y ha mostrado en experimento que en el procedimiento de acuerdo con la invención la actividad permanece larga. Además puede eliminarse debido a punto de ebullición junto con el diisocianato que no ha reaccionado de la mezcla de reacción, de modo que no queda catalizador en la resina obtenida.

En aún otra forma de realización, el catalizador comprende fosfanos de fórmula $R^4R^5R^6P$, siendo R^4 un resto C_6 a C_{30} alifático bicíclico y R^5 así como R^6 son independientemente entre sí un resto C_4 a C_{30} alifático mono o bicíclico o un resto C_1 a C_{30} alifático lineal o ramificado. Los restos C_4 a C_{30} cicloalifáticos de R^4 , R^5 y R^6 independientemente entre sí también pueden estar monosustituídos o polisustituídos con alquilo o alcoxilo C_1 a C_{12} .

Según esto se prefieren compuestos en los que R^4 representa un resto norbornilo (resto 2,2,1-bicicloheptilo) mono o polisustituído con alquilo C_1 a C_{12} y R^5 es opcionalmente idéntico a R^4 o a R^6 y representando R^6 un resto alquilo C_1 a C_{12} alifático mono o polisustituído con alquilo C_1 a C_8 .

Los ejemplos de fosfatos que pueden usarse son: norbornil-dimetilfosfano, norbronil-dietilfosfano, norbronil-di-n-propilfosfano, norbronil-di-isopropilfosfano, norbronil-dibutilfosfano, pudiendo representar "butilo" todos los isómeros, o sea n-butilo, iso-butilo, 2-butilo, terc-butilo así como ciclo-butilo, norbronil-dihexilfosfano (todos los restos hexilo isómeros), norbronil-dioctilfosfano (todos los restos octilo isómeros), dinorbornil-metilfosfano, dinorbornil-etilfosfano, dinorbornil-n-propilfosfano, dinorbornil-isopropilfosfano, dinorbornil-butilfosfano (todos los restos butilo isómeros), dinorbornil-hexilfosfano (todos los restos hexilo isómeros), dinorbornil-octilfosfano (todos los restos octilo isómeros), trinorbornilfosfano, dimetil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, dietil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, di-n-propil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, di-iso-propil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, dibutil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano (todos los restos butilo isómeros), dihexil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano (todos los restos hexilo isómeros), dioctil-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano (todos los restos octilo isómeros), metil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, etil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, n-propil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, iso-propil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano, butil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano (todos los restos butilo isómeros), hexil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano (todos los restos hexilo isómeros), octil-bis-(1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)-fosfano (todos los restos octilo isómeros), dimetil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, dietil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, di-n-propil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, di-iso-propil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, dibutil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano (todos los restos butilo isómeros), dihexil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano (todos los restos hexilo isómeros), dioctil-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano (todos los restos octilo isómeros), metil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, etil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, n-propil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, iso-propil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano, butil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano (todos los restos butilo isómeros), hexil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano (todos los restos hexilo isómeros), así como octil-bis-(2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]hept-3-il)-fosfano (todos los restos octilo isómeros).

Los compuestos mencionados anteriormente pueden usarse como catalizador de modificación individualmente, en mezclas discretivas entre sí o en mezclas con otros alquil-, aralquil- y/o arilfosfanos primarios, secundarios y/o terciarios.

5 En otra forma de realización de los procedimientos se realiza la modificación de los diisocianatos en el funcionamiento continuo. Esto significa que al menos un componente de la mezcla de reacción se conduce en un circuito, de modo que puede realizarse más de un curso de reacción. Ventajosamente se realiza el funcionamiento continuo de modo que se separan el diisocianato que no se ha modificado junto con el catalizador del poliisocianato modificado. La mezcla de diisocianato no modificado y catalizador no desactivado o únicamente menos intensamente desactivado en comparación con procedimientos conocidos debido a los diisocianatos usados en el
10 procedimiento de acuerdo con la invención puede rellenarse de nuevo con diisocianato fresco no modificado y de nuevo llevarse a reacción. En una variante preferente se separan por destilación diisocianato no modificado y catalizador, quedando el poliisocianato modificado como producto de fondo.

15 En otra forma de realización del procedimiento, el líquido de extinción se selecciona del grupo que comprende tolueno, monoclorotolueno, xileno, monocloronaftaleno, monoclorobenceno y/o diclorobenceno. En particular son adecuados monoclorobenceno y orto-diclorobenceno. También puede usarse una disolución del diisocianato formado en uno de estos disolventes orgánicos. A este respecto asciende la proporción de disolvente preferentemente a de $\geq 40\%$ en volumen a $\leq 90\%$ en volumen. Generalmente, la temperatura del líquido de extinción asciende preferentemente a de $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\leq 170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

20 En otra forma de realización del procedimiento, la zona de reacción y/o la zona de extinción están realizadas de forma cilíndrica. Esto puede realizarse fácilmente de forma mecánica y no se producen inhomogeneidades térmicas cuando la mezcla de reacción entra en contacto con las paredes del recipiente antes o después de la extinción. En caso de la zona de reacción se trata preferentemente de un reactor tubular sin piezas montadas posteriormente. Además es posible que el diámetro de la zona de extinción sea mayor que el diámetro de la zona de reacción.

25 Otro objeto de la presente invención son poliisocianatos modificados, obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Los ejemplos de reacciones de modificación y de poliisocianatos seleccionados se expusieron ya anteriormente.

Aún otro objeto de la presente invención es el uso de poliisocianatos modificados de acuerdo con la invención para la fabricación de cuerpos moldeados, cuerpos moldeados espumados, lacas, agentes de revestimiento, adhesivos, masas de obturación y/o áridos. En los poliisocianatos pueden estar bloqueados eventualmente también los grupos
30 NCO no modificados, libres contenidos. Como agente bloqueador pueden usarse en particular fenoles (por ejemplo fenol, nonilfenol, cresol), oximas (por ejemplo butanonoxima, ciclohexanonoxima), lactamas (por ejemplo ϵ -caprolactama), aminas secundarias (por ejemplo diisopropilamina), pirazoles (por ejemplo dimetilpirazol), imidazoles, triazoles, o ésteres del ácido malónico y acético.

35 Los poliisocianatos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en particular para la preparación de lacas de poliuretano de uno y dos componentes. Éstos pueden encontrarse eventualmente en mezcla con otros di- o poliisocianatos tales como di- o poliisocianatos que contienen grupos biuret, uretano, alofanato, isocianurato así como iminooxidiazindiona. Igualmente es posible el uso de los poliisocianatos de acuerdo con la invención a base de diisocianatos alifáticos lineales, ramificados eventualmente como diluyente reactivo para la reducción de la viscosidad de resinas de poliisocianatos de viscosidad superior o sólidas a
40 temperatura ambiente.

45 Los agentes de revestimientos mencionados pueden aplicarse en disolución o a partir de la masa fundida así como en lacas de polvo en forma sólida con procedimientos tales como pintura, aplicación por rodillo, colada, inyección, inmersión, procedimientos de lecho fluidizado o mediante procedimientos de pulverización electrostáticos sobre el objeto que va a revestirse. Como sustratos son adecuados por ejemplo materiales tales como metales, madera, plásticos o cerámicas.

La preparación de los diisocianatos usados de acuerdo con la invención se describe adicionalmente por medio del siguiente dibujo. Muestra:

La FIGURA 1 una sección transversal esquemática de una zona de reacción y zona de extinción

50 La FIGURA 1 muestra una zona de reacción cilíndrica 1, por la que atraviesa la mezcla gaseosa de arriba abajo a lo largo de la línea discontinua 9. Al abandonar la zona de reacción 1, la mezcla de gases atraviesa una zona de extinción igualmente cilíndrica 5. En la zona de extinción 5 están dispuestas de manera diametral dos cabezas de boquilla 3 con en cada caso dos boquillas individuales 4. El líquido de extinción se alimenta a través de una conducción de alimentación 2 a la cabeza de boquilla 3. Las boquillas 4 o la cabeza de boquilla 3 están dispuestas de modo que la dirección de flujo del líquido de extinción (representado por la línea discontinua 8) y la del flujo de
55 gases caliente no entra en contacto con las boquillas más frías o la cabeza de boquilla. En la zona de extinción 5 se realiza el enfriamiento del gas de reacción mediante evaporación del líquido pulverizado. El líquido que queda y el gas de reacción enfriado llegan al recipiente colector de líquidos 6 que se encuentra debajo de esto, que al mismo

tiempo sirve como recipiente de bomba y como aparato separador para gas y líquido.

La presente invención se explica además por medio del siguiente ejemplo de acuerdo con la invención y del ejemplo comparativo. Según esto se ha elegido a modo de explicación el sistema HDI como diisocianato que va a modificarse/fosfano terciario como catalizador, lo que no debe significar que la presente invención deba limitarse a este diisocianato o este tipo de catalizador.

En los ejemplos ha de entenderse todos los datos de porcentaje, en tanto que no se indique lo contrario, como porcentaje en peso. Las reacciones se realizaron con diisocianato de hexametileno (HDI) recién desgasificado como producto de partida. La denominación “desgasificado” significa a este respecto que el HDI usado se libera de gases disueltos, en particular CO₂, directamente antes de la reacción catalítica mediante agitación durante al menos 30 minutos a vacío (< 0,1 kPa) y a continuación se airea con nitrógeno.

Todas las reacciones se realizaron bajo una atmosfera de nitrógeno seca. Los productos químicos y catalizadores descritos en los ejemplos se obtuvieron de la empresa Bayer (HDI) o Cytec (fosfano) y se han usado sin purificación posterior.

Ejemplo 1 (ejemplo de acuerdo con la invención)

En un vaso de borde plano de doble pared, calentado mediante un circuito externo hasta 30 °C con agitador así como un condensador a reflujo conectado con una instalación de gas inerte (nitrógeno/vacío) y termómetro se dispusieron 1050 g de HDI, preparado de acuerdo con el documento DE 102 45 704 A1, y se desgasificaron. Tras airear con nitrógeno se añadieron 12 g de dicitlopentil-n-butilfosfano y se agitó durante aproximadamente 24 horas a 30 °C. A continuación se trató la mezcla de reacción sin desactivación previa del catalizador. El tratamiento se realizó mediante destilación a vacío (8 Pa) en un evaporador de capa delgada del tipo evaporador de vía corta (KWV; temperatura del medio de calefacción: 150 °C) con preevaporador conectado previamente (VV, temperatura del medio de calefacción: 120 °C), separándose monómero que no ha reaccionado junto con el catalizador activo como destilado y la resina de poliisocianato como producto de fondo.

Esta mezcla básica de reacción era la mezcla básica inicial con el número de ensayo 1-0 de acuerdo con la siguiente tabla 1.

El destilado que contiene el catalizador activo se dosificó a un segundo aparato agitador de borde plano, que estaba estructurado de manera idéntica a lo mencionado anteriormente, y se rellena inmediatamente tras finalizar la destilación con HDI recién desgasificado hasta la cantidad de partida (1050 g). A continuación se agitó de nuevo durante aproximadamente 24 horas a 30 °C y se trató tal como se ha descrito anteriormente. Esta mezcla básica de reacción lleva en la tabla 1 el número de ensayo 1-A.

Este modo de procedimiento se repitió en total 24 veces (hasta el número ensayo 1-X en la tabla 1), ejecutando los ensayos 1-E, 1-J, 1-O y 1-T para la realización de rendimientos de resina superiores durante aproximadamente 72 horas y entonces tratándose por primera vez.

Se observó en el transcurso de la serie de ensayo realizada durante varias semanas una reducción sólo lenta de la actividad catalítica, consultándose como medida para su reducción el rendimiento de resina disminuido. La actividad relativa del catalizador se calculó, dividiéndose el rendimiento de resina obtenido en la mezcla básica de reacción entre 1050 g, o sea el peso del HDI usado y que va a modificarse y entonces comparándose con el rendimiento de resina en la mezcla básica inicial (definida como 100% actividad relativa).

Tabla 1 (ejemplo de acuerdo con la invención)

Número de ensayo	Actividad relativa [%]	Número de ensayo	Actividad relativa [%]
1-0	100	1-M	82
1-A	100	1-N	75
1-B	97	1-O	56
1-C	97	1-P	80
1-D	99	1-Q	68
1-E	80	1-R	66
1-F	100	1-S	66
1-G	79	1-T	55

(continuación)

Número de ensayo	Actividad relativa [%]	Número de ensayo	Actividad relativa [%]
1-H	76	1-U	71
1-I	74	1-V	74
1-J	64	1-W	76
1-K	92	1-X	71
1-L	81		

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

5 Se condujo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, sin embargo con la diferencia de que se usó HDI preparado no de acuerdo con el documento DE 102 45704 A1. El HDI se obtuvo según un procedimiento de fosgenación de acuerdo con el documento EP 02 89 840 y presentaba el mismo contenido en cloro hidrolizable (contenido en HC) que el HDI del ejemplo 1, concretamente 22 ppm. Los resultados están resumidos en la tabla 2. Tal como puede distinguirse, disminuye en este caso la actividad del catalizador con reciclado continuo del monómero claramente de manera más rápida que en el ejemplo de acuerdo con la invención.

10

Tabla 2 (ejemplo comparativo)

Número de ensayo	Actividad relativa [%]	Número de ensayo	Actividad relativa [%]
2-0	100	2-M	65
2-A	98	2-N	61
2-B	97	2-O	49
2-C	96	2-P	55
2-D	94	2-Q	51
2-E	78	2-R	45
2-F	88	2-S	39
2-G	75	2-T	28
2-H	72	2-U	33
2-I	70	2-V	31
2-J	59	2-W	26
2-K	75	2-X	24
2-L	69		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la modificación de diisocianatos para la preparación de poliisocianatos, en el que se hace reaccionar el diisocianato usando un catalizador y en el que la modificación de los diisocianatos concierne la formación de poliisocianatos con estructuras de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, poliamida, carbodiimida, uretonimina, uretano, alofanato, urea, biuret, amida, acrilurea, imida, oxazolidona, carbamato de oxima y/o oxadiazintriona, **caracterizado porque** el diisocianato usado se obtiene extinguiéndose la mezcla de reacción en forma de gas en la fosgenación de diaminas en la fase gaseosa para la preparación de diisocianatos,
- en el que la mezcla de reacción en forma de gas comprende al menos un diisocianato, fosgeno y ácido clorhídrico,
- 10 en el que un líquido de extinción se inyecta en la mezcla de gases que fluye continuamente desde una zona de reacción (1) hacia una zona de extinción conectada posteriormente (5) y
- en el que se inyecta el líquido de extinción con ayuda de al menos dos boquillas pulverizadoras (4) que están dispuestas en la entrada de la zona de extinción (5) a distancias iguales a lo largo del perímetro de la zona de extinción (5).
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diisocianato se selecciona del grupo que comprende diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de toluileno y/o diisocianato de dicitlohexilmetano.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende un fosfano terciario.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el catalizador comprende dicitlopentil-n-butilfosfano.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la modificación de los diisocianatos se realiza en el funcionamiento continuo.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el líquido de extinción se selecciona del grupo que comprende tolueno, monoclorotolueno, xileno, monocloronaftaleno, monoclorobenceno y/o diclorobenceno.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la zona de reacción (1) y/o zona de extinción (5) están realizadas de forma cilíndrica.

25

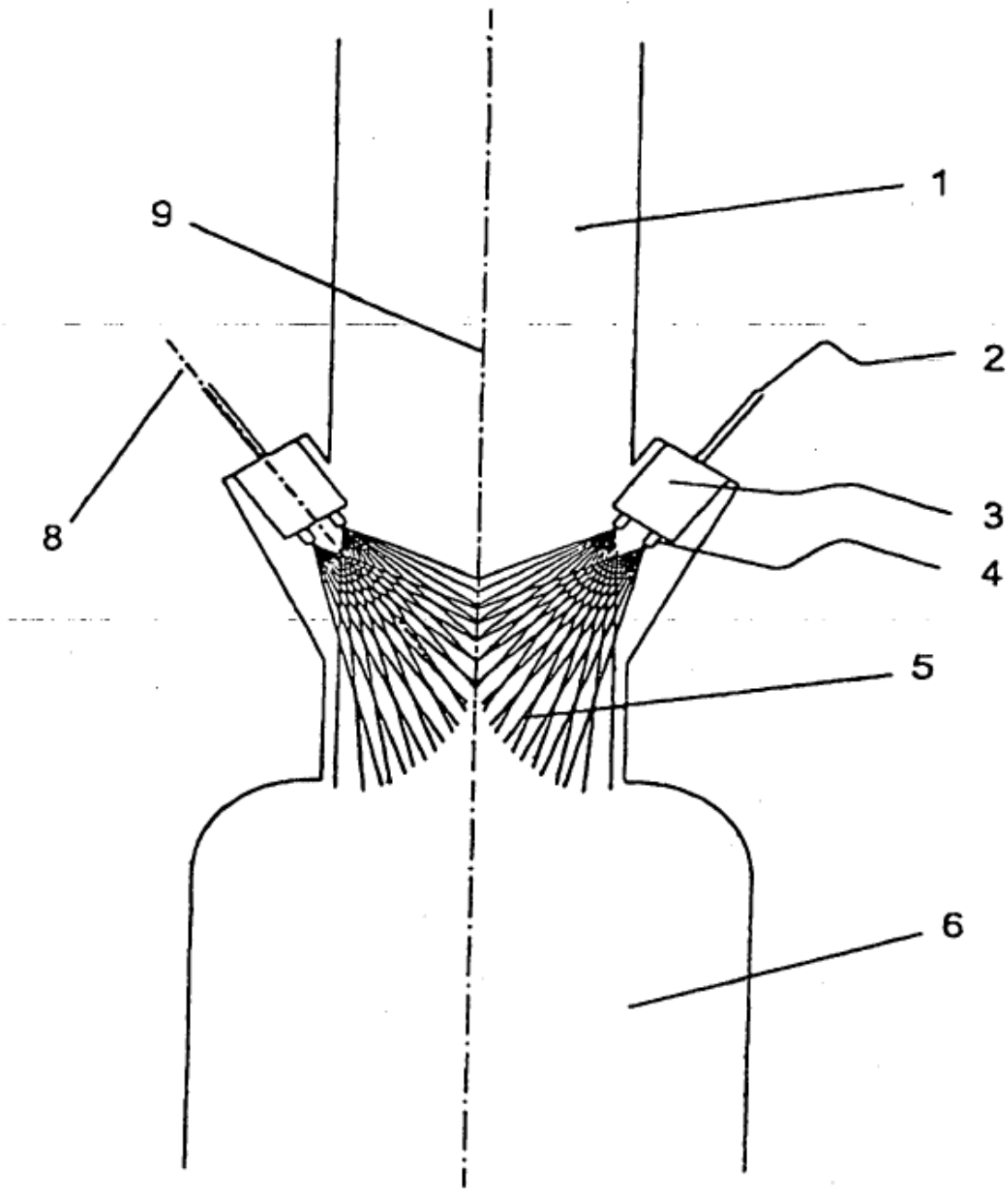


FIG. 1