

412226

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 183-Sp.

3. A BODIA

Int. Cl.: C07C

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIISOCIANATO-DI  
FENILMETANO ESTABILIZADO CONTRA EL AMARILLEAMIENTO.

*Solicitante:*

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana  
residente en, Leverkusen- Bayerwerk, República  
Federal Alemana.

Una característica de la producción de las resinas de poliuretano, mediante el procedimiento de poliadición de isocianatos, el cual es indeseable por reducir la calidad del producto, es la propiedad de los 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-diisocianato-difenilmetanos, comerciales, sin purificar, de amari-

5.

- llevar bajo la influencia de la luz, del oxígeno y de la humedad. Ya se conocen numerosos procedimientos para la purificación de estos poliisocianatos, así como para su estabilización contra el amarilleamiento, tales como el tratamiento con fosfitos, fenoles, tioureas, aminas, etileniminas, carbonatos, sulfonilisocianatos, fenotiazinas, o-benzosulfimidas, 5. 1-p-toluenosulfonil-3-fenilurea, cloroacetamidas, etc. Como existe una relación entre la cantidad de cloro hidrolizable presente y la tendencia al amarilleamiento, resultan especialmente eficaces aquellas medidas que primariamente logran una reducción del contenido en cloro, por ejemplo, el tratamiento del diisocianato-difenilmetano con cobre, plata, níquel, 10. hierro o zinc metálicos, según la patente alemana - 1.286.025, o con cloruros de metales, tales como cloruro de hierro-(III), cloruro de hierro-(II), cloruro de estaño-(IV), 15. cloruro de bismuto-(III), cloruro de zinc, cloruro de cadmio, cloruro de aluminio, según la patente alemana - 1.138.040.

- Una desventaja de estos métodos es la limitada solubilidad, en casos hasta la completa insolubilidad de los aditivos mencionados en último lugar en los diisocianatos-difenilmetanos, lo que generalmente precisa del empleo de cantidades excesivamente grandes de estos metales y cloruros de metal y complicados métodos para la finísima distribución de los metales y de los cloruros de metal en el diisocianato. En el caso de cloruro de hierro (III), que es una sustancia muy eficaz para esta finalidad, la cantidad que se puede emplear en la producción combinada de diisocianato-difenilmetano monómeros y polímeros está cuantitativamente limitada, ya que teniendo en cuenta la influenciación cata-
- 20.
- 25.
- 30.

lítica de las reacciones de uretanización por los iones hierro, el contenido de hierro del diisocianato-difenilmetano - polímero se ha de mantener lo más reducido posible.

5. Las dificultades descritas se vencen, según la presente invención, mediante el empleo de un disolvente especial para los cloruros metálicos mencionados, que se destaca, no solo por su excelente poder disolvente, sino también por su reactividad con aquéllas impurezas "ácidas" del diisocianato-difenilmetano, que se miden por el contenido en cloro - hidrolizable.
- 10.

- El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de diisocianato-difenilmetano que no amarillea, mediante tratamiento de diisocianato-difenilmetano industrial impurificado con cloruros de metales, de fórmula general
- 15.



- en la cual Me significa un catión divalente de hierro, zinc o cadmio, un catión trivalente de aluminio, bismuto o hierro, o un catión tetravalente de estaño, y n, según la valencia del catión de metal, representa un número entero de 2 - 4, caracterizado porque el tratamiento se efectúa con soluciones de los cloruros metálicos en carbonato glicólico.
- 20.

- Bajo carbonato glicólico se ha de entender, en relación con la presente, el carbonato de etilenglicol. Sin embargo, no se ha de excluir en principio la aptitud de otros "carbonatos glicólicos" para el procedimiento de la presente invención, tales como, por ejemplo, el carbonato de polipropilenglicol, carbonato de butilenglicol, etc.
- 25.

- El carbonato glicólico se destaca por una excelente
- 30.

- te capacidad de disolución de los cloruros metálicos arriba mencionados, especialmente para el cloruro de hierro-(III), y permite por lo tanto una dosificación fácil de realizar -- industrialmente del aditivo, con, por ejemplo, bombas. Se-
5. según la presente invención se pueden emplear combinaciones de todos los cloruros metálicos arriba mencionados con el carbonato glicólico. Con preferencia, en el procedimiento de la presente invención se emplea, sin embargo, una solución de cloruro de hierro (III) en carbonato glicólico. La combi-
10. nación de cloruro de hierro (III), carbonato glicólico muestra un efecto sinérgico con respecto a su eficacia como -- medio para reducir el contenido de cloro hidrolizable y para mejorar la estabilidad del diisocianato-difenilmetano contra el amarilleamiento.
15. El tratamiento del diisocianato-difenilmetano con los cloruros metálicos disueltos en carbonato glicólico se puede efectuar en forma arbitraria, a temperaturas entre 50 y 250°C, pudiéndose repartir el cloruro metálico finamente disperso y con ello en forma eficaz, de manera que en compa-
20. ración con la dosificación de cloruro de hierro (III) en estado sin desolver, se pueden reducir las cantidades efectivas necesarias.
25. En el procedimiento de la presente invención se emplean preferentemente soluciones al 10 - 70 % de los cloruros metálicos en carbonato glicólico en una concentración de 0,005 a 3 % en peso, preferentemente de 0,01 a 0,1 % en peso de cloruro metálico, referido al poliisocianato a estabilizar. El procedimiento de la presente invención se realiza convenientemente mezclando el diisocianato-difenilmeta-
30. no industrial, compuesto esencialmente de los isómeros

2,2', 2,4' y 4,4', con la solución de cloruro metálico en carbonato glicólico y calentando a temperaturas de unos 50 a 250°C, preferentemente 150 a 200°C, durante un periodo de pocos minutos hasta varias horas. Por ejemplo, por ulterior destilación del diisocianato-difenilmetano se puede obtener éste en forma estabilizada contra el amarilleamiento.

EJEMPLO

4,4'-diisocianato-difenilmetano, con un contenido de cloro hidrolizable de un 0,008 %, que tiene una tendencia extraordinariamente grande hacia el amarilleamiento, se calentó con los aditivos indicados en la tabla durante 60 minutos a 180°C, y a continuación se destiló. El material se analizó después de un almacenamiento durante 3 meses bajo oscuridad:

Ensayo Nº	Aditivos (% en peso) FeCl <sub>3</sub> glicol-carbonato	Contenido en cloro hidrolizable en %	Indice de color	Color según observación subjetiva
1	- -	0,006	9	amarillo
2	0,010 -	0,003	9	intensamente amarillo
3	0,025 -	0,003	6	débilmente amarillo
4	- 0,5	0,003	5	débilmente naranja-amarillo
5	0,025 0,1	0,001	1	blanco

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente citadas

son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 10 607.6 de 4 de Marzo de 1972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DIISOCIANATO-DIFENILMETANO ESTABILIZADO CONTRA EL AMARILLEAMIENTO, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de diisocianato-difenilmetano, estabilizado contra el amarilleamiento, caracterizado porque comprende tratar diisocianato-difenilmetano industrial impurificado, con una solución en carbonatos glicolicos, de cloruros de metales de fórmula general



en donde Me significa un catión divalente de hierro, zinc o cadmio, un catión trivalente de aluminio, bismuto o hierro, o un catión tetravalente de estaño, y n representa, según la valencia del catión de metal, un número entero de 2 - 4; a temperaturas de 50 - 250 °C.

2.- Procedimiento para la obtención de diisocianato-difenilmetano estabilizado contra el amarilleamiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 1 AGO. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ABEJO V. MODET

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

*J. Suarez Diaz*