



3 0 9 0 6 3

PATENTE DE INVENCION

P.D. File 5400-941 and 5400-949

Your Order No. FA/18644

Memoria Descriptiva 309063
sobre

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES
DE POLIISOCIANATO".

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en: 61, Broadway, New York 6, NEW YORK, Estados Unidos de América.

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de composiciones de polisocianato. Más especialmente, se relaciona con la producción de diisocianato no destilado (principalmente diisocianato de toluileno) con una viscosidad de, por lo menos,

5.



20 centipoises a 25°C. y un equivalente de amina de 90-130.

- Los diisocianatos, y especialmente los diisocianatos de tolileno, son productos industriales importantes, útiles en la obtención de polímeros de uretano. Comercialmente, se producen por fosgenación de una o más aminas en un disolvente, y luego la mezcla de fosgenación se destila de modo convencional, para recuperar el disolvente y el diisocianato. Por ejemplo, una mezcla de 2,4- y 2,6-diaminotoluenos, preparada por dinitración de tolueno y reducción de la mezcla resultante de dinitrotoluenos, se fosgena en un disolvente de benceno clorado y la solución disolvente del producto de fosgenación se destila fraccionadamente para recuperar disolvente y diisocianatos de tolileno; corrientemente una mezcla constituida por alrededor del 80% de 2,4- y aproximadamente 20% de 2,6-diisocianatos de tolileno. Durante la fosgenación y la ulterior destilación, en cuyas dos etapas la composición altamente reactiva de diisocianatos se somete corrientemente a temperatura elevada, se produce inevitablemente la polimerización y la descomposición de los productos de diisocianato deseados, dando por resultado una pérdida apreciable de productos valiosos.

Para evitar, por lo menos en parte, estas pérdidas de material valioso, se ha propuesto la eliminación parcial o total de la destilación de la mezcla de fosgenación después de retirar el di-

3 09063

- 3 -



- solvente. Se ha descubierto, desde luego, que el producto de fosgenación no destilado, esencialmente exento de disolvente, susceptible de obtenerse en determinadas condiciones de reacción, tiene varias ventajas con respecto al producto de diisocianato destilado; sobre todo, este producto puede hacerse reaccionar con polioles polifuncionales, para obtener uretanos celulares o alveolares, por el procedimiento "one-shot". Con anterioridad, los uretanos preparados por este procedimiento, utilizando diisocianatos destilados, no eran satisfactorios, en cuanto a la estabilidad dimensional y otras propiedades.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se ha observado, sin embargo, que el residuo del isocianato no destilado después de la separación de la fracción disolvente, resulta en general insatisfactorio, por lo menos por dos razones importantes. En primer lugar, la viscosidad es a menudo inferior a 20 centipoises (medida a 25°C.) que es menos de la deseada para proporcionar la compatibilidad adecuada con los demás componentes en la ulterior preparación de poliuretanos; en segundo término, el contenido de componentes polifuncionales, deducido del equivalente de amina de la composición, es corrientemente inferior al necesario para proporcionar un número suficiente de sitios de degradación y, por tanto, asegurar la estabilidad y rigidez adecuadas a los uretanos celulares o alveolares obtenidos del diisocianato producto. Se ha propuesto salvar estos inconvenientes de mayor importancia,



continuyendo la destilación del producto de fosgenación libre de disolvente, hasta que el contenido de isocianatos polifuncionales medido por el equivalente de amina de los residuos, haya aumentado

5. hasta un grado predeterminado deseado. Simultáneamente, aumenta también la viscosidad del destilado. De este modo, el producto bruto de fosgenación puede tratarse por eliminación del material diisocianato, para obtener un producto de fosgenación no

10. destilado dotado de una viscosidad y un equivalente de amina comprendidos entre límites predeterminados.

Sin embargo, este procedimiento propuesto, tiene también inconvenientes. El ajuste de la

15. viscosidad y del contenido de material polifuncional, requiere a menudo la eliminación por destilación de cantidades considerables, hasta el 50% o más, de diisocianato. Esto, en realidad, reduce la capacidad efectiva del equipo usado para obtener

20. el producto de fosgenación no destilado, y reduce también el rendimiento de éste. Además, dado que la etapa de ajuste requiere la destilación con un vacío fraccional, que es un proceso relativamente costoso, tanto en la instalación como en la aplicación, el producto aumenta de precio de modo

25. considerable.

De acuerdo con este invento, se ha ideado un proceso para la preparación de productos de fosgenación de diaminotolueno no destilados, prácticamente libres de disolvente, constituidos esen-

30.

3 09063

- 5 -



cialmente por diisocianatos, de una viscosidad de 20 centipoises por lo menos, a 25°C. y con un equivalente de amina de 90 a 130.

5. Así, pues, este invento comprende un procedimiento para la producción de composiciones de poliisocianato para usarse en la obtención de poliuretanos celulares por "one-shot", que comprende la fosgenación de un diaminotolueno en un disolvente, para preparar un producto de fosgenación de diaminotolueno, y el hacer reaccionar dicho producto con un modificador, que contenga: (1) un poliol con 3 a 8 grupos hidroxilo en una cantidad de alrededor de 0,5% a 4% aproximadamente en peso del producto mencionado, o (2) una sustancia que contenga hidrógeno difuncional activo, en una proporción inferior al 7% en peso, aproximadamente de dicho producto; y luego el destilar la mezcla resultante para eliminar los componentes volátiles, hasta que el producto de destilación tenga una viscosidad de por lo menos 20 centipoises a 25°C. y un equivalente de amina de 90 a 130.
- 10.
- 15.
- 20.

25. La viscosidad del producto es, con preferencia de 35 a 150 centipoises a 25°C., y el equivalente de amina es, convenientemente, de 100 a 150 (especialmente 102 a 112) cuando el modificador es un polihidroxio-compuesto, y 90 a 125 cuando el modificador es un compuesto difuncional que contenga hidrógeno activo.

30. El procedimiento de este invento, hace posible la preparación de nuevos productos de



- fosgenación de diaminotolueno sin destilar, que contengan esencialmente diisocianatos, que en función son equivalentes como componentes de uretanos "one-shot", rígidos celulares, a las composiciones conocidas antes mencionadas, pero de modo más conveniente y más económico. Además, el reducir apreciablemente la cantidad de diisocianato que ha de destilarse del producto de fosgenación tolueno diamina, con objeto de obtener la viscosidad y el contenido de componentes isocianato poli-funcionales, el rendimiento de la composición deseada, aumenta proporcional y acusadamente.
- 5.
- 10.

- El diaminotolueno utilizado en el proceso, es convenientemente una mezcla de alrededor de 80% de 2,4-diaminotolueno y aproximadamente 20% de 2,6-diaminotolueno.
- 15.

- Cuando como modificador se utiliza un poliol, puede ser un poliéster, por ejemplo, el producto de reacción de trimetilol propano con una mezcla de ácidos adípico y ftálico, especialmente un poliéster tal que tenga un número de hidroxilo de alrededor de 470 y un índice de acidez inferior a 10; o puede ser un poliéter, por ejemplo, un producto de reacción sorbitol-óxido de propileno, especialmente tal que tenga un número de hidroxilo de 490 aproximadamente. El poliol, con preferencia tiene de 3 a 6 grupos hidroxilo.
- 20.
- 25.

Son ejemplos de polioles adecuados como modificadores:

6 FEB. 1965

3 09063

- 7 -



- Trioles, por ejemplo:
- glicerina,
 - glicerina propoxilada y
 - trimetilpropano;
5. tetroles, por ejemplo:
- pentaeritritol propoxilado,
 - pentaeritritol etoxilado,
 - pentaeritritol propoxilado-etoxilado;
10. pentoles, por ejemplo:
- metilglucósido propoxilado
- hexoles, por ejemplo:
- sorbitol propoxilado;
- octoles, por ejemplo:
- sucrosa propoxilada.
15. Cuando el modificador es una substancia difuncional que contiene hidrógeno activo, puede ser un diol alifático, por ejemplo, glicol etilénico, glicol dietilénico, glicol 1,2-dipropilénico, glicol 1,3-dipropilénico, 1,4-buteno diol, o 1,6-hexenodiol. Son además modificadores adecuados, los poliesteres hidroxiterminados, por ejemplo, el producto de reacción de un glicol con una mezcla de ácidos adípico y ftálico, especialmente la que tenga un coeficiente de acidez inferior a 10.
- 20.
25. La cantidad de modificador utilizado, puede variar entre límites bastante amplios, y dependerá en grado superior de las propiedades deseadas, por ejemplo viscosidad y contenido de componentes polifuncionales de la composición producto. En
30. muchos casos, estas propiedades se determinan por



- el uso a que la composición ha de destinarse. Por ejemplo, un producto que contenga esencialmente diisocianato de tolueno, que ha de utilizarse para la producción de espumas rígidas por el procedimiento de "one-shot" habrá de tener con preferencia, una viscosidad del orden de 35 a 150 centipoises a 25°C. y una proporción de componentes isocianatos polifuncional, de alrededor de 20% a 35%, aproximadamente (correspondiente a un equivalente de amina de 102 a 130 aproximadamente).
5. Esta composición puede obtenerse por la incorporación de una cantidad relativamente pequeña de modificador, generalmente inferior al 4% en peso aproximadamente de la mezcla de fosgenación (no incluido disolvente) de un polioliol o 3 a 6% de un diol alifático. El modificador, con preferencia, se incorpora después de eliminar prácticamente por completo el disolvente, seguido por el caldeo de la mezcla resultante a una temperatura moderada (por ejemplo 60 a 70°C.) durante un período suficiente para asegurar la reacción completa del modificador con el componente isocianato. A continuación, los componentes de bajo punto de ebullición, que corrientemente ascienden a 2-5% de la mezcla, se eliminan por destilación y la masa residual se ensaya para comprobar que la viscosidad y el equivalente de amina están comprendidos entre los límites deseados. En esta etapa, se prefiere realizar cualesquiera otros ajustes en equivalente de amina y/o viscosidad, eliminando por destilación una cantidad
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



relativamente pequeña, corrientemente inferior al 30% en peso, por ejemplo, de la mezcla de diisocianato de tolueno.

5. La cantidad preferida de poliol utilizado como modificador varía también de acuerdo con su funcionalidad, o sea, el número de grupos hidroxilo reactivos. Cuanto mayor sea la funcionalidad del poliol tanto menor será la cantidad del mismo precisa para proporcionar el aumento deseado en la polifuncionalidad del producto. Expresado matemáticamente:
10.
$$\frac{\text{Peso molecular de poliol}}{\text{funcionalidad}} = \text{peso equivalente}$$
15. Así, pues, cuanto mayor sea la funcionalidad por peso molecular unitario del poliol, tanto menos se necesitará de este cuerpo, para proporcionar un incremento deseado en el componente polifuncional y el equivalente de amina, del isocianato producido. Análogamente, la cantidad preferida de diol alifático u otro modificador difuncional, varía de acuerdo con su peso molecular; cuanto mayor sea el peso molecular tanto más compuesto se precisará para producir un producto deseado.
20. El contenido de compuestos de isocianato polifuncionales, varía en razón directa del equivalente de amina de la composición, y por tanto, dicho equivalente de amina puede tomarse como una medida del contenido de componentes de isocianato polifuncionales. Estos pueden estimarse también
25. por medio de la absorción infra-roja de la compo-
- 30.

3 09063



1955

5. sición de 5,85 micrones. Dado que el diisocianato de toluileno en el estado puro no absorbe en esta región del espectro infra rojo, la absorbencia de la nueva composición de este invento puede utilizarse para estimar el contenido de componentes polifuncionales del mismo.

10. El "equivalente de amina" de las composiciones de isocianato de este invento, se miden por un procedimiento analítico bien conocido, y es una medida del peso de equivalente de isocianato. Este procedimiento implica el hacer reaccionar una muestra medida de la composición de isocianato, con un exceso de n-butilamina y valor nuevamente el exceso de n-butilamina de ésta con ácido clorhídrico normal.

15. El resultado, "equivalente de amina", es el peso de la composición de isocianato que contiene un peso equivalente (42 gramos) de grupo NCO. El equivalente de amina de estas nuevas composiciones, puede aumentarse, elevando la cantidad de diisocianato de toluileno, separado del producto de fosgenación de diaminotolueno.

20. La denominación "producto de fosgenación no-destilado" se utiliza en este caso para designar el producto de reacción del diaminotolueno con fosgeno, producto que puede o no contener un disolvente y de dicho producto de reacción no se ha eliminado por destilación ninguna parte del diisocianato correspondiente a la diamina, o solamente se ha extraído en una porción pequeña.

25.

30.

3 09063

- 11 -



Este invento se aclara por los Ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderales, y los grados son centígrados.

EJEMPLO 1.

5. A. A 1,350 partes de producto de fosgenación no-destilado, exento de disolvente, derivado de una mezcla de alrededor de 80% de 2,4- y alrededor de 20% de 2,6-diaminotoluenos, se añaden gota a gota de 65 a 75°C. en unos 30 minutos,
10. 23,8 partes de un producto de reacción sorbitol-óxido de propileno (como modificador) con un número de hidroxilo de 490 (un hexol, corriente en el comercio con el nombre de Atlas Polyol G-2410). La mezcla se agita durante 30 minutos de
15. 70 a 75°, y luego la masa se destila para eliminar como fracción de bajo punto de ebullición, 71 partes que destilan a 114-134°/45 sometida a una presión de 70 mm. de mercurio. La destilación prosigue para eliminar diisocianato de toluileno
20. a 102-108°/2,5-3,5 mm. de mercurio, separándose de la mezcla un total de 383 partes de diisocianato de toluileno. El producto de destilación se enfría a la temperatura ambiente.
25. B. Para comparación, 2,216 partes del mismo lote de producto de fosgenación no-destilado y exento de disolvente, utilizado en la parte A de este Ejemplo, se trata solamente eliminando por destilación los diisocianatos de toluileno hasta obtener un producto de destilación
30. de equivalente de amina comparable. La Tabla I

309063

- 12 -



siguiente contiene datos relativos a los productos resultantes.

TABLA I.

	<u>Material primitivo</u>	<u>Producto de A</u>	<u>Producto de B</u>
5.	Carga	-	1350
	Fracción bajo punto ebullición	-	71
	% de carga	-	5.25
	Destilado TDI	-	383
10.	% de carga		28.3
	Rendimiento (Distilland)		922
	%		75
	Equivalente de amina	98	105
15.	Viscosidad a 26°	20	116
	% Componentes poli-funcionales	14	26

"TDI" = diisocianato de tolileno.

Estos datos indican las mejoras en rendimiento, viscosidad, y polifuncionalidad obtenidas por el nuevo procedimiento, en comparación con un proceso anterior clásico y de destilación más costosa.

EJEMPLO 2.

25. Se repite el proceso del Ejemplo 1A anterior, utilizando la misma cantidad de producto de fosgenación no-destilado, exento de disolvente, derivado de diamino-tolileno y dotado de una viscosidad de 16 centipoises a 26°,

30. un equivalente de amina de 108,9 y un contenido



- de componentes polifuncionales de alrededor del 16% (crudo rectificado por procedimiento continuo), pero utilizando como modificador solamente 11,9 partes en lugar de 23,8 partes de Atlas Polyol G-2410. La composición de fosgenación no-destilada, después de extraer 72 partes de fracción de bajo punto de ebullición y 430 partes de diisocianatos de tolueno por destilación, asciende a 823 partes (61%) y tiene una viscosidad de 52 centipoises y un equivalente de amina de 110,6. Los componentes isocianatos polifuncional calculados mediante el porcentaje de absorbencia a 5,85 micrones, es de 33,3%.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3.

15. A. A 1,853 partes de producto de fosgenación no-destilado, exento de disolvente, a 65°, derivado de una mezcla de alrededor de 80% de 2,4- y aproximadamente 20% de 2,6-diaminotoluenos con una viscosidad a 25°, de unos 15 centipoises, se añaden, durante 30 minutos, gota a gota, 74 partes de glicol 1,2-propilénico, como modificador. La masa de reacción se mantiene a 70-75° durante la adición y en el transcurso de una hora después. La mezcla se permite que se enfríe a unos 25° en una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno) y se deja en reposo durante unas 16 horas. La mezcla, se destila a continuación, para separar, como fracción de bajo punto de ebullición, 43 partes de material que destila de 51 a 146°/47 a 45 mm. de mercurio. La destilación se continúa
- 20.
- 25.
- 30.



- para eliminar 66 partes de diisocianato de toli-
leno, a 103^o/e mm. de mercurio. Se obtiene un
total de 1,818 partes de residuo con una visco-
sidad de 23 centipoises a 25,5^o y un equivalente
de amina de 114,1.
5. Para comparación, 2,216 partes del mis-
mo lote de producto de fosgenación no-destilado
y exento de disolvente, utilizado en la parte A
anterior, se trata no empleando modificador sino
solamente separando por destilación 11 partes de
fracción de bajo punto de ebullición y 885 par-
tes de diisocianato de toli-
leno. La viscosidad
del residuo, 1,222 partes, es de 42 centipoises
a 26^o, y su equivalente de amina es de 109.
10. Se observará, por tanto, que el proce-
so de este invento proporciona un producto de
fosgenación de diaminotolueno mejorado, con un
rendimiento superior al 97%, mientras que el
experimento comparativo utilizando un procedi-
miento anterior, da por resultado un rendimiento
del 55% tan sólo de material isocianato de vis-
cosidad y equivalente de amina comparables.
15. Los productos de diisocianato de toli-
leno preparados en los Ejemplos 1 y 3 anteriores,
se han utilizado para preparar polímeros de ure-
tano celulares o alveolares rígidos, por un pro-
cedimiento "one-shot", como sigue:
20. Se prepara una mezcla previa mezclando
los componentes siguientes:
25. 160 partes de triol de polieter ("Niax
- 30.

3 09063 - 15 -



- Triol IK-380", que tiene un índice de hidroxilo de 375-380, un índice de acidez inferior a 1 y un contenido de agua inferior al 1%)
- 5. 15 partes de tetra(hidroxipropil)etileno diamina ("Quadrol")
1,5 partes de un emulsionador de silicona ("Silicon L-520")
1,2 partes de dilaurato de dibutilestaño
 - 10. ("Catalizador D-22")
57 partes de tricloromonofluorometano ("Genetron 11").

La composición de unisocianato preparada en los Ejemplos 1A y 1B se añade a la mezcla previa en la proporción de 96,5 partes por 164 partes de la mezcla previa, a 20°.

- Las composiciones de isocianatos de los Ejemplos 3A y 3B, se mezclan análogamente con la mezcla previa, excepto que las proporciones utilizadas son 235 partes de mezcla previa para para 154 partes de la composición de isocianato del Ejemplo 3A, y 164 partes de mezcla previa para 96,5 partes de la composición de isocianato del Ejemplo 3B. Las mezclas se agitan durante unos 35 segundos, se dejan dilatar al volumen máximo y luego se conservan en reposo durante unas 16 horas, a la temperatura ambiente. Los productos celulares resultantes obtenidos, utilizando las composiciones de los Ejemplos 1 y 3, tienen las características indicadas res-
- 20.
 - 25.
 - 30.



pectivamente en las Tablas II y III siguientes.

TABLA II

Propiedad	Utilizando com- posición de isocianato del Ejemplo 1 A.	Utilizando com- posición de iso- cianato del Ejemplo 1 B.
Densidad (libras/pie ³)	1,7	1,7
Porosidad - % células abiertas	5,3	7,5
Friabilidad	nada	ligero a apreciable
Carga de compresión (libras/pulgada ²)		
Al límite	25	24
Al 10 %	29	29
Estabilidad dimensional		
% cambio volúmen		
24 horas a 70°	sin cambio	1,2
24 horas a 110°	7.1	13.8
24 horas a -30°	-0.5	-1.7
humedad ambiente		
24 horas a 70°	4	8
3 días a 38°	sin cambio	0.4

25. Como se observará en la Tabla II ex-
cepto en cuanto a una ligera mejora apreciable
en la friabilidad y la estabilidad dimensional
evidenciada por la espuma preparada con el pro-
ducto del Ejemplo IA, los productos celulares
o alveolares obtenidos utilizando la composición
de isocianato del Ejemplo IA, tienen propiedades
equivalentes a los obtenidos empleando la compo-
sición de isocianato del Ejemplo IB, que es tí-



pico de los excelentes productos susceptibles de obtenerse por el procedimiento "one-shot" de las mezclas de fosgenación no-destiladas, derivadas de diaminotolueno.

5.

TABLA III.

Propiedad	Utilizando com posición de isocianato del Ejemplo 3A	Utilizando com posición de isocianato del Ejemplo 3B.
Densidad libras/pie ³	1,6	1,7
Porosidad % de células abiertas	4	7.5
Friabilidad	nada	ligero a apreciable
Carga de compresión al límite, libras/pulgada ²	14	24
al 10% flexión, libras/ pulgada ²	16	29
Estabilidad dimensional		
% cambio volúmen		
24 horas a 70°	3	1.2
24 horas a -30°	3	-1.7

20.

Los resultados que figuran en la Tabla III indican que los dos productos celulares son aproximadamente equivalentes en propiedades físicas, y son representativos de los excelentes productos obtenidos por procedimientos "one-short", partiendo de productos de fosgenación de diamino tolueno sin destilar.

25.

30.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las dispo-



- siciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de
5. patentes presentadas en Norteamérica, bajo el Nº 343.218 de fecha 7 de Febrero de 1964 y Nº 355.417 de fecha 27 de Marzo de 1964, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que
10. constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento de obtención de composiciones de poliisocianato"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento de obtención de composiciones de poliisocianato, adecuadas para usarse en la producción de poliuretanos celulares por el método "one-shot", que comprende la fosgenación de un diaminotolueno en un disolvente, para
20. preparar un producto de fosgenación de diaminotolueno, caracterizado porque dicho producto se hace reaccionar con un modificador que contenga: (1) un poliol con 3 a 8 grupos hidroxilo, en una cantidad de alrededor de 0,5% a 4% en peso aproximadamente
25. del mencionado producto, o (2) una substancia que contenga hidrógeno activo difuncional en una cantidad inferior al 7% en peso aproximadamente de dicho producto, y la mezcla resultante se somete a destilación para separar componentes volátiles
30. hasta que el producto que se destila, que contiene

309063

- 19 -



6 FEB. 1965

la composición deseada de poliisocianato tenga una viscosidad de por lo menos 20 centipoises a 25°C. y un equivalente de amina de 90 a 130.

5. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la destilación mencionada se continúa hasta que el producto que se destila tiene una viscosidad de 30 a 150 centipoises a 25°C. y un equivalente de amina de 102 a 112.
10. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el modificador es un compuesto diol alifático.
15. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diaminotolueno es una mezcla que contiene alrededor de 80% de 2,4-diaminotolueno y aproximadamente 20% de 2,6-diaminotolueno.
20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho disolvente se separa del producto de fosgenación de diaminotolueno, antes de la reacción del producto con el modificador.
25. 6ª.- Procedimiento de obtención de composiciones de poliisocianato; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara,

Madrid 6 FEB. 1965
ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
S. R.