

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 394**

51 Int. Cl.:

C07C 273/18 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2010 E 10008259 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2287151**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliisocianatos con estructura biuret**

30 Prioridad:

21.08.2009 DE 102009038463

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

15.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRAHM, MARTIN, DR.;
MAGER, DIETER;
FELLHÖLTER, ANDRE, DR. y
HALPAAP, REINHARD, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 494 394 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 con estructura biuret

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de poliisocianatos con estructura biuret mediante reacción en continuo de cantidades en exceso de diisocianatos orgánicos con grupos isocianato unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente con diaminas orgánicas con grupos amino primarios unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente a temperaturas elevadas mediante adición en dos etapas del componente isocianato. Poliisocianatos así preparados se caracterizan por alta estabilidad, se pueden preparar con grandes rendimientos espacio-temporales y presentan un bajo contenido en productos secundarios. Con instalaciones de producción dadas son posibles de forma sencilla variantes industriales del procedimiento para obtener poliisocianatos biuret con parámetros finales pretendidos (viscosidad, contenido en NCO).

10 La preparación de poliisocianatos alifáticos con estructuras biuret se conoce desde 1958 (documento DE-A 1101394). Otros posibles procedimientos de preparación se describen en un artículo de recapitulación (Laas y col., J. prakt. Chem. 336, 1994, 185-200), que trata de las ventajas y desventajas de los respectivos procedimientos.

15 Se distinguen principalmente dos grupos de procedimientos: por un lado los denominados procedimientos al agua en los que se hacen reaccionar los diisocianatos con cantidades en exceso de agua dando urea y esta a continuación con cantidades en exceso de diisocianatos dando biuret, por otro lado los denominados procedimientos de diisocianato/diamina, en los que a partir de isocianato y cantidades en exceso de amina se prepara directamente urea y a continuación de nuevo con exceso de diisocianato biuret. Para ambos procedimientos, como se indica en el artículo de recapitulación ahí citado (Laas y col.), se han analizado y descrito múltiples variantes. En los procedimientos descritos se trabaja sobre todo con hexametilendiisocianato (HDI) y dado el caso hexametildiamina (HDA) para la preparación de HDI-biurets de gran relevancia industrial, en donde el diisocianato en exceso obtenido primeramente libera biurets presentes disueltos mediante destilación y/o extracción de diisocianato en exceso y se aíslan como biuret-poliisocianatos pobres en monómeros.

25 Los biuret-poliisocianatos preparados según el procedimiento al agua se caracterizan por lo general por una buena estabilidad del monómero, es decir, estabilidad frente a redisociación parcial en diisocianatos libres, buena diluibilidad, es decir, estabilidad de soluciones diluidas en relación a enturbiamiento y precipitaciones por efecto de la humedad, así como índices de color sobresalientes debido a condiciones de reacción relativamente suaves en la preparación. En las reacciones de biuretización según el procedimiento al agua se transforma sin embargo siempre una parte de los grupos isocianato contenidos en la mezcla de partida mediante reacción con un agente de biuretización intermediario en grupos amino. Debido a que se prepararon los grupos isocianato consumidos originalmente una vez mediante fosgenación de grupos amino, esta forma de proceder se evidencia costosa y poco económica. Además se generan en este procedimiento conocido productos secundarios en forma de gas o líquidos como, por ejemplo, dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuro de óxido de carbono, olefinas o nitrilos que no son reciclables con excepción de anhídridos obtenidos en el procedimiento de ácido piválico/agua y se deben desechar.

30 En los procedimientos de diisocianato/diamina indicados se evidencia la ventaja de preparación económica, sin o con poca formación de productos secundarios, ninguno de los grupos isocianato preparados mediante fosgenación de grupos amino retorna de nuevo a grupos amino, ni a grupos urea y biuret. Estos procedimientos se desarrollaron igualmente para un nivel de calidad elevado como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 277353. Se pudo mejorar adicionalmente una estabilidad del monómero y dilución reducidas mediante optimizaciones adicionales, como se describe en el documento EP-B 1158013.

45 Como se describe en la presente bibliografía se precalienta HDI a temperaturas de aproximadamente 230 a 250° C y se hace reaccionar en una cámara de mezcla con HDA. A este respecto la temperatura aumenta adicionalmente a valores típicamente de 270 a 80° C. Luego se enfría la temperatura en etapas lo más rápidamente posible hasta, por ejemplo, 180° C. Para evitar un daño innecesariamente grande del HDI sensible a la temperatura, se calienta y sobrecalienta el producto de partida en el tiempo más corto posible. Sin embargo básicamente no es posible eliminar por completo el daño por temperatura.

50 Para asegurar una reacción y formación de biuret rápidas se usan sistemas de cámara de mezcla/boquilla especiales para la entremezcla óptima y rápida de los componentes de isocianato y amino. Por motivos hidrodinámicos estos sistemas están diseñados para un intervalo de flujos másicos estrecho y por tanto limitados en las modificaciones. Con cambios de carga así como con cambios en el producto se abandona este intervalo óptimo. La mezcla no ideal conduce a una formación de biuret retardada y peor y cristales de urea mayores con la consecuencia de que se prolonga el tiempo de reacción total y aumentan las reacciones secundarias.

55 Desde puntos de vista ambientales el calentamiento de grandes flujos másicos de HDI y HDA a altas temperaturas con el enfriamiento rápido subsiguiente igualmente necesario conduce a un elevado consumo de energía con gran potencial de emisión de dióxido de carbono.

El objetivo de la presente invención fue por tanto obtener poliisocianatos con estructura biuret según el procedimiento de diisocianato/diamina favorable económicamente, sin que el diisocianato sufra tiempos demasiado prolongados y a temperatura demasiado elevada y operando la preparación siempre con cambio de carga o de producto con las condiciones de entremezcla óptimas de los elementos de mezcla. El objetivo de la invención fue reducir de forma particular también el elevado consumo de energía para el calentamiento de la corriente de diisocianato frente a los procedimientos practicados hasta ahora, sin renunciar a las ventajas evidenciadas del procedimiento de diisocianato/diamina.

Tal como se ha encontrado ahora de forma sorprendente, es posible obtener en un procedimiento en continuo poliisocianatos de alta calidad con estructura biuret basados en isocianatos orgánicos con grupos isocianato unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente con aminas orgánicas con grupos amino primarios unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente con carga de temperatura reducida frente al estado de la técnica así como con cambio de carga y producto sin abandono de las condiciones de entremezcla óptimas, con uso de energía reducido, llevándose a cabo la reacción en dos etapas como se describe a continuación.

Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret mediante reacción en continuo de cantidades en exceso de isocianatos orgánicos que contienen grupos isocianato unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente (A) con aminas orgánicas que contienen grupos amino primarios unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente (B), en el que

a) se mezcla una primera cantidad del componente isocianato A con el componente amina B, manteniéndose la temperatura por encima de 170° C, y

b) se dosifica una segunda cantidad del componente isocianato A con una temperatura de 20 a 250° C a la corriente de la mezcla de reacción resultante de la etapa a),

en donde la relación de partes en peso alimentadas del componente isocianato A por unidad de tiempo en la etapa a) respecto a la b) es de 1:9 a 9:1, y la cantidad de grupos NCO alimentados en total por unidad de tiempo en a) y b) respecto al número de grupos NH₂ alimentados por unidad de tiempo es de al menos 4:1.

Con las temperaturas de reacción elevadas por encima de 170° C se realiza en una reacción en equilibrio una reacción directa entre grupos isocianato y amino dando estructuras urea y biuret. Según la temperatura de reacción ajustada y el exceso de isocianato usado se encuentra el equilibrio casi completamente sobre la parte de la urea y biuret.

La cantidad total de diisocianato, cantidad parcial de etapa a) y cantidad parcial de etapa b), respecto a la cantidad de la amina que haya reaccionado en la etapa a) se selecciona, como hasta ahora en el procedimiento de diisocianato/diamina en una etapa, habitualmente para obtener un biuret-poliisocianato con los datos característicos pretendidos.

De forma sorprendente la relación claramente reducida de componente isocianato respecto a componente amino durante el proceso de mezcla en la etapa a) frente al procedimiento en una etapa no conduce a otro producto (normalmente de alta viscosidad) con menor contenido en NCO. Esto es muy sorprendente ya que la reacción de isocianato/amina a las elevadas temperaturas de reacción tiene lugar instantáneamente, lo que se evidencia por la fuerte exotermia directamente en la mezcla que provoca un calentamiento de la corriente de producto de aproximadamente 20 a 80° C.

En consecuencia en modo alguno era de esperar que la forma de proceder en 2 etapas de acuerdo con la invención con el procedimiento de diisocianato/diamina condujese a los mismos productos que una dosificación directa de una etapa del componente amina dando el componente isocianato completo.

En la forma de proceder en dos etapas basta el calentamiento de la primera corriente de isocianato hasta una temperatura menor en comparación con la forma de proceder en una etapa, para conseguir la temperatura de mezcla y de reacción necesarias. Independientemente del cambio de carga y de producto puede realizarse el proceso de mezcla propiamente de componente isocianato y amino siempre con los mismos flujos en isocianato y amino. El resto del componente isocianato, la segunda cantidad parcial, se dosifica posteriormente, sin que cambie el producto acabado preparado en sus datos característicos. Debido a que frente a la forma de proceder en una etapa en la etapa a) de acuerdo con la invención la entalpía de reacción que se libera calienta un flujo másico menor, se alcanza la temperatura de reacción requerida comparativamente con menor cantidad de componente isocianato A precalentado. Mediante la temperatura de precalentamiento del componente isocianato A reiteradamente reducida en el caso de acuerdo con la invención normalmente en la etapa b) durante la dosificación resulta una reducción claramente adicional de la necesidad de energía. El isocianato se carga en su conjunto térmicamente menos. Esto conduce a la reducción de la formación de producto secundario.

Materiales de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención son diisocianatos orgánicos con grupos isocianato unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente de un peso molecular que se encuentra por debajo de 300. Ejemplos de tales diisocianatos son 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (hexametilendiisocianato, HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano y/o 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1,4-

y/o 1,5-diisocianatohexano, éster etílico de ácido 2,6-diisocianatohexanoico, 1,9-diisocianatononano, 1,12-diisocianatododecano, 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y/o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,4'-y/o 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano o éster 2-isocianatoetílico del ácido 6-isocianatohexanoico. Se pueden usar igualmente mezclas discrecionales de tales diisocianatos. Se prefiere 1,6-diisocianatohexano (HDI).

Otros materiales de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención son diaminas orgánicas con grupos amino primarios unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente. Estos presentan un peso molecular por debajo de 300. Son ejemplos 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano (hexametildiamina, HDA), 1,6-diamino-2,2,4-trimetilhexano y/o 1,6-diamino-2,4,4-trimetilhexano, 1,4- y/o 1,5-diaminohexano, 2,4- y/o 2,6-diamino-1-metilciclohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano o 2,4'- y/o 4,4'-diaminodiecilohexilmetano. Se pueden usar igualmente mezclas discrecionales de tales diaminas. Se prefiere 1,6-diaminohexano (HDA).

Principalmente es posible para la reducción de la funcionalidad también el uso conjunto de monoaminas. El uso conjunto de monoaminas se realiza dado el caso en cantidades de hasta 30% en equivalentes, preferiblemente hasta 20% en equivalentes, con especial preferencia hasta el 10% en equivalentes referido a la suma de equivalentes de diaminas y monoaminas. Sin embargo con muy especial preferencia no se usa monoamina alguna. En caso de uso de monoaminas se usan aminas primarias alifáticas y/o cicloalifáticas de un peso molecular que se encuentra por debajo o como máximo en 185 como, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, octilamina, dodecilamina, ciclohexilamina, pudiendo usarse los distintos isómeros y las aminas también en mezclas discrecionales.

En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar en total (cantidad parcial de la etapa a) y cantidad parcial de la etapa b)) los isocianatos de partida y diaminas citados en aquellas relaciones de cantidad que corresponden a una relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos amino de al menos 4:1, preferiblemente de 8:1 a 60:1 y con especial preferencia de 16:1 a 50:1, considerando los grupos amino primarios como grupos monofuncionales. Es muy especialmente preferida una relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos amino de 18 a 25:1. Es decir, la cantidad de grupos NCO alimentados en a) y b) en total por unidad de tiempo respecto al número de grupos NH₂ alimentados por unidad de tiempo es al menos 4:1, preferiblemente 8:1 a 60:1, con especial preferencia de 16:1 a 50:1 y con muy especial preferencia de 18:1 a 25:1.

La reacción puede realizarse con catálisis y sin catálisis en el procedimiento de acuerdo con la invención. Si el procedimiento se lleva a cabo catalizado entonces se usan como catalizadores, como se describe en el documento EP-B 1158013, preferiblemente ácidos discrecionales, preferiblemente ácidos protónicos, con un valor de pK_a < 10. Catalizadores ácidos preferidos son ácido fosfórico o éster de ácido fosfórico como, por ejemplo, fosfato de metilo, fosfato de etilo, fosfato de n-butilo, fosfato de n-hexilo, fosfato de 2-etilhexilo, fosfato de isoocilo, fosfato de n-dodecilo, fosfato de dimetilo, fosfato de dietilo, fosfato de di-n-propilo, fosfato de di-n-butilo, fosfato de di-n-amilo, fosfato de diisoamilo, fosfato de di-n-decilo, fosfato de difenilo o fosfato de dibencilo, ácidos sulfónicos como, por ejemplo, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido 2- ó 4-toluenosulfónico o ácido naftalen-1-sulfónico, o también ácidos mono- y dicarboxílicos, como por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pivalínico, ácido esteárico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido benzoico o ácido ftálico. Son especialmente preferidos fosfatos de dialquilo del tipo citado. Es un catalizador muy especialmente preferido fosfato de di-n-butilo.

Estos ácidos se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención en cantidades de 0 a 1,0% en peso, preferiblemente de 0,02 a 0,5% en peso y con muy especial preferencia de 0,05 a 0,5% en peso, referidas a la cantidad total de diisocianatos de partida y diaminas usados. Los ácidos pueden añadirse disueltos en un disolvente adecuado. Se añaden preferiblemente los ácidos en masa.

Se prefiere la forma de proceder catalizada frente a la no catalizada.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente sin disolvente. En todo caso es posible también el uso conjunto de disolventes inertes en las condiciones de reacción. Son adecuados, por ejemplo, hexano, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de 1-metoxipropilo-2, diacetato de propilenglicol, 2-butanota, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, hidrocarburos aromáticos de sustitución superior como los comercializados, por ejemplo, con las designaciones Solventnaphtha®, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn), o fosfatos de trialquilo como por ejemplo fosfato de trimetilo, así como mezclas discrecionales de tales disolventes. El uso conjunto de disolventes inertes no es preferido y en caso de hacerlo deben poderse utilizar en relación a cantidades y puntos de ebullición en las condiciones de reacción.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar directamente los materiales de partida en la primera etapa inmediatamente tras su entremezcla a una temperatura por encima de 170° C, preferiblemente de 200° C a 230° C, de forma particular de 230 a 320° C. A tal efecto se precalienta la primera corriente parcial del componente isocianato A (etapa a)), de la cual se alimentan por unidad de tiempo de 10 a 90

partes en peso, preferiblemente de 40 a 80 partes en peso y con especial preferencia de 50 a 75 partes en peso de A a la corriente de amina B, a temperaturas por encima de 150° C, preferiblemente al menos 180° C, con especial preferencia de 180 a 240° C y con muy especial preferencia de 200 a 240° C. Preferiblemente en la dosificación a) presenta un exceso de grupos isocianato del componente isocianato A frente a los grupos amino del componente amino B. En el caso de uso de un elevado exceso de isocianato sobra frecuentemente un precalentamiento de las diaminas, sin embargo por lo general se precalientan también estas hasta aproximadamente 50 a 200° C. Por lo general puede partirse de que la mezcla de reacción se caliente también en ausencia de un calentamiento del recipiente de mezcla directamente tras su preparación mediante mezcla de los materiales de partida debido al fuerte tono térmico de la reacción que discurre espontáneamente hasta una temperatura que se encuentra aproximadamente de 20 a 80° C por encima de la temperatura que debido al calentamiento de los materiales de partida se puede esperar sin implicación del tono térmico y que corresponde al intervalo de temperatura de reacción anteriormente indicado.

El calentamiento requerido en cualquier caso y el sobrecalentamiento de los isocianatos se debe llevar a cabo debido a la sensibilidad a temperatura conocida de estos compuestos dentro de un periodo de tiempo lo más corto posible. Preferiblemente se realiza tras un primer calentamiento de los isocianatos su sobrecalentamiento a temperatura de comienzo de reacción en un periodo de tiempo de menos de 30 segundos. Esto se consigue mediante uso de equipos de intercambio de calor correspondientes del estado de la técnica. Los intercambiadores de calor pueden estar proyectados, por ejemplo, como intercambiadores de calor de tubos, de haces o placas. Se pueden usar igualmente microintercambiadores de calor e intercambiadores de calor microperfilados (MiProWa). Estos pueden operarse con un medio de calentamiento líquido, con vapor comprimido o con calentamiento eléctrico directo. Es especialmente preferido el uso de aquellos intercambiadores de calor, que logran el proceso de calentamiento de los diisocianatos de partida en un periodo de tiempo de menos de 3 segundos.

Las corrientes continuas de los reactantes se unifican tras el precalentamiento descrito en una cámara de mezcla. Se pueden usar equipos estáticos o dinámicos discretos del estado de la técnica. Igualmente son de uso cámaras de mezcla sencillas realizadas como un reactor tubular simple sin elementos incorporados respectivos, en uno de cuyos extremos se introducen los componentes de reacción en corriente paralela. Se prefieren equipos de mezcla con geometría optimizada respecto al flujo para asegurar la calidad de producto y un alto rendimiento.

Las posiciones de entrada de los componentes y las de salida de la mezcla de reacción están configuradas preferiblemente en forma de planchas con orificios o boquillas, por tanto la dosificación puede realizarse a sobrepresión. De este modo puede asegurarse que la mezcla de reacción no puede llegar a las conducciones de diisocianato y diamina. Para ello se seleccionan las secciones transversales de modo que se forme en las conducciones respectivamente una presión de 150 a 10000 kPa (de 1,5 a 100 bar), preferiblemente de 150 kPa a 4000 kPa (de 1,5 a 40 bar).

En una dosificación adicional de ácidos se realiza esta normalmente en la zona de la cámara de mezcla, preferiblemente en el componente isocianato directamente antes de la dosificación de la amina. Para la dosificación de ácidos se pueden usar bombas habituales del estado de la técnica como, por ejemplo, bombas de pistón o de pistón y de membrana. Se requiere solamente que la presión de dosificación sea mayor que la presión de cámara de mezcla.

Tras recorrer la cámara de mezcla y un intervalo de tiempo de residencia dado el caso subsiguiente se dosifica la segunda corriente parcial del componente isocianato A (etapa b)) con 90 a 10 partes preferiblemente 60 a 20 partes y con especial preferencia 50 a 25 partes por unidad de tiempo a la mezcla de reacción.

La relación de partes en peso alimentadas por unidad de tiempo en la etapa a) respecto a la b) del componente isocianato A es de 1:9 a 9:1, preferiblemente de 4:6 a 8:2, con especial preferencia de 5:5 a 7,5:2,5.

La composición de la corriente de isocianato en la etapa b) puede ser igual o distinta de la de la corriente de isocianato en la etapa a). Al contrario, para la corriente de isocianato de a) se añaden aquí normalmente aditivos de efecto catalítico alguno. Principalmente se puede modificar también el componente isocianato de la corriente de isocianato en b) mediante pre-reacciones precedentes como uretanización, alofanatización o trimerización. Esto es sin embargo menos preferido. Preferiblemente la corriente de isocianato en b) se trata del mismo isocianato que en la corriente de isocianato en a). Se prefiere especialmente tanto como corriente de isocianato en a) como también como corriente de isocianato en b) HDI.

En lo que respecta a la geometría del tramo de dosificación no se establecen grandes requerimientos. Son suficientes una alimentación por conducto sencilla (pieza en forma de T) o una boquilla o disco con orificios. Con corriente turbulenta se puede renunciar a componentes de mezcla en el tubo de reacción.

La temperatura de la segunda corriente parcial de isocianato en la etapa b) es de 20 a 250° C con especial preferencia de 20 a 230° C y con muy especial preferencia de 100 a 220° C. La temperatura de la segunda corriente parcial de isocianato en la etapa b) puede presentar la misma temperatura que la de la primera corriente parcial de isocianato en la etapa a), en tanto la temperatura de la primera corriente parcial sea como máximo de 250° C.

Preferiblemente la temperatura de la segunda corriente parcial se encuentra sin embargo por debajo de la temperatura de la primera corriente parcial.

5 Con la segunda corriente parcial se debería encontrar preferiblemente la temperatura total de la mezcla en cuestión por debajo de la primera mezcla de la corriente parcial 1 y corriente de amina. La temperatura de la segunda corriente parcial se debería seleccionar de modo que la temperatura total se encuentre tras la dosificación por debajo de 255° C preferiblemente por debajo de 235° C y con especial preferencia entre 235 y 170° C.

10 Después de la dosificación de la segunda corriente de isocianato (etapa b)) se debería mantener lo más corto posible en función de la temperatura resultante el tiempo de residencia de la mezcla de reacción caliente hasta la etapa de procesamiento subsiguiente. A temperaturas de > 235 a 255° C se encuentra el tiempo de residencia óptimo en el intervalo de 1 segundo hasta 10 minutos, con una temperatura de 200 a 235° C se encuentra el tiempo de residencia en el intervalo entre 30 segundos y 120 minutos, a temperaturas de 170 a < 200° C se encuentra el tiempo de residencia en 10 minutos hasta 8 horas. El tiempo de residencia óptimo se debe determinar para cada instalación.

15 Dentro de todo el intervalo de tiempo de residencia se realiza al menos en continuo un enfriamiento mediante intercambiadores de calor y conductos adecuados. La temperatura se enfría en continuo a este respecto hasta un intervalo de 80 a 220° C, preferiblemente de 120 a 200° C, satisfaciéndose el intervalo de temperatura/tiempo de residencia anteriormente citado para la post-aclimatación térmica. Dentro del intervalo de tiempo de residencia pueden encontrarse por ejemplo reactores dispuestos en forma de cascada para asegurar un tiempo de residencia medio óptimo. Con un intervalo de tiempo de residencia de 220° C a aproximadamente 180° C el segmento de tiempo de residencia se encuentra en aproximadamente 30 minutos.

20 A continuación del post-tratamiento térmico se presenta como producto de reacción una solución de poliisocianatos que presentan grupos biuret en isocianato de partida en exceso y dado el caso disolventes usados conjuntamente, en caso de que estos no se hayan separado por destilación durante la reacción. La mezcla presente se libera a continuación por lo general mediante destilación a alto vacío, preferiblemente en el evaporador de capa fina, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200° C, preferiblemente de 120 a 180° C, de los componentes volátiles (diisocianatos monoméricos en exceso y dado el caso disolventes conjuntos). Como evaporadores se pueden usar a este respecto formas de realización adecuadas discrecionales como evaporadores de expansión, evaporadores de recirculación, evaporadores de tubo descendente, evaporadores de película descendente, evaporadores de capa fina, evaporadores de tubos cortos, que pueden estar conectados dado el caso en etapas paralelamente o sucesivamente.

25 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se separan del producto de reacción los componentes volátiles citados mediante extracción con disolventes inertes frente a grupos isocianato adecuados, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano. Dado el caso se pueden usar para la extracción también otros agentes de extracción adecuados como, por ejemplo, hidrocarburos fluorados.

30 Tras el procesamiento mediante extracción o destilación se obtiene poliisocianatos de alta calidad con estructura biuret, que presentan un contenido en diisocianato de partida en exceso como máximo de 0,5% en peso, preferiblemente de 0,3% en peso como máximo.

35 Los poliisocianatos que presentan grupos biuret, preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, de forma particular aquellos que se ha preparado con uso exclusivo de 1,6-diisocianatohexano y 1,6-diaminohexano como materiales de partida, representan materiales de partida valiosos para la fabricación de pinturas de poliuretano de dos componentes. Los productos preparados de acuerdo con la invención presentan al igual que los biuret-poliisocianatos conocidos hasta ahora del estado de la técnica buenos índices de color y comparativamente bajas viscosidades.

40 La proporción de reacciones secundarias (por ejemplo, el contenido en uretonimina obtenido) es sin embargo menor que en el procedimiento de diisocianato/diamina de una etapa, lo que favorece la estabilidad de los monómeros del poliisocianato.

Ejemplos

45 En los siguientes ejemplos todos los datos en porcentaje se refieren a porcentaje en peso, las partes corresponden a partes en peso.

La determinación del contenido en NCO de los productos descritos en los ejemplos y ejemplos comparativos se realiza mediante valoración según la norma DIN 53185.

50 Las viscosidades dinámicas se determinaron a 23° C con un viscosímetro Physica MCR 51, compañía Anton Paar, Graz, AT. Mediante medidas a distintas velocidades de cizallamiento se aseguró que el comportamiento de fluencia de los poliisocianatos preparados de acuerdo con la invención descritos como también el de los productos comparativos correspondía a líquidos newtonianos. El dato de velocidad de cizallamiento puede por tanto obviarse.

Ejemplo 1

5 En un equipo de ensayo para la preparación en continuo de biuret-poliisocianatos se condujeron 4600 partes de hexametildiisocianato (HDI) por hora a 214° C en continuo por una cámara de mezcla de reacción. En la alimentación de HDI se inyecta adicionalmente poco antes de la cámara de mezcla una corriente continua de 10 partes de fosfato de di-n-butilo (DBP) por hora. En esta cámara de mezcla se alimentaron finalmente 270 partes de hexametildiamina (HDA) por hora igualmente en continuo, aumentando la temperatura en la cámara de mezcla por el calor de reacción a 255° C. Tras abandonar la cámara de mezcla se añadió al producto 2076 partes de HDI a 10 una temperatura de 136° C. A este respecto se fijó una temperatura de 222° C. Mediante enfriamiento externo adicional se enfrió la mezcla en el periodo de aproximadamente 2 minutos a 180° C. A esta temperatura se post-aclimató durante 30 minutos y se dejó fluir el materia prima a un recipiente intermedio. A continuación se separó de la materia prima así obtenida con ayuda de la técnica de destilación en capa delgada el HDI en exceso. Se obtuvo un biuret-poliisocianato adecuado como endurecedor de pintura con los siguientes datos característicos: 15 NCO: 22,0%

Viscosidad: 9500 mPas (23° C)

Ejemplo 2

20 En un equipo de ensayo para la preparación en continuo de biuret-poliisocianatos se condujeron 4600 partes de hexametildiisocianato (HDI) por hora a 214° C en continuo por una cámara de mezcla de reacción. En la alimentación de HDI se inyecta adicionalmente poco antes de la cámara de mezcla una corriente continua de 10 partes de fosfato de di-n-butilo (DBP) por hora. En esta cámara de mezcla se alimentaron finalmente 270 partes de hexametildiamina (HDA) por hora igualmente en continuo, aumentando la temperatura en la cámara de mezcla por el calor de reacción a 255° C. Tras abandonar la cámara de mezcla se adicionó al producto 2076 partes de HDI 25 con una temperatura de 170° C y se aclimató durante 90 segundos a 230° C. Luego se enfrió mediante enfriamiento externo en el periodo de aproximadamente 2 minutos a < 180° C y se transfirió a un recipiente intermedio. A continuación se separó de la materia prima así obtenida con ayuda de la técnica de destilación en capa delgada el HDI en exceso. Se obtuvo un biuret-poliisocianato adecuado como endurecedor de pintura con los siguientes datos característicos:

30 NCO: 22,1 %

Viscosidad: 9300 mPas (23° C)

Ejemplo comparativo 1

(Comparación según el documento EP-B 1158013)

35 En un equipo de ensayo para la preparación en continuo de biuret-poliisocianatos se condujeron 6670 partes de hexametildiisocianato (HDI) por hora a 250° C en continuo por una cámara de mezcla de reacción. En la alimentación de HDI se inyectó poco antes de la cámara de mezcla adicionalmente una corriente continua de 10 partes de fosfato de di-n-butilo (DBP) por hora. En esta cámara de mezcla se alimentaron finalmente 270 partes de hexametildiamina (HDA) por hora igualmente en continuo, aumentando la temperatura en la cámara de mezcla por el calor de reacción a 280° C. Tras abandonar la cámara de mezcla se enfrió el producto en el periodo de pocos segundos a 180° C y se post-aclimató a de 180 a 140° C algunos minutos. A continuación se separó de la materia prima así obtenida con ayuda de la técnica de destilación en capa delgada el HDI en exceso. Se obtuvo un biuret-poliisocianato adecuado como endurecedor de pintura con los siguientes datos característicos:

45 NCO: 21,8 %

Viscosidad: 11100 mPas (23° C)

Ejemplo comparativo 2

(Comparación según el documento EP-B 1158013)

50 Como se describió en el ejemplo comparativo 1 se condujo el flujo másico de HDI a 230° C en continuo a la cámara de mezcla, se adicionó DBP y se alimentó HDA en continuo. La temperatura en la cámara de mezcla aumentó hasta aproximadamente 260° C y se obtuvo tras enfriamiento, post-aclimatación y procesamiento un biuret-poliisocianato con los siguientes datos característicos:

NCO: 22,1 %

Viscosidad: 9520 mPas (23° C)

5 Como justifican los ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos 1 y 2 se deben calentar en los ejemplos de acuerdo con la invención respectivamente 4600 partes de HDI por hora a 214° C, mientras que en los ejemplos comparativos se deben calentar 6670 partes de HDI a 250° C o al menos 230° C. El procedimiento de acuerdo con la invención permite un claro ahorro de energía.

Ejemplo 3

10 En un equipo de ensayo para la preparación en continuo de biuret-poliisocianatos se condujeron 6670 partes de hexametildiisocianato (HDI) por hora a 225° C en continuo por una cámara de mezcla de reacción. En la alimentación de HDI se inyectó poco antes de la cámara de mezcla adicionalmente una corriente continua de 10 partes de fosfato de di-n-butilo (DBP) por hora. En esta cámara de mezcla se alimentaron finalmente 270 partes de hexametildiamina (HDA) por hora igualmente en continuo, aumentando la temperatura en la cámara de mezcla por el calor de reacción a 255° C. Tras abandonar la cámara de mezcla se adicionó al producto 5090 partes de HDI con una temperatura de 85 ° C y con ello se enfrió la mezcla a 180° C. A esta temperatura se post-aclimató otras 2 horas y se transfirió la materia bruta luego a un recipiente intermedio. A continuación se separó de la materia prima así obtenida con ayuda de la técnica de destilación en capa delgada el HDI en exceso. Se obtuvo un biuret-poliisocianato adecuado como endurecedor de pintura con los siguientes datos característicos:

NCO: 23,5 %

Viscosidad: 2700 mPas (23° C)

20 Este ejemplo 3 muestra que en la preparación de un biuret-poliisocianato con viscosidad comparativamente menor solo 6670 partes (57%) de un total de 11760 partes de HDI se deben calentar a la temperatura elevada de 225° C. Al mismo tiempo se puede preparar la relación HDI/HDA de la primera etapa de reacción sin problemas en el mismo equipo con los mismos tamaños de boquilla como los ejemplos 1 y 2 así como los ejemplos comparativos.

25 Como se indica en el documento EP-B 1158013, los aditivos de ácidos como, por ejemplo, fosfato de dibutilo provocan el aceleramiento de la reacción, contribuyendo a la estabilidad de los monómeros de los productos y reducen la sensibilidad de los productos frente a disolventes húmedos. A este respecto se prefieren especialmente en la reacción mayores cantidades (de 0,05% a 0,5%) frente a 0,02 a 0,5 % (véase las páginas 3 4). En el documento EP-B 1158013 se usan en el ejemplo 6a 0,15% en peso de DBP, en el ejemplo 7a sin embargo 0,25% en peso de DBP. Como ya se describió ahí la mayor adición de ácido r actúa de forma especialmente ventajosa, como confirman los contenidos de HDI monomérico tras almacenamiento de 1 semana /80° C: 0,45% de HDI con 0,25% en peso de adición de DBP frente a 0,58% de HDI con 0,15% en peso de adición. En el procedimiento de acuerdo con la invención es ahora posible maximizar la concentración de DBP en la primera etapa de reacción a), sin aumentar la cantidad total en DPB referida a la cantidad de material de partida usada completamente en el procedimiento de material de partida. Se puede hacer uso de este modo de los efectos positivos descritos en el documento EP-B 1158013, sin tener que rebasar el 1,0% en peso, preferiblemente 0,5% en peso, de adición de ácido y sin impurificar el biuret-poliisocianato demasiado con productos secundarios a nivel de trazas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret mediante reacción en continuo de cantidades en exceso de isocianatos orgánicos que contienen grupos isocianato unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente (A) con aminas orgánicas que contienen grupos amino primarios unidos exclusivamente alifáticamente y/o cicloalifáticamente (B), en el que
- a) se mezcla una primera cantidad del componente isocianato A con el componente amina B, manteniéndose la temperatura por encima de 170° C, y
- 10 b) se dosifica una segunda cantidad del componente isocianato A con una temperatura de 20 a 250° C a la corriente de la mezcla de reacción resultante de la etapa a),
- en donde la relación de partes en peso alimentadas del componente isocianato A por unidad de tiempo en la etapa a) respecto a la b) es de 1:9 a 9:1, y la cantidad de grupos NCO alimentados en total por unidad de tiempo en a) y b) respecto al número de grupos NH₂ alimentados por unidad de tiempo es de al menos 4:1.
- 15 2. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según la reivindicación 1, en el que como componente isocianato A se usa HDI.
3. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según la reivindicación 1 ó 2, en el que como componente amino B se usa HDA.
- 20 4. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad de grupos NCO alimentados en total por unidad de tiempo en a) y b) respecto al número de grupos NH₂ alimentados por unidad de tiempo es de 18:1 a 25:1
5. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según una de las reivindicaciones 1 bis 4, en el que la relación de partes en peso alimentadas del componente isocianato A por unidad de tiempo en la etapa a) respecto a la b) es de 5:5 a 7,5:2,5.
- 25 6. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera corriente parcial de componente isocianato A se precalienta a temperaturas de 200 a 240° C antes de ser alimentada a la corriente de amina B.
7. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la temperatura en la etapa a) se mantiene a 230-320° C.
- 30 8. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la segunda corriente parcial del componente isocianato A, que se alimenta en la etapa b), presenta temperaturas que se encuentran por debajo de las temperaturas de la primera corriente de isocianato de a).
9. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según una de las reivindicaciones 1 a 8, procedimiento que se lleva a cabo con catálisis.
- 35 10. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según la reivindicación 9, en el que como catalizador se usan uno o varios ácidos o sus mezclas.
11. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según la reivindicación 10, en el que el catalizador es fosfato de di-n-butilo.
- 40 12. Procedimiento para la preparación en continuo de poliisocianatos con estructura biuret según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la solución de poliisocianato obtenida se libera mediante extracción o destilación en capa fina de diisocianato en exceso hasta contenidos < 0,5% en peso de diisocianato monomérico.