



418984

Int. Cl.:	C07C

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIISOCIANATOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar poliisocianatos de elevado peso molecular.

Los isocianatos polifuncionales se utilizan en la práctica industrial para preparar resinas de poliuretano mediante reacciones de adición con compuestos que contienen hidrógeno activo, como poliésteres o poliéteres que contienen hidroxilos libres.

Sabido es que los vapores de isocianato son altamente tóxicos para el cuerpo humano, por lo que surgen notables problemas en la preparación de resinas de poliuretano;

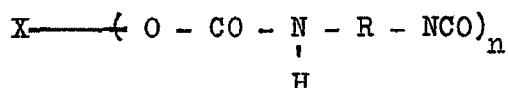


además, la elevada volatilidad de los isocianatos impiden su empleo en el campo de las formulaciones para pinturas y adhesivos.

5. Con el fin de hacer utilizables los isocianatos y en particular los diisocianatos volátiles se han propuesto algunos ingenios.

10. En particular, se ha propuesto hacer reaccionar los isocianatos bifuncionales volátiles (representables por la fórmula general $R-(NCO)_2$) con alcoholes polifuncionales (representables por la fórmula general $X(OH)_n$) en una relación eq.-NCO/eq.-OH de 2:1 aproximadamente.

15. El resultado teórico de una reacción de esta índole debe ser la obtención de un poliisocianato de elevado peso molecular (y por consiguiente poco volátil) conteniendo tantos grupos isocianínicos -NCO como hidroxilos contenga el polialcohol, o sea, productos del tipo



20. Sin embargo, en la práctica no ocurre esto debido a que, cuando se opera con la relación antes indicada, quedan todavía en el producto final peligrosas cantidades sin reaccionar del isocianato bifuncional volátil inicial y están presentes compuestos con peso molecular superior al teórico, que se derivan de la reacción de todos los grupos isocianínicos pertenecientes a una misma molécula del propio isocianato bifuncional volátil inicial.

25. En caso de operarse con relaciones eq.-NCO/eq.-OH superiores a 2:1, es posible, por una parte, reducir la formación de condensados elevados, aumentándose, por otra parte, la cantidad de diisocianato volátil sin reaccionar.

30. Por el contrario, operando con relaciones eq. NCO/eq.-OH inferiores a 2:1, se reduce la cantidad de diisociana-



to volátil sin reaccionar, pero se aumenta la formación de condensados elevados.

- En el arte anterior se prefiere, por lo general, operar con relaciones eq.-NCO/eq.-OH alrededor de 2:1 y eliminar luego, con la ayuda de medios físico-químicos, la cantidad de diisocianato volátil sin reaccionar.
- 5.

Según un primer método, se elimina el isocianato volátil sin reaccionar del producto bruto mediante rápida destilación en vacío.

10. Sin embargo, dicha forma de proceder implica muchos inconvenientes, puesto que, para obtener una rápida destilación, es necesario operar a temperaturas que produzcan reacciones colaterales que conducen a la formación de ésteres de ácido alofánico (por reacción entre grupos isocianínicos y uretánicos) y polímeros con una estructura isocianurada, obteniéndose de este modo un producto acabado que, comparado con el producto bruto, resulta fuertemente amarillento, mas viscoso, tiene un peso molecular superior y un contenido mas bajo de grupos isocianínicos.
- 15.

20. Otro método prevee el tratamiento del producto bruto con hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que son disolventes selectivos para el diisocianato volátil sin reaccionar.

- Este tratamiento debe llevarse a cabo a una temperatura inicial, de por lo menos, 80°C y a una temperatura final de unos 130°C para impedir que precipite el poliisocianato de elevado peso molecular cuando se extrae el isocianato volátil.
- 25.

Es evidente que, debido a las temperaturas utilizadas, esta forma de proceder implica los mismos inconvenientes que los mencionados anteriormente.

30. Un método ulterior se basa en la extracción del diisocianato volátil sin reaccionar de las soluciones de producto



bruto (en disolventes como, por ejemplo: ésteres de ácido acético, carbonatos alquílicos, cetonas, hidrocarburos clorados que son, por lo general, los mismos disolventes que se utilizan para la reacción) con mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos y los disolventes antes referidos del producto bruto.

5. El poliisocianato de elevado peso molecular es poco soluble en los hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos que, por el contrario, muestran afinidad tanto para el isocianato volátil sin reaccionar como para los disolventes del producto bruto.

10. Cuando se adopta el método descrito es posible efectuar la extracción a una temperatura que evite las reacciones colaterales antes indicadas.

15. Sin embargo, este método no está exento de contradicciones tecnológicas.

20. Actualmente, según la naturaleza del poliisocianato, la mezcla de extracción que ha de seleccionarse debe ser una relación particular de disolvente del producto bruto hidrocarburo alifático y/o hidrocarburo cicloalifático, que ha de mantenerse constante durante todo el tiempo de la operación y esto se debe a que un exceso del disolvente del producto bruto produce una pérdida importante de poliisocianato de elevado peso molecular, durante la extracción, mientras que un exceso de hidrocarburo alifático y/o cicloalifático hace que se precipite el poliisocianato de elevado peso molecular en forma de cristales que obstruyen y bloquean el aparato de la operación.

25. Por consiguiente, el objeto de este invento consiste en un procedimiento para la obtención de poliisocianatos de elevado peso molecular exento de los inconvenientes antes citados.

30.



Mas concretamente, el objeto de este invento consiste en un procedimiento que faculta el empleo, en la etapa reaccional entre el diisocianato volátil y el compuesto, que contiene hidrógeno activo, de un medio disolvente que

5. posee una fuerte afinidad con el producto reaccional (poliisocianato de elevado peso molecular) y que puede mezclarse contemporáneamente solo en parte con los hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos utilizados como disolventes para la extracción del isocianato volátil sin reaccionar, tiene un bajo punto de ebullición, de modo que puede separarse fácilmente por destilación sin producir las reacciones colaterales ya indicadas y, por último, puede substituirse por los disolventes normales utilizados en la etapa de aplicación para el poliisocianato de elevado peso molecular,

10. como el acetato de etilo, el acetato de butilo, los ésteres de ácido acético en general, los carbonatos de alquilo, las cetonas, los hidrocarburos clorados etc.

Para este fin es particularmente útil el acetonitrilo que reúne todas las características requeridas para

20. llevar a la práctica el procedimiento del presente invento.

En efecto, el acetonitrilo resulta químicamente inerte frente al grupo funcional isocianico $-NCO$, es altamente volátil (punto de ebullición: $81,8^{\circ}C$ a 760 mm de Hg), tiene una fuerte afinidad con el poliisocianato de elevado

25. peso molecular, puede mezclarse solo parcialmente con los hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos utilizados como disolventes para la extracción del isocianato volátil sin reaccionar.

El procedimiento del presente invento resulta particularmente útil para preparar aductos derivados de la reacción entre diisocianatos de bajo punto de ebullición y compuestos conteniendo hidrógeno activo.

30.



Entre los diisocianatos de bajo punto de ebullición, pueden utilizarse, indistintamente, diisocianatos de alquilo o de alquilarilo del tipo del etilendiisocianato (EDI), hexametilendiisocianato (HDI), diarilmetandiisocianato (MDI), toluendiisocianato (TDI), etilbencendiisocianato (EBDI), cumendiisocianato, etc.

Entre los compuestos que contienen hidrógenb activo pueden utilizarse, indistintamente, los dioles alifáticos como el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol, el butandiol, el hexandiol, etc., los trioles, el glicerol, el butantriol, el hexantriol, el trimetilolletano, el trimetilolpropano, etc.; los alcoholes polihídricos como el pentaeritritol, el diglicerol, el triglicerol, el sorbitol, el manitol, etc.

El procedimiento según este invento puede llevarse a cabo alimentando en el reactor, primero el diisocianato y el disolvente y adicionando luego, en porciones, a la solución obtenida el alcohol polivalente o alimentando el reactor según la sucesión siguiente: diisocianato, alcohol polihídrico en porciones y disolvente.

En cualquier caso, la alimentación debe ser tal que la relación de equivalentes isocianínicos/equivalentes hidroxílicos sea superior a 2 y esté comprendida, de preferencia, entre 2 y 3.

Luego la reacción se efectúa a temperaturas que dependen de la reactividad del diisocianato utilizado y que, por lo general, están comprendidas entre 20° y 100°C.

La extracción puede efectuarse en etapas multiples y en porciones adicionando en el reactor el disolvente de extracción, agitando la masa obtenida, decantación sucesiva y eliminando luego la capa superior que contiene disuelto en el disolvente de extracción casi la totalidad del diisocianato

21 SET. 

volátil sin reaccionar.

- La operación puede llevarse a cabo, convenientemente, alimentando por la parte superior de una columna, con uno o mas estadios, el producto reaccional bruto y efectuando la
5. extracción a contracorriente.

- El disolvente de extracción está constituido por hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos (por ejemplo, éter de petróleo, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metil-ciclohexano) y, de preferencia, mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos saturados con el disolvente de reacción,
10. mientras que las variaciones de la temperatura de extracción dependen de la naturaleza del poliisocianato formado y del tipo de disolvente de extracción, aunque por lo general oscila entre 20 y 50°C.

- En cualquier caso, se obtiene un poliisocianato de elevado peso molecular, que está exento o casi exento del diisocianato volátil de partida, el cual, una vez separado por destilación el disolvente de reacción (por ejemplo el acetonitrilo), se vuelve a disolver en los disolventes tradicionales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, ésteres de ácido acético en general, carbonatos de alquilo, cetonas, hidrocarburos clorados, etc.
- 15.
- 20.

- Para una eliminación satisfactoria del disolvente de reacción se prefiere llevar a cabo la destilación, primero, bajo presión atmosférica y separar por destilación los últimos vestigios bajo vacío y con agitación, tomando la precaución de que la temperatura no excede de 90°C.
- 25.

- En caso de que el punto de fusión del poliisocianato de elevado peso molecular deba ser tal que a una temperatura de 90°C se encuentre en estado sólido y, por tanto, no pueda agitarse, es aconsejable adicionar, antes de la destilación final del acetonitrilo, una cantidad de un disolvente de
- 30.



elevado punto de ebullición, que sea químicamente inerte con respecto al grupo isocianico, como isoforeno o acetato de etilglicol y eliminar luego los últimos vestigios de acetonitrilo mediante destilación fraccionada.

5. La cantidad de disolvente de elevado punto de ebullición, requerida para mantener la masa lo suficientemente fluida y apropiada para la agitación, varía según la naturaleza del poliisocianato de elevado peso molecular formado: las cantidades mínimas requeridas están comprendidas, normalmente, entre 2 y 6% en peso del poliisocianato seco.

10. Las soluciones finales del poliisocianato de elevado peso molecular obtenidas según este invento, además de estar exentas del isocianato polifuncional volátil de partida, muestran un índice de color muy bajo, una baja viscosidad con respecto al contenido de material no volátil, un elevado contenido de grupos de isocianato libres y pueden utilizarse de forma eficaz, sin riesgo alguno para la salud de los operarios, en composiciones para pinturas, barnices y adhesivos.

15. El ejemplo que sigue está destinado a facilitar la comprensión del invento sin que implique limitación del mismo.

EJEMPLO

20. Se alimenta en un reactor, equipado con agitador, refrigerador, embudo de goteo y termómetro, 1,176 g (6,76 moles) de diisocianato de tolueno en mezcla isomérica conteniendo el 80% de isómero 2,4 y 20% de isómero 2,6 y se mantiene bajo atmósfera de N₂ seco. Luego se adicionan 420 g de acetonitrilo anhidro y a la solución obtenida se le instila lentamente y con efectiva agitación una mezcla homogénea conteniendo 142,6 g (1,06 moles) de trimetilolpropano y 62,6 (0,69 moles) de 1,3 butandiol previamente deshidratados.

25. La adición se inicia a la temperatura ambiente, a



una velocidad tal que el calor desarrollado por la reacción no haga subir la temperatura por encima de 40°C. Una vez completada la adición de los polioles se mantiene la temperatura a 40°C durante una hora aproximadamente, luego, en 30 minutos, se eleva la temperatura a 60°C y se permite que prosiga la reacción hasta que el porcentaje de -NCO descienda a 20,8. Se enfria todo ello rápidamente y se adicionan otros 240 g. de acetonitrilo anhidro.

10. La solución obtenida se alimenta en una columna provista de un diafragma poroso en su fondo, un agitador helicoidal longitudinal y un tubo de rebosadero.

15. Se alimenta por el fondo de la columna una mezcla homogénea de n-heptano saturado con acetonitrilo, que se dispersa finamente por el diafragma poroso y se burbujea a través de la fase estacionaria constituida por la solución de poliisocianato.

La extracción se considera completa cuando el n-heptano que sale por el tubo de rebosadero está prácticamente exento de toluendiisocianato.

20. La solución que queda en la columna se introduce en un reactor y se calienta a una temperatura máxima de 90°C para eliminar el acetonitrilo; para eliminar los últimos vestigios es aconsejable operar al final bajo vacío.

25. El poliisocianato, a esta temperatura, adopta la forma de una masa muy viscosa y puede disolverse fácilmente en el disolvente deseado mediante la simple adición de este último a la masa bajo agitación.

30. Disuelto en acetato de etilo conteniendo el 75% de sustancia no volátil, es un líquido con una viscosidad de unos 2300 cP a 20°C, prácticamente incoloro (índice Gardner '53 < 1) con un contenido de toluendiisocianato sin reaccionar de 0,3%



en peso y un contenido de grupos isocianicos de 13,6% en peso.

= . =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones,

5. con prioridad de la solicitud de patente italiana número 29524 A/72 del 22 de Septiembre de 1972.

10. 1.- Procedimiento para preparar poliisocianatos de elevado peso molecular, mediante reacción de adición entre isocianatos polifuncionales de bajo peso molecular y compuestos
15. conteniendo hidrógeno activo, caracterizado porque a) se hace reaccionar el isocianato polifuncional de bajo peso molecular con el compuesto conteniendo hidrógeno activo, operando en un disolvente que tiene una fuerte afinidad con el producto reaccional, siendo dicho disolvente solo parcialmente miscible con
20. hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos y poseyendo un bajo punto de ebullición, b) a partir de la solución obtenida en a) se extraen los isocianatos polifuncionales de bajo peso molecular, ya sea por partidas o de forma continua, con una mezcla de extracción constituida por hidrocarburos alifáticos y/o
25. cicloalifáticos, de preferencia en mezcla con el propio medio disolvente de reacción.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el isocianato polifuncional de bajo peso molecular es un disocianato alquílico o alquilarílico
30. elegido entre el etilendiisocianato, hexametilendiisocianato, diarilmétandiisocianato, toluendiisocianato, cumendiisocianato y etilbencendiisocianato.

3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto conteniendo hidrógeno activo es a) un diol alifático elegido entre etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butandiol,
30. ✓



hexandiol; b) un triol elegido entre glicerol, butantriol, hexantriol, trimetiloletano, trimetilolpropano; c) un alcohol polihídrico elegido entre pentaeritritol, diglicerol, triglicerol, sorbitol y manitol.

5. 4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de adición se lleva a cabo en una relación molar de equivalentes isocianicos -NCO/equivalentes hidroxílicos -OH comprendida entre 2 y 3.
10. 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de adición se efectúa a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C.
15. 6.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente de reacción es acetónitrilo.
- 7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la extracción se efectúa a 20-50°C.
- 8.- Procedimiento para preparar poliisocianatos de elevado peso molecular.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Septiembre de 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

N/
mpc.