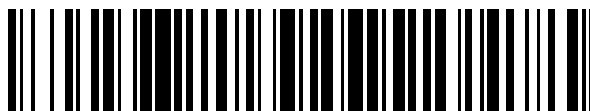


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 130**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/EP2014/054434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14139879**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14708543 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2970562**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de trímeros de TDI con pureza particular**

30 Prioridad:

12.03.2013 EP 13158688

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

18.12.2018

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SANDERS, JOSEF;
HECKING, ANDREAS;
HALPAAP, REINHARD;
RICHTER, FRANK;
WILMES, OSWALD;
BUSCH, JAN;
LODDENKEMPER, TIM;
STEFFENS, FRIEDHELM y
GROTH, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 694 130 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 trímeros de TDI con pureza particular

La invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de poliisocianuratos que contienen grupos isocianato a base de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI) y a su uso en agentes de recubrimiento.

5 La Preparación de poliisocianuratos que contienen grupos isocianato es conocida desde hace tiempo y se describe en una pluralidad de publicaciones y patentes (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie volumen 8, páginas 136 y siguientes, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1952, H Wagner, H F. Sarx, Lackkunstharze 5 edición, páginas 153 y siguientes, Carl Hanser Verlag München 1971; documentos DE-A 4 428 107, US-PS 2 993 870; DE-C 1 201 992, DE-A 2 452 532, J prakt. Chem 336, páginas 185 a 200, 1994). Los trímeros a base de diisocianatos tanto alifáticos como aromáticos se emplean universalmente como materias primas para lacas y también como

10 elastómeros de poliuretano y espumas de poliuretano. Los productos habituales en el comercio se preparan hoy en día de modo que se trimerizan mezclas disponibles a escala industrial de 2,4-TDI y 2,6-TDI con catálisis mediante catalizadores fenólicos que contienen grupos dialquilamino (bases de Mannich) en disolventes orgánicos adecuados hasta una conversión casi completa y el catalizador se desactiva a continuación mediante adición de sustancias que reaccionan de manera ácida o mediante

15 reacción con agentes de alquilación. Esta desactivación es necesaria dado que los productos no son estables de lo contrario, lo que se hace notar con el tiempo mediante una caída del contenido en NCO y un aumento de la viscosidad. Por motivos de higiene en el trabajo, como productos hoy en día los tipos de trímero de bajo contenido en monómeros se producen preferentemente estos productos o bien mediante separación destilativa del monómero en exceso después de haber tenido lugar la reacción de trimerización o bien mediante control de la reacción de

20 trimerización para dar conversiones correspondientemente altas, hasta que el monómero se ha convertido en su mayor parte en isocianuratos de alto contenido en oligómeros. Este último procedimiento lleva especialmente entonces al éxito cuando los diisocianatos empleados, tal como en el caso de 2,4-toluilendiisocianato – portan dos grupos isocianato reactivos de manera claramente diferente. Productos que contienen disolvente correspondientes pueden prepararse así con un contenido en TDI monomérico (suma de los toluilendiisocianatos isoméricos) de < 0,5 % (por ejemplo Desmodur® ILO, producto de venta de Bayer AG, al 50 % en acetato de butilo, contenido en NCO del 8,0 %). El documento EP 1 378 529 A1 describe un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que

25 contienen grupos isocianurato de bajo contenido en monómeros a base de 2,4- y 2,6-TDI sin separación física de TDI monomérico.

Los poliisocianatos preparados de esta manera del estado de la técnica presentan sin embargo la desventaja fundamental de que, debido a la preparación, están siempre impurificados por los catalizadores interrumpidos, dependiendo su contenido considerablemente de la reactividad del toluilendiisocianato empleado o de la cantidad de catalizador necesaria en cada caso. Estas impurezas por los catalizadores interrumpidos llevan a un amarilleo y

30 envejecimiento más rápidos de los poliisocianatos y de las lacas producidas a partir de los mismos.

Un motivo para el consumo elevado de catalizador y la decoloración provocada de esta manera de los poliisocianatos así como de las lacas producidas con los mismos es en particular el uso de TDI con una pureza insuficiente. Por lo tanto, no han faltado intentos de proporcionar calidades de TDI con las que puedan prepararse

35 poliisocianatos aromáticos de color más claro y más estables frente al envejecimiento. Por ejemplo, en el documento EP 1 413 571 se describe un procedimiento con el que mediante concentración previa de la solución bruta de TDI hasta un contenido en disolvente de <20% y posterior fraccionamiento en una columna de destilación de pared de separación, se obtiene una fracción de producto con un contenido en TDI de al menos el 99,5% y menos de 200 ppm en peso de disolvente y/o hidrocarburos aromáticos clorados, menos de 100 ppm en peso de cloro hidrolizable y menos de 40 ppm en peso de ácido. En el documento US-PS 6.900.348 o en el documento EP 1 187 808 correspondiente se describe que mediante el uso de fosgeno con un contenido en bromo de <50 ppm, pueden

40 obtenerse difenilmetan-diisocianatos de color más claro. El documento EP 0 816 333 reivindica un procedimiento para la disminución del color de TDI mediante tratamiento de la solución bruta con hidrógeno antes de la separación del disolvente.

También un tratamiento previo especial de la toluilendiamina (TDA) usada para la preparación de TDI puede llevar a una pureza mejorada del TDI. Por ejemplo, el documento EP 1 864 969 reivindica un procedimiento para la

45 preparación de TDI de color más claro, en el que el TDA empleado para ello en la fosgenación, contiene menos del 0,1 % en peso de cetonas cíclicas alquiladas con respecto al 100 % en peso de TDA. En el documento US-PS 5.872.278 o el documento EP 0 866 057 correspondiente se describe un procedimiento en el que la amina empleada antes de la reacción con fosgeno se trata con sólidos que contienen centros de ácido de Lewis y/o de Brönstedt. Los isocianatos obtenidos presentan entonces un color más claro que los isocianatos que se produjeron con amina no

50 tratada.

Si bien con estos procedimientos relativamente muy costosos pueden prepararse calidades de TDI con mayor pureza y color más claro, sin embargo no se encuentra allí indicación alguna sobre qué componentes secundarios son responsables del elevado consumo de catalizador y de la decoloración que no se impide aún suficientemente de

55 los poliisocianatos y de las lacas preparadas con los mismos y cómo esta decoloración puede impedirse en medida suficiente. Por lo tanto existe todavía una necesidad apremiante de poliisocianatos para lacas aromáticos estables en almacenamiento, de color claro.

60

Por lo tanto era objetivo de la presente invención hallar un procedimiento con el que puede reducirse el contenido en catalizadores interrumpidos en los poliisocianatos tanto que con ello pueden prepararse poliisocianatos y lacas de color más claro y más resistentes al envejecimiento.

Este objetivo pudo conseguirse con el procedimiento que se describe en detalle a continuación.

- 5 La invención se basa sorprendentemente en la observación de que el consumo de catalizador en la preparación de los poliisocianuratos que contienen grupos isocianato a base de toluilendiisocianato puede reducirse claramente cuando para su preparación se emplea toluilendiisocianato que presenta un contenido en 2-cloro-6-isocianato-metilciclohexadienos (CIMCH) de <5 ppm en peso. Con los poliisocianuratos de color claro preparados según este procedimiento pueden prepararse lacas de color más claro y más resistentes al envejecimiento. De color claro
10 significa, en este contexto, que los poliisocianatos preparados de esta manera presentan índices colorimétricos APHA de <100 Hazen, preferentemente <75 Hazen, de manera especialmente preferente <55 Hazen, medidos basándose en la norma DIN EN 1557.

- 15 CIMCH puede encontrarse en forma de 3 isómeros de doble enlace, que pueden estar contenidos en el TDI en una relación diferente. Estos se forman por ejemplo en el caso de la preparación de TDI a partir de 1-amino-2-metilciclohexenona contenida en el TDA empleado, que a su vez puede generarse durante la preparación de TDA a partir de dinitrotolueno (DNT) mediante hidrogenación parcial del núcleo de TDA y sustitución de una función amina por agua. Es también posible que la función ceto se introduzca ya proporcionalmente mediante ataque oxidativo en la preparación de DNT mediante nitración de tolueno, generándose en primer lugar nitrocresoles que entonces en la hidrogenación posterior pueden formar la 1-amino-metil-2-ciclohexenona descrita anteriormente.

- 20 Por lo tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de disolventes y/o diluyentes, así como poliisocianatos que contienen grupos isocianurato a base de diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno con un contenido en diisocianato monomérico de < 0,5 % en peso con respecto a poliisocianato más disolvente, mediante trimerización de

- 25 A) del 20 al 80 % en peso de mezclas disponibles a escala industrial que se componen esencialmente de 2,4-toluilendiisocianato y 2,6-toluilendiisocianato que contienen del 65 al 95 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato y del 5 al 35 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato en presencia de

B) del 20 al 80 % en peso de disolventes y/o diluyentes así como

C) catalizadores fenólicos que contienen grupos dialquilaminometilo

- 30 a una temperatura de 40 a 120 °C hasta la conversión casi completa y posterior desactivación del catalizador mediante adición de sustancias que reaccionan de manera ácida o mediante reacción con agentes de alquilación, caracterizado por que el toluilendiisocianato empleado presenta un contenido en 2-cloro-6-isocianato-metilciclohexadienos (CIMCH) de <5 ppm en peso.

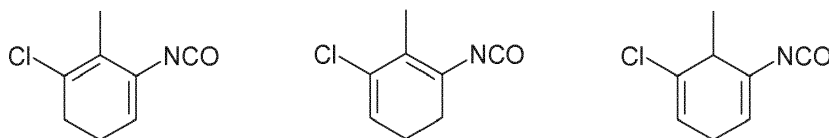
- 35 Una conversión casi completa significa que el TDI empleado se hace reaccionar hasta un contenido en monómeros residuales de < 0,5 % en peso con respecto a poliisocianato más disolvente.

Son objeto de la invención también los disolventes y/o diluyentes preparados según este procedimiento así como poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, así como su uso como componente de poliisocianato en lacas de poliuretano, en particular en lacas de poliuretano de dos componentes.

- 40 Como toluilendiisocianato A) se tienen en cuenta en particular 2,4-toluilendiisocianato y sus mezclas técnicas con hasta el 35 % en peso, con respecto a la mezcla, de 2,6-toluilendiisocianato, que presentan un contenido en 2-cloro-6-isocianatometilciclohexadienos (CIMCH) de <5 ppm en peso. Calidades de TDI de este tipo pueden obtenerse por ejemplo mediante eliminación destilativa dirigida de 2-cloro-6-isocianatometilciclohexadienos a partir de las soluciones brutas de TDI concentradas previamente en una columna de destilación de pared de separación, tal como se describe en el documento EP 1 413 571 B1. Se prefieren especialmente sin embargo toluilendiisocianatos,
45 que se preparan mediante fosgenación en fase gaseosa de TDA y cuyo contenido en 2-cloro-6-isocianatometilciclohexadienos se encuentra por debajo del límite de detección. Toluilendiisocianato de una calidad de este tipo puede obtenerse por ejemplo de Bayer Material Science AG a partir de la producción en la sede de Caojing en China.

- 50 Para la caracterización inequívoca del componente 2-cloro-6-isocianatometilciclohexadienos se usaron dos métodos analíticos independientes entre sí. Por medio de técnicas de cromatografía de gases se examinaron diferentes calidades de toluilendiisocianato con un porcentaje de 2,4 de alrededor del 80 % en peso en cuanto a sus desigualdades en el espectro de componentes secundarios. Mediante espectroscopía de masas de cromatografía de gases acoplada posteriormente se asignó a los tres compuestos hasta entonces desconocidos (CIMICH inclusive dos isómeros) un peso molecular de 169 g/mol. Pudieron obtenerse informaciones estructurales adicionales de
55 manera conocida por el experto en la materia a partir de la fragmentación. Por medio de costosos experimentos de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN de ¹H, COSY de ¹H, ¹H-TOCSY de ¹H, de ¹H, y HMBC de

^1H -, ^{13}C) pudieron asignarse a los tres componentes con m/z 169 las estructuras expuestas a continuación.



Mediante el desarrollo dirigido del método pudo establecerse en 1 ppm en peso el límite de detección de los isómeros del CIMICH por medio de espectroscopía de cromatografía de gases, con el uso de una columna Optima 5 HT (60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interior, 0,25 μm grosor de película) de Macherey-Nagel en un cromatógrafo de gases HP serie 6890 de Hewlett Packard.

Como disolvente B) pueden emplearse en diluyentes y disolventes habituales en la química del poliuretano tales 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, metiletilcetona, gasolina, compuestos aromáticos altamente sustituidos, tales como por ejemplo con el nombre Solvent Naphtha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® y Diasol® en el mercado, benceno pesado, tetralina, decalina y alcanos con más de 6 átomos de carbono, plastificantes habituales tales como ftalatos, benzoatos, ésteres de ácido sulfónico y ésteres de ácido fosfórico así como mezclas de diluyentes y disolventes de este tipo. La concentración del diluyente y disolvente se ajusta en este sentido a del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso.

Asimismo, como disolvente B) son adecuados también poliisocianatos a base de diisocianatos alifáticos tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 4 428 107. Con esto puede accederse a trímeros de TDI de bajo contenido en monómeros diluidos, que no contienen disolventes ni diluyentes fácilmente evaporables.

Como catalizadores fenólicos C) para la iniciación y aceleración de la reacción de trimerización se tienen en cuenta como bases de Mannich sistemas especiales con el denominado efecto de temperatura negativo, que también a temperaturas más altas llevan a una incorporación selectiva de TDI. Los sistemas de catalizador de este tipo presentan grupos N,N-dialquilaminometilo y grupos OH fenólicos unidos a compuestos aromáticos. En el caso de los grupos alquilo se trata de restos diferentes o iguales con, respectivamente, hasta 18 átomos de carbono, que están separados dado el caso por oxígeno o azufre, o de grupos alquilo de puente, en forma de un grupo alquileo que dado el caso contiene oxígeno o azufre con hasta 18 átomos de carbono. Los grupos N,N-dialquilaminometilo y los grupos OH fenólicos pueden estar distribuidos en varias moléculas, o estar situados en uno o varios compuestos aromáticos benzólicos. Preferentemente, los compuestos se emplean como sistemas de catalizador, que contienen grupos hidroxilo como dialquilaminometilo en una molécula.

De manera especialmente preferente se emplean sistemas cuyos grupos dialquilaminometilo están situados en posición orto con respecto grupos hidroxilo aromáticos, tratándose en el caso de los grupos alquilo de restos alquilo C1 a C3 iguales o diferentes.

La síntesis de bases de Mannich adecuadas se describe por ejemplo en los documentos DE 25 51 634 A1 y WO 2005 70984 A1. Bases de Mannich que van a emplearse preferentemente son aquellas a base de fenol, p-isononilfenol o bisfenol A, que se obtienen mediante reacción con dimetilamina y formaldehído por ejemplo según el documento DE-A 2 452 531 o Synth.Comm. (1986), 16, 1401-9. En particular se prefieren bases de Mannich a base de fenol o bisfenol A.

Los catalizadores C) se emplean como sustancia pura o disueltos dado el caso en varias pequeñas porciones o de manera continua. En conjunto, para la preparación se usa del 0,1 al 0,8 % en peso, preferentemente del 0,3 al 0,6 % en peso de catalizador.

La reacción de trimerización de acuerdo con la invención se lleva a cabo según procedimientos conocidos, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 2005 70984 A1.

La trimerización se lleva a cabo en presencia del componente de disolvente y/o diluyente B). La reacción de trimerización tiene lugar en el intervalo de temperatura de 40 a 120 °C, preferentemente de 50 a 70 °C. La duración de reacción se encuentra en general entre 5 y 48 horas, preferentemente 10 y 24 horas. Cuando el contenido en TDI libre en la mezcla de reacción se encuentra por debajo del 0,5 % en peso, la trimerización se interrumpe mediante descomposición térmica del catalizador o también preferentemente mediante adición de un veneno de catalizador. Como venenos de catalizador se tienen en cuenta ácidos de protones tales como fosfato de dibutilo o agentes de acilación y de alquilación tales como dicloruro de ácido isoftálico o éster metílico de ácido toluenosulfónico.

Sorprendentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención con del 0,1 al 0,8 % en peso de catalizador se consume menos catalizador que en el caso del uso de TDI convencional, de modo que se obtienen poliisocianatos más claros y más estables frente al amarilleo.

Además, después de finalizar la reacción de trimerización puede tener lugar aún otra modificación del producto de reacción con compuestos de bajo peso molecular o/y que contienen grupos hidroxilo poliméricos.

Los poliisocianatos preparados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferentemente para la preparación de materiales de recubrimiento endurecibles bajo la influencia de la humedad del aire. Estos pueden usarse asimismo para la preparación de promotores de la adherencia, adhesivos, tintas de impresión, sellantes y cuerpos moldeados de poliuretano. De manera especialmente preferente se emplean como reticulante en sistemas de dos componentes con compuestos reactivos con isocianato en sí conocidos. Entre estos figuran por ejemplo poliéteres, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliacrilatos, polibutadienos hidroxifuncionales o tipos mixtos de los polímeros hidroxifuncionales mencionados. También di- y polioles de bajo peso molecular, alcoholes grasos dímeros y trímeros así como compuestos aminofuncionales pueden usarse en sistemas de dos componentes. Con compuestos reactivos con isocianato bloqueados pueden formularse también sistemas de un componente, igualmente pueden emplearse los productos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención también en forma bloqueada como o en materiales de recubrimiento. En este sentido, el secado tiene lugar a temperaturas más altas de hasta aproximadamente 200 °C.

Junto a los productos de procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse en los recubrimientos también otros agentes auxiliares y aditivos tales como por ejemplo los humectantes, agentes de nivelación, agentes antipelado, antiespumantes, disolventes, agentes de mateado habituales tales como por ejemplo ácido silícico, silicatos de aluminio y ceras de alto punto de ebullición, sustancias reguladoras de la viscosidad, pigmentos, colorantes, absorbedores UV, estabilizadores frente a la degradación térmica u oxidativa.

Los materiales de recubrimiento obtenidos pueden usarse para el recubrimiento de cualquier sustrato tal como por ejemplo madera, plásticos, cuero, papel, materiales textiles, vidrio, cerámica, revoque, mampostería, metales u hormigón. Estos pueden aplicarse con métodos de aplicación habituales tales como pulverización, extensión, inundación, colada, inmersión, laminación. Los agentes de recubrimiento pueden usarse en forma de lacas transparentes como en forma de lacas pigmentadas.

Los recubrimientos preparados a partir de los productos de acuerdo con la invención endurecen a 20 °C en general durante un periodo de tiempo de algunos minutos a horas para dar revestimientos de alta calidad. El endurecimiento puede tener lugar sin embargo también a temperaturas más bajas (hasta -5 °C) o acelerado a temperaturas más altas hasta 200 °C.

Ejemplos

En los siguientes Ejemplos, todos los datos de porcentaje se refieren al peso. Para la caracterización de los productos obtenidos se usaron los siguientes métodos:

La determinación del contenido en NCO de las resinas que se describen en los Ejemplos y Ejemplos comparativos tuvo lugar mediante titulación de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11 909.

Las viscosidades dinámicas se midieron según la norma DIN 3219 con un cuerpo de medición DIN 125 a 23 °C con el viscosímetro Reolab QC de la empresa Anton Paar en el intervalo de velocidad de cizalladura de 1 a 1600 1/s.

La determinación de los contenidos en monómeros residuales tuvo lugar por cromatografía de gases de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10283.

El contenido en sólidos (porcentaje no evaporable) se llevó a cabo según la norma DIN 3251 en las condiciones de ensayo descritas allí para los isocianatos.

Los índices colorimétricos se midieron basándose en la norma DIN EN 1557 con un LICO 400 de la empresa HACH Lange en cubetas rectangulares de una vía de 50 mm a 23 °C.

40 Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

En un recipiente esmerilado plano de doble camisa de 1000 ml lavado con nitrógeno se disponen 426,0 g de una mezcla técnica de 2,4- y 2,6-toluidiisocianato en la relación 4:1 y un contenido en CIMCH de 4,8 ppm en peso junto con 436,5 g de acetato de butilo. La mezcla de reacción se calienta hasta la temperatura de reacción deseada 75 °C. La reacción de trimerización se inicia mediante adición continua de 7,5 g/h de una solución de activador al 30 % en peso (xileno) a una base de Mannich a base de bisfenol A / fomalina / dimetilamina. Después de haberse arrancado la reacción de trimerización notablemente, se interrumpe la dosificación continua de activador para disipar de manera segura la energía de reacción que se libera. Al alcanzar de nuevo la temperatura de reacción deseada se continúa la dosificación de activador. Después de aproximadamente 7,5 horas se ha añadido la cantidad total de solución de activador de 21 g y se agita posteriormente manteniendo la temperatura de reacción actual hasta alcanzar el contenido en NCO deseado durante aproximadamente 12 horas. Para finalizar con seguridad la reacción de trimerización, se mezcla la mezcla de reacción con 1,15 veces molar de éster metílico de ácido toluenosulfónico (TSE). Después de la adición de 12,2 g de TSE se agita posteriormente el producto de reacción durante una hora a 80 °C. El disolvente obtenido de esta manera y poliisocianato que contiene grupos isocianurato presenta los siguientes parámetros:

55 contenido en NCO = 7,97 % en peso
viscosidad = 1290 mPa*s a 23 °C
contenido en monómeros residuales = 0,14 % en peso
porcentaje de sólidos = 51,2 % en peso
índice colorimétrico APHA = 73 Hazen

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se procede de manera análoga al Ejemplo 1, sin embargo la reacción se llevó a cabo con tolulendiisocianato con un porcentaje de 2,4 de alrededor del 80 % en peso, que se preparó mediante fosgenación en fase gaseosa y presenta un contenido en CIMCH por debajo del límite de detección (< 1 ppm en peso). Para alcanzar el contenido en NCO deseado se necesitan únicamente 15,3 g de la solución de activador al 30 % en peso idéntica. Para la desactivación se usa una cantidad de TSE de 7,6 g. El disolvente así obtenido y poliisocianato que contiene grupos isocianurato presenta los siguientes parámetros:

- contenido en NCO = 8,06 % en peso
- viscosidad = 1240 mPa*s a 23 °C
- contenido en monómeros residuales = 0,07 % en peso
- porcentaje de sólidos = 51,1 % en peso
- índice colorimétrico APHA = 53 Hazen

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

En el caso del uso de una calidad de tolulendiisocianato con un porcentaje de 2,4 de alrededor del 80 % en peso que presenta un contenido en CIMCH de 160 ppm en peso, se procede de manera análoga al Ejemplo 1, sin embargo para la conversión de reacción deseada se necesitan 33,6 g de solución de activador al 30 % mencionada en el Ejemplo 1, con lo que tiene lugar desactivación mediante adición de 19,6 g éster metílico de ácido toluenosulfónico. El disolvente así obtenido y poliisocianato que contiene grupos isocianurato presenta los siguientes parámetros:

- contenido en NCO = 8,03 % en peso
- viscosidad = 1150 mPa*s a 23 °C
- contenido en monómeros residuales = 0,17 % en peso
- porcentaje de sólidos = 51,3 % en peso
- índice colorimétrico APHA = 140 Hazen

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

Se procede de manera análoga al Ejemplo 1, sin embargo la reacción se llevó a cabo con tolulendiisocianato con un porcentaje de 2,4 de alrededor del 80 % en peso, que presenta un contenido en CIMCH de 60 ppm en peso. En este sentido, para alcanzar el contenido en NCO deseado se necesita una cantidad de 28,5 g de solución de activador al 30 % en peso. La mezcla de reacción se desactiva mediante adición de 16,6 g de éster metílico de ácido toluenosulfónico. El disolvente así obtenido y poliisocianato que contiene grupos isocianurato presenta los siguientes parámetros:

- contenido en NCO = 8,03 % en peso
- viscosidad = 1300 mPa*s a 23 °C
- contenido en monómeros residuales = 0,20 % en peso
- porcentaje de sólidos = 51,0 % en peso
- índice colorimétrico APHA = 125 Hazen

Ejemplo de aplicación, amarilleo de una formulación de laca

Los poliisocianatos del Ejemplo 1 y Ejemplo 4 se mezclan en cada caso con un poliesterpoliol habitual en el comercio (®Desmophen 1300, producto comercial de Bayer AG, contenido en hidroxilo al 4 % en peso) hasta una concentración total del 40 % en peso en acetato de butilo en la relación de NCO/OH de 0,7:1. Las formulaciones así preparadas se colocan en húmedo sobre una placa blanca normalizada con un grosor de capa de 180 µm. Los recubrimientos así aplicados se secan durante 7 días a temperatura ambiente, lo que se define como instante de amarilleo t = 0. Después de tener lugar la determinación del valor 0, se exponen las placas desprotegidas a la intemperie natural y después de intervalos de tiempos establecidos previamente (véase la Tabla 1) se miden de nuevo. Todas las mediciones se llevaron a cabo con ayuda del aparato de medición de color color-guide 45°/0°, (empresa BYK-Gardner). Los desarrollos de color están recogidos en la Tabla 1, la distancia de color total se expresa de manera conocida por el experto en la materia con ΔE*.

Modelo	ΔE* 7 días	ΔE* 14 días	ΔE* 1 mes	ΔE* 3 meses	ΔE* 6 meses
Poliisocianato del Ejemplo 1 CIMCH 5×10 ⁻⁴ % en peso	1,51	2,42	5,36	9,42	13,66
Poliisocianato del Ejemplo 2 CIMCH <10 ⁻⁵ % en peso	1,51	2,41	5,30	8,71	12,42
Poliisocianato del Ejemplo 3 CIMCH 1,6×10 ⁻² % en peso	1,62	2,85	6,92	15,11	15,02
Poliisocianato del Ejemplo 4 CIMCH 6×10 ⁻³ % en peso	1,58	2,76	6,58	12,86	24,78

Los ejemplos de aplicación muestran que las formulaciones de laca preparadas con los poliisocianatos de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 y 2 son claramente de color más estable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de disolventes y/o diluyentes, así como poliisocianatos que contienen grupos isocianurato a base de diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno, con un contenido en diisocianato monomérico de < 0,5 % en peso con respecto a poliisocianato más disolvente, mediante trimerización de
- 5 A) del 20 al 80 % en peso de mezclas disponibles a escala industrial que se componen esencialmente de 2,4-toluilendiisocianato y 2,6-toluilendiisocianato que contienen del 65 al 95 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato y del 5 al 35 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato en presencia de
 B) del 20 al 80 % en peso de disolventes y/o diluyentes así como
 C) catalizadores fenólicos que contienen grupos dialquilaminometilo
- 10 a una temperatura de 40 a 120 °C hasta la conversión casi completa y posterior desactivación del catalizador mediante adición de sustancias que reaccionan de manera ácida o mediante reacción con agentes de alquilación, **caracterizado por que** el tolulendiisocianato empleado presenta un contenido en 2-cloro-6-isocianatometilciclohexadienos (CIMCH) de <5 ppm en peso.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el tolulendiisocianato empleado se preparó mediante fosgenación en fase gaseosa.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** el tolulendiisocianato empleado presenta un contenido en 2-cloro-6-isocianato-metilciclohexadienos por debajo del límite de detección de 1 ppm en peso.
- 20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** los disolventes y/o los diluyentes, así como poliisocianatos que presentan grupos isocianurato presentan índices colorimétricos APHA <100 Hazen, preferentemente <75 Hazen, de manera especialmente preferente <55 Hazen.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como tolulendiisocianato se usa 2,4-toluilendiisocianato o sus mezclas técnicas con hasta el 35 % en peso con respecto a la mezcla de 2,6-toluilendiisocianato.
- 25 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se emplean catalizadores que se obtienen como bases de Mannich a base de fenol o bisfenol A mediante reacción con dimetilamina y formaldehído.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** como veneno de catalizador para la interrupción se emplea fosfato de dibutilo o éster metílico de ácido p-toluico.
- 30 8. Disolventes y/o diluyentes así como poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Uso de los poliisocianatos que contienen grupos isocianurato de acuerdo con la reivindicación 8 como componente de poliisocianato en lacas de poliuretano.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 como reticulante en lacas de poliuretano de dos componentes.
- 35 11. Uso de los poliisocianatos que contienen grupos isocianurato de acuerdo con la reivindicación 8 como componente de poliisocianato en adhesivos de poliuretano.