

437487

memoria descriptiva

Int. Cl.:	C08G

CLASE DE REGISTRO Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE The Upjohn Company.
- sociedad de EE.UU. -

RESIDENCIA Y DOMICILIO KALAMAZOO (Michigan) EE.UU.
301 Henrietta Street.

OBJETO "Procedimiento para bajar la acidez y el contenido del cloruro hidrolizable de un polimetileno polifenil poliisocianato".

INVENTORES Richard HATFIELD y Howard Rollin STEELE, ambos de EE.UU.

PRIORIDAD Solicitud patente EE.UU. Serial Nº 468,246 del 9 de mayo de 1974.

POOR QUALITY

1 Este invento se refiere a mejoras en la preparación de poliisocianato y más particularmente concierne a un procedimiento para reducir la acidez y los niveles de cloruro hidrolizable en polimetileno polifenil poliisocianatos.

5 Está bien reconocido en la técnica que la presencia de cloruro de hidrógeno libre y una amplia variedad de productos secundarios conteniendo cloruro hidrolizable producido durante la preparación de poliisocianato por fosgenación de las correspondientes aminas, tiene un efecto adverso sobre el grado de reacción de poliisocianato con materiales conteniendo hidrógeno activo, tales como polioles. Este es el caso particularmente en relación con polimetileno polifenil poliisocianato, es decir, los productos derivados por fosgenación de la mezcla de poliaminas obtenidas en la condensación ácida de anilina y formaldehído.

15 Varios métodos para ajustar la reactividad y/o para bajar el contenido de cloruro hidrolizable de tales poliisocianatos han sido descritos. Por ejemplo, se ha sugerido la adición de varios metales, así como de sales de metales y derivados organometálicos en las patentes de EE.UU. 3.155.699; 20 3.264.336; 3.373.182 y 3.458.558. Destilación fraccional para conseguir los objetos arriba indicados se describe en la patente de EE.UU. 3.284.336 y una combinación de destilación fraccionable a presión reducida y purgar con gas inerte se describe en la patente de EE.UU. 3.549.504. La patente de EE.UU. 3.516.950 describe el hacer pasar un gas inerte a través de poliisocianato calentado como medio de reducir cloruro hidrolizable. La memoria de patente británica 1.080.717 descri-

1 be sustancialmente el mismo procedimiento.

5 En adición al problema de comprobar el nivel de acidez y cloruro hidrolizable se ha encontrado que el uso de los arriba mencionados polimetileno polifenil poliisocianatos bien sea solos o en combinación con tolueno diisocianato en la preparación de espumas flexibles (cuyo uso ha resultado ser muy prevalente recientemente) en que se emplean catalizadores básicos, da origen a espumas que tienen un desagradable olor fétido. Tales espumas tienen que ser desodorizadas antes del uso en almohadillado y aplicaciones semejantes y el procedimiento de desodorizar se suma grandemente al coste de la espuma. Por lo tanto, es altamente deseable que se suprima antes de usarse el poliisocianato para generar espuma cualquier impureza en el poliisocianato, que sea responsable de la generación del olor fétido. Además del uso en espumas, los poliisocianatos conteniendo la arriba mencionada impureza dan el mismo olor fétido cuando se emplean para cualquier propósito, en que se pongan en contacto con materiales básicos. Se supone que el olor es causado por generación de isonitrilo (carbilaminas) por descomposición de base de las impurezas en el poliisocianato.

20 Se ha encontrado ahora que ambos problemas, es decir, control de acidez y supresión de impurezas causantes de olor, puede resolverse por el uso de un procedimiento simple pero elegante, que no requiere adición de material extraño al poliisocianato y que también es fácilmente adaptable para incorporación en procedimientos continuos existentes para la preparación de tales poliisocianatos.

1 Este invento comprende un procedimiento para reba--
jar la acidez de contenido de cloruro hidrolizable de polime--
tileno polifenil poliisocianato, que comprende someter dicho
poliisocianato en la forma de una solución en un disolvente -
5 orgánico inerte a tratamiento a una presión en el alcance de
alrededor de 20 psia hasta alrededor de 60 psia y a una tempe
ratura en el alcance de alrededor de 150°C hasta alrededor de
230°C con supresión de la materia volátil de encima.

10 El invento también comprende medios para integrar -
el procedimiento en una parte continua como parte integrante
de un procedimiento continuo para la fabricación de polimetileno
polifenil poliisocianatos.

15 La "acidez" o "valor ácido" a que algunas veces se
hace referencia como "acidez caliente" de un poliisocianato -
es un término bien conocido en la técnica. La acidez se deter
mina por titulación de hidróxido potásico de ácido libre gene
rado al someter una cantidad media de poliisocianato a un bre
ve periodo de calentamiento en metanol. El contenido de "clo
20 ruro hidrolizable" de un poliisocianato también es un paráme
tro bien conocido, que se determina por estimación (por titu
lación de nitrato de plata) del ión de cloruro generado hacen
hervir una cantidad medida de poliisocianato en una mezcla de
tolueno y metanol.

25 El procedimiento del invento es, en esencia, un par
cial desprendimiento bajo presión superatmosférica de una so
lución de polimetileno polifenil poliisocianato. Al poner en
práctica el procedimiento del invento, el poliisocianato em--
pleado como material de alimentación es una mezcla de polime--

1 tileno polifenil poliisocianatos, que se ha obtenido por fos-
genación de la correspondiente mezcla de poliaminas, habiéndose
se preparado esta última por condensación de anilina y formal-
dehído por procedimientos bien conocidos en la técnica. Tales
5 mezclas de polimetileno polifenil poliisocianatos contienen ge-
neralmente desde alrededor de 35 hasta alrededor de 85% de pe-
so de metilenobis (fenil isocianato), siendo el resto de di-
cha mezcla, polimetileno polifenil poliisocianatos de más al-
ta funcionalidad.

10 El material de alimentación de poliisocianato es em-
pleado en la forma de una solución en un disolvente orgánico
inerte. Por este último se entiende un disolvente orgánico -
que es inerte, es decir, que no entra en reacción con el poli-
isocianato, ni interfiere de ningún modo con el procedimiento,
15 que se está efectuando. Son ejemplos de disolventes orgánicos
tolueno, xileno, decalina, monoclorobenceno, diclorobenceno y
semejantes. La concentración de poliisocianato presente en so-
lución en el disolvente orgánico inerte, no es crítica, pero
está generalmente dentro del alcance desde alrededor de 10 -
20 hasta alrededor de 80% de peso.

En una ejecución preferida del invento, el material
de alimentación es empleado en la forma de un producto de reac-
ción, en solución en el disolvente orgánico inerte empleado -
en la reacción, que se ha derivado por fosgenación de las co-
25 rrespondientes poliaminas en un procedimiento continuo para -
la fabricación de polimetileno polifenil poliisocianatos des-
de anilina y formaldehído. En tal caso, una proporción menor
del disolvente de reacción, si se desea, puede suprimirse por
desprendimiento a presión reducida antes de someter el mate-
30

1 rial de alimentación al procedimiento del invento. En general,
sin embargo, se emplea como material de alimentación la solu-
ción completa de reacción sin eliminación previa de una por-
ción de disolvente.

5 El poliisocianato de material de alimentación es -
cargado en un recipiente, que sea capaz de resistir a presio-
nes internas del orden de por lo menos alrededor de 60 psia. -
Este recipiente puede ser alguno de aquellos comunmente dispo-
nibles en operaciones comerciales, pero preferentemente, toma
10 la forma de un así llamado recipiente "soplado".

Al tiempo de cargar en el recipiente, el material -
de alimentación, ventajosamente ya está a la temperatura de--
scada dentro del alcance desde alrededor de 150°C hasta alre-
dedor de 230°C para realizar el procedimiento del invento. -
15 Alternativamente pero de un modo menos preferible, el mate-
rial de alimentación puede ser cargado en el recipiente a una
temperatura más baja y calentarse subsiguientemente a una tem-
peratura en el alcance arriba mencionado, con el fin de poner
en práctica el procedimiento del invento. Preferentemente, la
20 temperatura del material de alimentación en el recipiente se
mantiene dentro del alcance de alrededor de 170°C hasta alre-
dedor de 220°C a través del procedimiento del invento.

Además de mantener el alcance de temperatura arriba
25 citado, la presión en el recipiente conteniendo el material -
de alimentación se mantiene a presión superatmosférica. Venta-
josamente, la presión mantenida en el recipiente conteniendo
el material de alimentación está dentro del alcance de alre--
dedor de 20 psia (es decir, 6 libras por pulgada cuadrada por

30

1 encima de la presión atmosférica normal) hasta alrededor de
5 60 psia (es decir, 46 libras por pulgada cuadrada por encima
de la presión atmosférica normal) y preferentemente está den-
tro del alcance de alrededor de 25 psia hasta alrededor de -
55 psia.

La selección más apropiada de temperatura y pre-
sión de reacción en cualquier caso dado puede determinarse -
por un procedimiento de prueba y error. En general, cuanto -
más alta sea la presión (dentro del alcance arriba indicado)
10 tanto más baja será la temperatura necesaria (dentro del al-
cance arriba citado) para conseguir el resultado deseado, y
viceversa.

Se ha hecho previsión para la supresión de material
volátil (es decir, disolvente más material arrastrado, que -
15 sea gaseoso bajo las condiciones de temperatura y presión en-
pleada) desde el recipiente conteniendo el material de ali-
mentación durante el tiempo, para el cual este último está -
presente. Por ejemplo, el recipiente puede ser provisto de -
una válvula de purga o semejante o, alternativamente, el re-
20 cipientes puede estar provisto de un condensador interpuesto
entre el recipiente principal y una válvula de purga. El ma-
terial volátil gaseoso es separado del poliisocianato de ali-
mentación de esta manera, bien sea continuamente en una eje-
25 cución preferida o en incrementos, constituye principalmente
disolvente orgánico inerte, que es enriquecido en contenido
de las impurezas de dicho material de alimentación, por los
productos de disociación de tales impurezas, que son respon-
sables de la acidez, cloruro hidrolizable y características

1 productoras de olor de dicho material de alimentación.

La proporción de disolvente orgánico inerte, tomada como material de encima volátil en el procedimiento del -
invento puede variar en un amplio alcance desde alrededor de
5 10 a 90 por 100 de volumen del disolvente orgánico inerte -
presente en el material de alimentación. La cantidad apropiada de material de encima volátil tomada en cualquier caso da
do, está gobernada por la configuración del aparato, así como por las condiciones de funcionamiento.

10 El tiempo de permanencia, en que el material de -
alimentación es mantenido en el recipiente bajo las condiciones de temperatura y presión arriba definidas, varía de acuerdo con la combinación precisa de las últimas condiciones, en que se emplea.

15 Ventajosamente, el tiempo de permanencia no es menor de alrededor de 10 minutos y no es mayor de 50 minutos. Preferentemente el tiempo de permanencia está situado en un alcance de alrededor de 15 hasta alrededor de 40 minutos.

20 En una ejecución preferida del procedimiento del -
invento, el tratamiento del poliisocianato a presión superatmosférica y temperatura elevada, dentro de los límites expuestos arriba, se ejecuta en una base continua. En esta ejecución, el poliisocianato de alimentación es cargado continuamente a un régimen predeterminado en una lumbrera de admisión, situada aproximadamente en la superficie del líquido -
25 en el recipiente de reacción y poliisocianato tratado es retirado continuamente, sustancialmente al mismo régimen al -
que se está cargando el material de alimentación, desde una

30

1 lumbrera de salida situada en las regiones inferiores del re-
cipiente. El régimen de alimentación y el correspondiente ré-
gimen de retirada están elegidos de tal modo que el tiempo -
5 medio de permanencia del poliisocianato del recipiente de -
presión esté dentro de los límites arriba expuestos. En las
ejecuciones previamente descritas, se ha hecho provisión pa-
ra la supresión del material volátil de encima desde el reci-
piente de presión.

10 Al poner en práctica el procedimiento del invento
en una base continua de la manera arriba descrita, es prefe-
rible precalentar el poliisocianato de alimentación a la tem-
peratura, dentro del alcance arriba expuesto, deseado para -
el tratamiento en el recipiente de presión y cargar la ali-
15 mentación precalentada a presión al recipiente de presión.

20 En la situación más deseable, el procedimiento de
este invento es ejecutado continuamente como una parte del -
procedimiento para aislar el producto obtenido en un procedi-
miento continuo para la preparación de polimetileno polife--
nil poliisocianatos. En tales procedimientos se condensan ani-
lina y formaldehído, de modo general, pero no necesariamente,
25 en presencia de ácidos, en una base continua para formar una
mezcla de polimetileno, polifenil aminas y esta última mez--
cla, después de neutralizar cualquier ácido empleado en la -
condensación, se somete a fosgenación en solución disolvente
orgánica inerte en una base continua para producir una solu-
ción de polimetileno polifenil poliisocianatos. Estos últi--
mos son purgados de exceso de fosgeno y de cloruro de hidró-
30 geno y se somete a desprendimiento de disolvente a presión -

1 reducida para recuperar el deseado polimetileno polifenil poliisocianatos. El procedimiento del invento se inserta preferentemente en la secuencia arriba indicada de etapas, de modo que se realiza después de la etapa de purga de fosgeno, -
5 pero antes de la etapa de desprendimiento de disolvente.

En una ejecución particularmente preferida de un procedimiento continuo de acuerdo con el invento, el poliisocianato tratado, que es extraído en una base continua desde la lumbrera de salida del recipiente de presión se carga en
10 la porción superior de una columna empaquetada a través de la cual fluye dicho poliisocianato tratado hacia abajo manteniéndose todavía dentro del mismo alcance de presión y temperatura que aquellos que prevalecen en el mismo recipiente de presión. El material volátil tomado en la parte superior de
15 de el recipiente de presión, si se desea, puede alimentarse a la porción inferior de dicha columna empaquetada, de modo que fluye hacia arriba y en contra-corriente al líquido, que fluye bajando por la columna y por ello sirve para barrer material volátil desde esta última. La columna empaquetada está
20 provista en su parte superior de medios para separar material volátil de por encima de la misma manera, que para el recipiente de presión.

El empaquetado en la columna empleada en la ejecución arriba indicada, puede adoptar una variedad de formas -
25 tales como anillos de Raschig, malla de alambre, piezas cerámicas, tales como aquellas vendidas bajo el nombre de sillas de Intalox, trozos de marmol y anillos metálicos, tales como los vendidos bajo el nombre de Flexirings o anillos de Pall.

1 Las capacidades relativas de columna y recipiente
de presión en la combinación arriba descrita, no son críti-
cas y la elección, que debe hacerse en cualquier caso parti-
cular, se basará en práctica reconocida de ingeniería. Gene-
5 ralmente, las capacidades relativas y la configuración de -
los dos se elegirá de tal modo que se produzca un tiempo de
permanencia medio, total en el sistema, es decir, el tiempo
medio tomado para un incremento dado para que la alimenta--
ción pase desde la lumbrera de admisión del recipiente de -
10 presión a la lumbrera de salida en el extremo inferior de -
la columna empaquetada dentro del orden de alrededor de 10
minutos hasta alrededor de 50 minutos.

15 Si se desea, el poliisocianato tratado, sacado de
la lumbrera de salida del recipiente de presión o desde la
lumbrera de salida de la columna empaquetada, si se usa una,
puede devolverse al ciclo para reducir el cloruro hidroliza-
ble, la acidez y/o el nivel de impurezas causantes de olor,
a un nivel todavía más bajo. Alternativamente, el tiempo de
20 permanencia media en el sistema, puede ser reducido y el pro-
ducto puede ser devuelto al ciclo una o varias veces hasta
que el tiempo total de permanencia para el poliisocianato -
tratado en el sistema alcance los tiempos de permanencia de
seados, arriba expuestos, para los varios sistemas.

25 Contrariamente a lo esperado, basado en el resul-
tado conocido y altamente indeseable de exposición de poli-
metileno polifenil poliisocianatos a calor durante cualquier
periodo de tiempo significativo, el poliisocianato de ali--
mentación, después de ser sometido al procedimiento del in-

1 vento no demuestra ningún incremento significativo de visco-
sidad o de distribución de isómeros o cualquier otro cambio
normalmente indicativo, bien sea de polimerización o de de-
gradación de cualesquiera de los varios componentes de la -
5 mezcla de polimetileno polifenil poliisocianatos. Además, la
reducción de acidez y de contenido de cloruro hidrolizable,
que se consigue por el procedimiento del invento es marcada-
mente superior a la reducción de estos valores, que pueda ob-
tenerse sometiendo los mismos poliisocianatos a la acción de
10 calor a presión atmosférica en la ausencia sustancial de cual-
quier disolvente orgánico inerte.

Los siguientes ejemplos describen la manera y el -
procedimiento para realizar y usar el invento y se expone el
mejor modo contemplado por los inventores para poner en prác-
15 tica el invento, pero no deben estimarse como limitadores. -
Las determinaciones de acidez y cloruro hidrolizable se efec-
tuaron usando los procedimientos descritos en la patente de
EE.UU. 3.793.362 inmediatamente antes de su ejemplo 1. Los -
ensayos para determinar la presencia de impurezas, que dan -
20 origen a olores indeseables, cuando se usan para preparar es-
pumas flexibles usando formulaciones catalizadas por catali-
zadores básicos se realizaron en una de las dos formas:

(a) Una muestra de 2 ml. de isocianato se agita du-
25 rante 30 segundos con 2 ml. de hidróxido sódico acuoso al -
25% de peso/volumen y la mezcla se deja reposar con una tapa
ajustada de modo suelto sobre el receptáculo, durante 1 hora.
Al final de aquel tiempo, la mezcla se comprueba para trazas
de olor (olor de carbilamina).

30

1 (b) Una muestra de 500 gr. de isocianato se usa pa
ra preparar una espuma flexible de poliuretano, usando una -
formulación de espuma comercial normalizada con catálisis de
trietilenodiamina. La espuma resultante es cortada después -
5 de 1 día y se comprueba la presencia o ausencia de olor.

EJEMPLO 1

El siguiente aparato y procedimiento fueron emplea
dos para poner en práctica una serie de lotes a diferentes -
temperaturas y presiones usando el mismo material de aliment-
10 tación.

El poliisocianato de alimentación en cada lote fue
una solución (21,4% de peso) de polimetileno polifenil poli-
isocianato (conteniendo aproximadamente 50% de peso de meti-
leno bis (fenil isocianatos), siendo el resto de la mezcla -
15 oligómeros de funcionalidad superior) en clorobenceno, toma-
do como una parte alícuota de una producción de instalación
comercial de un lote, anterior a la fase de desprendimiento
de disolvente. Una mezcla del material de alimentación fue -
evaporada a presión reducida para separar disolventes y en--
20 tonces se encontró que tenía las siguientes propiedades:

Equivalente de isocianato:	131,4
% HCl caliente:	0,12
% Cl hidrolizable:	0,16
% Cl hidrolizable total:	0,42
25 Olor por ambas pruebas (a) y (b):	fuerte

En cada uno de los lotes realizados con esta ali-
mentación, esta última fue alimentada al régimen de 105 - -
125 gr. por minuto a un autoclave de un galón equipado con -
tubo de extracción para eliminar material volátil situado en
30

1 cima, hacia un condensador. El régimen al que fue separado -
isocianato no destilado tratado desde el autoclave fue ajusta
do en concierto con el régimen al que se eliminaba el mate-
5 rial de por encima volátil de modo que se mantuviera una re-
tención de líquido en el autoclave de alrededor de 1.400 gr.
El equipo estuvo provisto de apropiadas válvulas de presión
de modo que el material podía ser mantenido a cualquier pre-
sión deseada mientras estuviera presente en el autoclave. En
10 cada lote, una parte alicuota del material líquido separado
del autoclave fue tomada, evaporada a presión reducida para
eliminar disolvente y sometida a los análisis expuestos a la
tabla I siguiente. Simultáneamente se tomó una parte alicuo-
ta del condensado, derivado de material de por encima volá-
15 til y la parte alicuota fue evaporada para eliminar disolven-
te y sometida a los análisis expuestos en la tabla I. Se ob-
servará de los resultados de la tabla I que el poliisociana-
to tratado, recuperado desde el autoclave en cada uno de los
lotes poseía acidez y niveles de cloruro hidrolizable marca-
damente reducidos y una conducta marcadamente mejorada res-
20 pecto a la generación de olor ofensivo al tratar con una ba-
se. En contraste, el material volátil tratado por encima es-
tuvo marcadamente enriquecido en acidez y contenido de cloru-
ro hidrolizable.

25 El tiempo de permanencia mencionado en la tabla I
para cada lote, es el tiempo medio calculado en el que estu-
vo presente en el autoclave un incremento de poliisocianato
de alimentación

30

T A B L A - I -

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
<u>Lote número</u>						
Tiempo de permanencia (min.)	25	24	26	19	29	27
Presión PSIG	24	25	11	11	11	25
Temp. °C Líquido Autoclave	218	212-221	183	149 a 160	226-235	207-218
Fondos desprendidos de autoclave:						
Equivalente de isocianato	133.9	133.7	133.2	132.7	142.5	138.0
% Monoclorobenceno (MCB) (por destilación)	22.0	21.0	16.1	37.7	4.1	11.9
% HCl caliente	.028	.021	.034	.076	.047	.022
% Cl ⁻ hidrolizable	.046	.052	.068	.13	.057	.053
% Cl ⁻ hidrolizable total	.30	.28	.30	.35	.19	.16
Producto de encima volátil:						
% MCB		97.3	98.1	98.7	93.5	96.3
En base de MCB libre						
% HCl caliente		2.04	.84	.38	.46	.65
% Cl ⁻ hidrolizable		2.37	1.26	1.69	.52	.68

30 25 20 15 10 5 1

(continuación tabla I)

Lote número

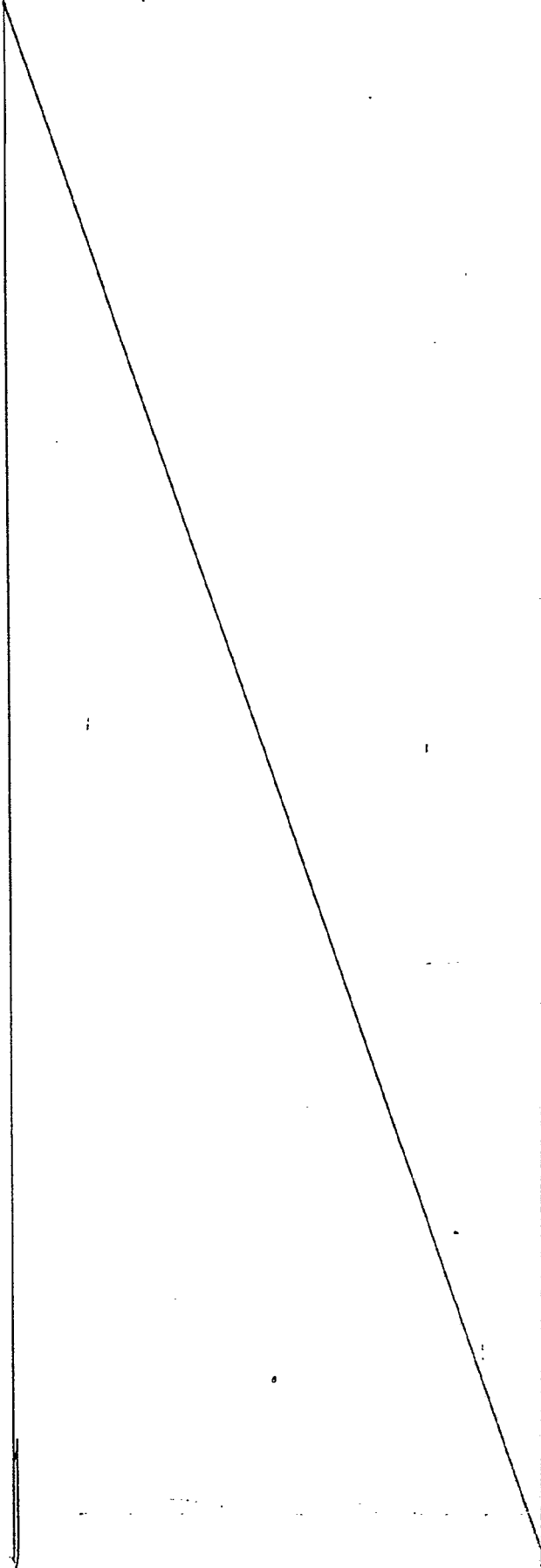
%Cl⁻ hidrolizable total

Olor: Método (a)

Fondos de autoclave

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	2.37	1.26	1.77	.63	.76

+ débil + + - -



1

EJEMPLO 2

Se efectuaron otros dos lotes utilizando el mismo aparato y procedimiento de ejecución descrito en el Ejemplo 1, pero reemplazando el poliisocianato de alimentación, usado allí por una segunda alimentación tomada de un posterior lote de instalación comercial y conteniendo 21,1% de peso de polimetileno polifenil poliisocianato (contenido de diisocianato aproximadamente 50%) en monoclorobenceno. Una parte alícuota de esta alimentación fue evaporada a presión reducida para separar disolventes y la muestra de poliisocianato, así obtenida, poseía el siguiente análisis:

10

Equivalente de isocianato:	131,5
% HCl caliente:	0,16
% Cl hidrolizable:	C, 18
15 % Cl Hidrolizable total:	C, 49
Olor por ambas pruebas (a) y (b):	fuerte

15

En uno de los lotes (lote 7) el autoclave fue hecho funcionar a presión atmosférica y una temperatura baja (113°C) mientras que el segundo lote (lote 8) fue realizado a una presión y temperatura dentro del alcance del procedimiento del presente invento. Se observará de los resultados de los dos lotes resumidos en la tabla II siguientes, que el lote 8, realizado de acuerdo con el procedimiento del invento, produjo una dramática reducción en la acidez y contenido de cloruro hidrolizable de la alimentación y eliminó el olor, que causaban las impurezas contenidas en la misma. En contraste, el lote (lote 7) realizado bajo condiciones de presión y temperatura fuera del alcance del procedimiento del invento, sustancialmente no causó ningún cambio en los niveles de acidez y de

20

25

30

1 cloruro hidrolizable o en el nivel de las impurezas que causaban olor.

- T A B L A - II -

	<u>7</u>	<u>8</u>
5 Lote Número		
Tiempo de permanencia (min.)	13	23
Presión PSIG	0	25
Temp. °C líquido de autoclave	118	196-204
Fondos desprendidos de autoclave:		
Equivalente de isocianato	132.4	136.4
10 % de Monoclorobenceno (MCB) (por destilación)	57.2	24.7
% HCl caliente	0.13	0.031
% Cl hidrolizable	0.14	0.039
% Cl hidrolizable total	0.44	0.26
15 Producto de encima volátil:		
% MCB	98.6	97.6
En base de MCB libre		
% HCl caliente	2.14	1.50
% Cl hidrolizable	2.50	1.63
20 % Cl hidrolizable total	3.64	1.63
Olor: Método (a)		
Fondos de autoclave	+	-

EJEMPLO 3

25 El aparato y el procedimiento, descritos en el ejemplo 1, se modificaron conduciendo la fracción de fondos no - destilados a la parte superior de una columna (6 pies x 2 pulgadas) empaquetado con sillas cerámicas de un diámetro de - 1/8". El fluido en la columna fue mantenido bajo las mismas -

30

**POOR
QUALITY**

1 condiciones de presión y temperatura que el isocianato en el
autoclave. El material de enzima volátil desde el autoclave
fue alimentado a una lumbrera de admisión en el extremo in-
5 ferior de la columna empaquetada y se recuperó el material -
de enzima volátil en la cabeza de la columna. Los siguientes
lotes, expuestos en la tabla III fueron realizados usando el
aparato y procedimiento arriba citados y usando una reten-
ción media de líquido en el autoclave de 730 gr. Los lotes 9
-12 fueron realizados usando un material de alimentación de
10 polimetileno polifenil poliisocianato teniendo las siguien-
tes propiedades:

% NCB:	79,3
equivalente de isocianato:	130,7
% HCl caliente:	0,18
15 % Cl total hidrolizable:	0,55
Clor por ambas pruebas (a) y (b):	fuerte

Los lotes 13-17 fueron realizados utilizando mate-
rial de alimentación de polimetileno polifenil poliisociana-
tos teniendo las siguientes propiedades:

20 % NCB:	81,5
equivalente de isocianato:	131,7
% HCl caliente:	0,17
% Cl total hidrolizable:	0,50
25 Clor por ambas pruebas (a) y (b):	fuerte

Durante cada lote partes alícuotas de material re-
cuperado desde las fracciones de fondos no destiladas, que -
abandonaban el autoclave y abandonaban la columna, fueron -
evaporadas a sequedad y sometidas a análisis. Los resultados

1 se ilustran en la tabla III. Como se observará de los resul-
tados mostrados en la tabla III que se encontró una reducción
muy marcada en acidez y cloruro hidrolizable y en impurezas,
que producían olor, encontrándose esto en el material que
5 abandonaba el autoclave y abandonaba el fondo de la columna
empaquetada y esto se consiguió solamente por un incremento
muy pequeño en equivalente de isocianato (correspondiente a
una pérdida de menos de 2% de grupos de isocianato).

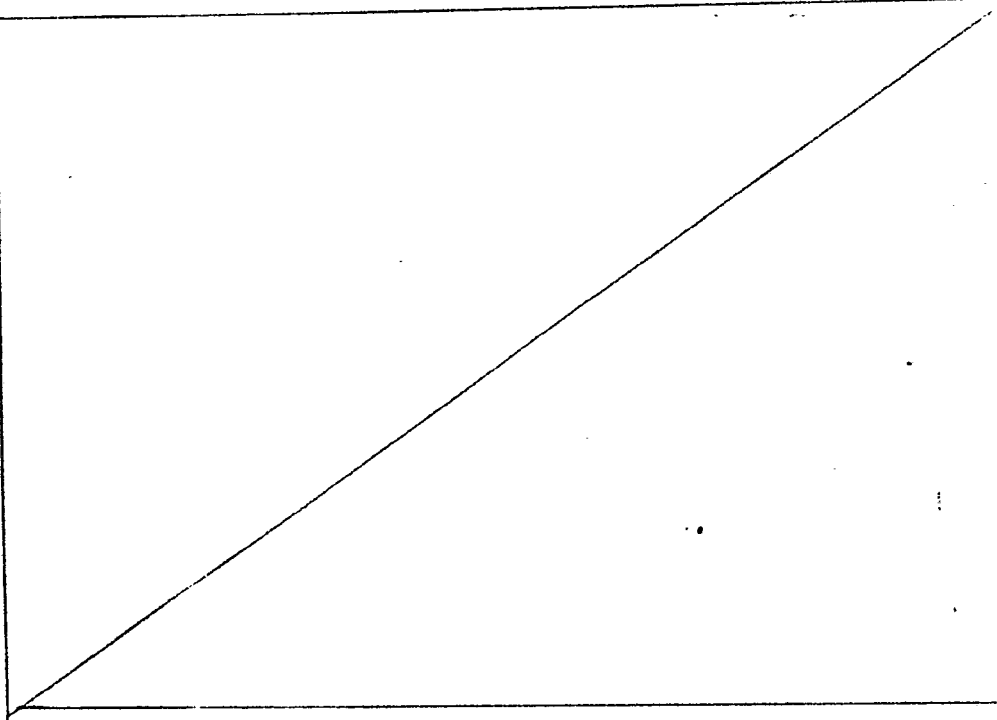
10 OBSERVACIONES de la Tabla III.

El tiempo de permanencia mostrado en la Tabla
arriba citada es el tiempo empleado en el autoclave solamen-
te. El poliisocianato de alimentación fue mantenido bajo las
mismas condiciones de temperatura y presión en la columna em-
15 paquetada a la que se había alimentado el material desde el
autoclave. El tiempo de permanencia en la columna empaquetada
en cada caso fue del 72 por ciento del tiempo de permanencia
en el autoclave.

20

25

30



**POOR
QUALITY**

30 25 20 15 10 5 1

- T A B L A - III -

Lote Número	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Tiempo de permanencia (autoclave) (min.):	--	17.0	12.6	16.5	15.0	14.7	8.8	6.6	19.4
Presión PSIG	25	30	35	25	40	40	25	30	35
Temp. de líquido de autoclave	221	204	213	215	204	219	193	193	210
Fondos desprendidos de autoclave:									
Equivalente de isocianato	--	+	+	+	+	+	+	+	132.7
% HCB (por destilación)	--	35.6	60.0	47.8	52.6	53.7	72.0	78.4	30.4
% HCl caliente	--	.07	.09	.07	.03	.11	.14	.12	.06
% Cl ⁻ hidrolizado total	--	.34	.44	.41	.30	.33	--	--	.33
Columna desprendida Fondos:									
Equivalente de isocianato	133.6	133.5	132.7	132.6	132.5	132.4	132.7	133.6	133.1
% HCB (por destilación)	66.0	59.0	38.0	47.0	74.3	80.0	50.0	54.7	56.8
% HCB (GLC)	.07	.049	.093	.023	.25	.010	0.39	.043	.144
% HCl caliente	.041	.032	.032	.04	.06	.059	0.06	.09	.06
% Cl ⁻ hidrolizado total	.468	--	--	--	--	--	.32	.33	.35
Clor: Ióteo (a)									
Fondos de autoclave	débil	débil	débil	débil	+	débil	+	débil	débil xx
Fondos de columna	--	--	--	--	--	--	--	--	débil xx
x No determinado: muestra insuficiente									
xx Ióteo (b)									

1 nil poliisocianato, caracterizado porque comprende las etapas
de (a) cargar continuamente dicho material de alimentación,
en la forma de una solución de dicho poliisocianato en un di-
solvente orgánico inerte, a un recipiente de presión, en que
5 la presión es mantenida dentro del alcance desde alrededor -
de 20 psia hasta alrededor de 60 psia y la temperatura del -
contenido de dicho recipiente de presión está situada dentro
del alcance desde alrededor de 150° C hasta alrededor de 230°
C; (b) retirar continuamente una proporción menor de dicho ma-
10 terial de alimentación desde dicho recipiente de presión co-
mo material volátil de encima; (c) retirar continuamente ma-
terial de alimentación no destilado, tratado, desde dicho re-
cipiente de presión a un régimen tal, que el tiempo de perma-
nencia medio en dicho recipiente se mantenga dentro del al--
15 cance desde alrededor de 10 minutos hasta alrededor de 50 mi-
nutos; (d) hacer pasar continuamente dicho material retirado,
tratado, de alimentación hacia la parte superior de una co-
lumna empacutada, mantenida a una temperatura desde alrede-
dor de 150° C hasta alrededor de 230° C y una presión de alre-
20 dor de 20 psia hasta alrededor de 60 psia; (e) succionar -
continuamente material de alimentación no destilado, tratado
desde la porción inferior de dicha columna empacutada; (f)
separar continuamente una proporción menor de dicho material
de alimentación, tratado como material volátil de encima des-
25 de dicha columna empacutada.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, carac-
terizado porque el material volátil de encima, separado del
recipiente de presión, es alimentado a la parte inferior de
30 la columna empacutada calentada.

**POOR
QUALITY**

1 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracte-
rizado porque el disolvente orgánico inerte es monoclorobence-
no.

5 8.- Procedimiento para bajar la acidez y el conteni-
do del cloruro hidrolizable de un polimetileno polifenil poli-
socioanato.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva.

10 Consta de veintitres hojas foliadas y escritas a má-
quina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de Mayo de 1975.

CARLOS MOEB
P. P.

Fdo.: Pedro Helzatoron

15

20

25

30