



438221

Int. ... cot/c/cosg

PATENTE DE INVENCION

Ref: SBU 2 - Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para purificar isocianatos orgánicos.

=====

Solicitante: SUMITOMO BAYER URETHANE CO., LTD., entidad japonesa, residente en Amagasaki, Hyogo Pref, JAPON.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de isocianatos orgánicos, caracterizado porque el isocianato orgánico a purificar se mezcla con una sal metálica de mercaptobenzotiazol, con un derivado de ácido ditiocarbámico,



con un fenol alquil-sustituido, con un tio-bis-fenol y/o con un triarilfosfito, la mezcla se calienta a una temperatura de como mínimo 100°C y a continuación se recupera el isocianato orgánico de la mezcla por destilación.

5

10

15

20

25

30

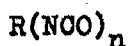
En general es conocido que los isocianatos orgánicos representan sustancias incoloras líquidas o sólidas y altamente reactivas. Los isocianatos orgánicos, especialmente los poliisocianatos, representan valiosos productos de partida para la obtención de resinas de poliuretano. Debido a su alta reactividad muestran los isocianatos orgánicos frecuentemente la desagradable tendencia a colorearse durante su almacenamiento. Un coloreamiento de estos es naturalmente muy indeseable debido al empleo del isocianato para la obtención de resinas de poliuretano. Por esta razón no han faltado intentos para estabilizar los isocianatos orgánicos, especialmente los poliisocianatos, con respecto a su tendencia a colorear. Según los procedimientos de las publicaciones de patente japonesas Sho-42-17887, Sho-42-26767, Sho-43-30211 ó Sho-46-17220 los isocianatos orgánicos se tratan con un compuesto de cobre, aluminio o hierro antes de su obtención pura por destilación. Estos métodos del actual estado de la técnica, si bien permiten disminuir el contenido en cloro hidrolizable en los isocianatos orgánicos, no logra una estabilización de los isocianatos con respecto a su tendencia a colorear durante el almacenamiento. Evidentemente se encuentran en los isocianatos orgánicos impurezas desconocidas que dan origen a este coloreamiento y que no son eliminadas por los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica.

Mediante la presente invención se pone ahora a disposición un procedimiento sencillo que permite la obtención de



isocianatos orgánicos de color estable. Este procedimiento de la presente invención consiste en que el isocianato a purificar se mezcla con los aditivos explicados a continuación en forma de ejemplo, la mezcla se calienta como mínimo a 100 °C y, a continuación, el isocianato así tratado se aísla por destilación en forma pura.

Isocianatos orgánicos adecuados para el procedimiento de la presente invención son especialmente aquellos de fórmula



donde R significa un resto hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono, ó un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono, y n representa un número entero de 1 a 3.

Ejemplos específicos de tales isocianatos orgánicos adecuados para el procedimiento de la presente invención son: 4,4-diisocianatodifenilmetano, hexametilendisocianato, tetrametilendisocianato, fenilisocianato, meta-xililendisocianato, paraxililendisocianato, 4,4'-diisocianato-difeniléter, 1,4-diisocianatobenceno, 1,5-diisocianatonaftalina, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifeniletano, 4,4'-diisocianatodifenilpropano, 4,4',4"-trisisocianatotrifenilmetano. El procedimiento de la presente invención es especialmente adecuado para la purificación de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

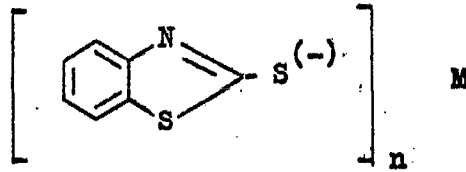
En los aditivos a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata de sales metálicas del mercaptobenzotiazol, derivados del ácido ditiocarbámico, fenoles al-



quil-sustituídos, tiobisfenoles o triarilfosfitos.

Sales metálicas del mercaptobenzotiazol son aque-
llas de fórmula

5



10

donde M significa un catión de una sal metálica del primer grupo del sistema periódico de los elementos, por ejemplo, litio, sodio, potasio, cobre o plata, de un metal del segundo grupo del sistema periódico de los elementos, tales como, por ejemplo, magnesio, calcio o zinc o de un metal del octavo grupo del sistema periódico de los elementos, tales como, por ejemplo, hierro, cobalto o níquel y donde n representa un número entero que corresponde a la valencia del ión de metal.

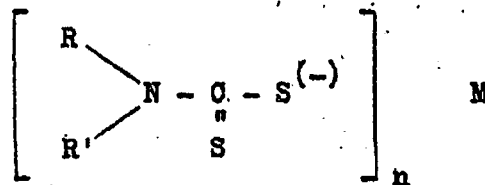
15

Representantes específicos de tales compuestos son los derivados de zinc, cobre, níquel, sodio, potasio o cobalto del mercaptobenzotiazol.

20

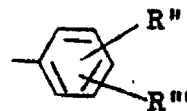
Derivados de un ácido ditiocarbémico, adecuados para el procedimiento de la presente invención, son aquellos de fórmula

25



donde R significa un grupo alquilo con 1 a 10, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono o un grupo arilo de fórmula

30

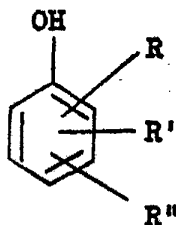




donde R" y R"' significan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, R' significa un grupo alquilo con 1 a 10, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, M significa un catión de metal y n significa un número entero que corresponde a la valencia del ión de metal. Iones de metal preferentes son aquellos de los metales del primer grupo del sistema periódico de los elementos, tales como, por ejemplo, litio, sodio, potasio, cobre o plata, los metales del segundo grupo del sistema periódico de los elementos, tales como, por ejemplo, magnesio, calcio, o zinc, los metales del sexto grupo del sistema periódico de los elementos, tales como por ejemplo cromo o molibdeno ó de los metales del octavo grupo del sistema periódico de los elementos, tales como, por ejemplo, hierro, cobalto o níquel.

Ejemplos específicos de tales compuestos son el dimetilditioicarbamato de zinc, dimetilditioicarbamato de sodio, dietilditioicarbamato de zinc, dibutilditioicarbamato de potasio, dibutilditioicarbamato de sodio, dibutilditioicarbamato de níquel, dibutilditioicarbamato de zinc ó etilfenilditioicarbamato de zinc.

Fenoles alquil-sustituídos, adecuados para el procedimiento de la presente invención, son especialmente los di- y trialquilfenoles de fórmula



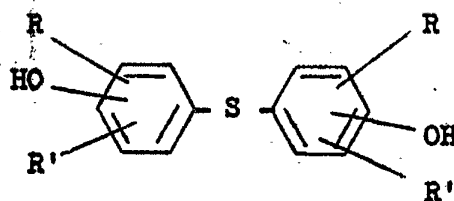
donde como mínimo 2, preferentemente los tres restos R, R' y R'' significan un grupo alquilo con 1 a 20, preferentemente 1



5 4 átomos de carbono y donde, en caso dado, el tercer resto significa hidrógeno. Tienen preferencia los triarilfenoles. Representantes específicos de tales compuestos son 2,4-diisopropil-5-metilfenol, 2,4-dimetil-6-terc.butilfenol, 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol, 2,6-di-n-dodecil-4-metilfenol, 2,4,6-tridecilfenol, 2,6-tridecil-4-terc.butilfenol ó 2,6-di-terc.butilfenol.

Tiobisfenoles adecuados para el procedimiento de la presente invención son especialmente aquellos de fórmula

10



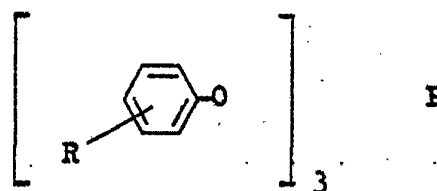
15

donde R y R' significan restos alquilo con 1 a 10, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. Representantes específicos de tales compuestos son 2,2'-tiobis-(4-metil-6-terc.butilfenol), 4,4'-tiobis-(6-terc.butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(6-terc.butil-2-metilfenol).

20

Triarilfosfitos adecuados para el procedimiento de la presente invención son aquellos de fórmula

25



30

donde R significa hidrógeno ó un grupo alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. Representantes específicos de tales compuestos son trifenilfosfito, tri-(o-cresil)-fosfito, tri-(p-cresil)-fosfito, triocetilfenolfosfito,



tridecilsulfonilfosfito, trionilsulfonilfosfito.

5 Compuestos a emplear con especial preferencia en el procedimiento de la presente invención son las sales del zinc y del cobre del mercaptobenzotiazol 2,4-dimetil-6-terc.butilfenol, 2,6-terc.butil-4-metilfenol, 4,4'-tiobis-(6-terc.butil-2-metil-fenol), 4,4'-tiobis-(6-terc.butil-2-metil-fenol), dibutil-ditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de zinc, trifenilsulfonilfosfito y tri(o-cresil)-fosfito.

10 La cantidad del aditivo a emplear en el procedimiento de la presente invención se encuentra entre 0,001 a 5, preferentemente entre 0,005 y 1 % en peso, referido al isocianato orgánico a estabilizar.

15 Si se emplean menos de un 0,001 % en peso del aditivo no es posible una estabilización satisfactoria del color. Por otra parte, el empleo de los aditivos en una cantidad superior al 5 % en peso tiene la desventaja de que se pierde una gran parte del isocianato orgánico a estabilizar.

20 Después de una mezcla íntima del isocianato orgánico a estabilizar con el aditivo se calienta la mezcla a temperaturas de como mínimo 100°C, preferentemente a 150 a 250°C. El tiempo de la duración de este tratamiento térmico no es crítico, se encuentra por lo general entre 0,1 y 10 horas. El tratamiento térmico se puede efectuar también en presencia de disolventes orgánicos inertes, tales como, por ejemplo, hexano, tolueno, clorobenceno, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobenceno, toluenos clorados o xilenos, cloroetilbenceno, benceno o xileno.

25 El isocianato orgánico, así tratado, se recupera finalmente por destilación en forma estabilizada. Esta destilación se puede efectuar en forma conocida a presión normal

30



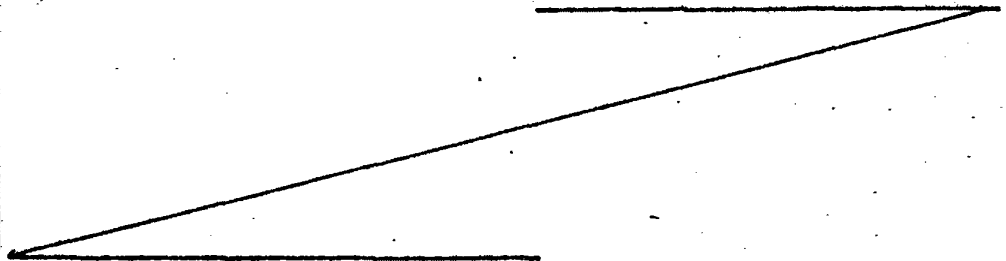
o también en vacío.

5 El mecanismo exacto de la reacción química que se desarrolla durante la estabilización según la presente invención no es conocido. Posiblemente se presente sin embargo una transformación selectiva de las impurezas responsables del coloreamiento a residuos alquitranosos que se quedan en la elaboración destilativa en forma de residuos de destilación. Los isocianatos orgánicos tratados según la presente invención no tienen ninguna tendencia a colorearse durante su almacenamiento a temperatura ambiente.

10 Los ejemplos a continuación sirven para explicar la invención.

Ejemplo 1

15 150 g de un 4,4'-diisocianatodifenilmetano en bruto se introducen en un matraz de reacción dotado de agitador de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno. Después se agregan los aditivos mencionados en la tabla I en las cantidades allí indicadas. La mezcla se calienta bajo nitrógeno en las condiciones indicadas en la tabla I. A continuación se obtiene el diisocianato, estabilizado, por destilación 20 en vacío a 1 - 2 Torr. El diisocianato, así estabilizado, se almacena bajo exclusión de humedad del aire durante 1 semana. A continuación se comprueba la estabilidad del color. Los resultados se indican en la tabla I.





T A B L A I

Ejemplo nº	Aditivo	Cantidad de aditivo en % en peso	Temperatura de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (horas)	Estabilidad de color (APHA) [■]	
1	Mercaptobenzotiazol de zinc	0,1	200	3	10	
2	Mercaptobenzotiazol de cobre	0,05	220	1	10	
3	Dimetilditiocarbamato de zinc	0,1	210	2	20	
4	Dibutilditiocarbamato de níquel	0,2	210	1	20	
5	2,6-di-t-butil-4-metilfenol	0,05	220	2	10	
Ejemplos	6	2,4-dimetil-6-t-butilfenol	0,1	210	3	20
	7	4,4'-tiobis-(6-t-butil-2-metilfenol)	0,05	220	2	10
	8	4,4'-tiobis-(6-t-butil-3-metilfenol)	0,3	200	3	10
	9	Trifenilfosfito	0,2	210	2	20
	10	Tri-(o-cresil)-fosfito	0,1	220	1	20
	11	Mercaptobenzotiazol de zinc +	0,02	210	2	10
		4,4'-tiobis-(6-t-butil-3-metilfenol)	0,03			
	12	Mercaptobenzotiazol de cobre +	0,03	220	1	10
		2,6-di-t-butil-4-metilfenol	0,05			
Ejemplos comparativos	13	-	-	-	400	
	14	-	220	3	400	
	15	2,6-di-t-butil-4-metilfenol	0,5	80	4	400
	16	Tricloruro de hierro	0,1	220	3	400

■ Método APHA (corresponde a ASTM D 1209-62)



Ejemplo 2

Como descrito en el ejemplo 1 se trata 2,4-diisocianatotolueno. Los aditivos y las condiciones del procedimiento se indican en la tabla II. El 2,4-diisocianatotolueno purificado se obtiene puro por destilación. La estabilidad de color del 2,4-diisocianato-tolueno purificado se comprueba a temperatura ambiente bajo exclusión de aire. Los resultados después de 7 días de almacenamiento se representan en la tabla II.

T A B L A II

Ejemplo nº	Aditivo	Cantidad de aditivo en % en peso	Temperatura de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (horas)	Estabilidad de color (APHA)*
Ejemplo 17	Mercaptobenzotiazol de zinc	0,2	150	4	30
Ejemplo 18	2,6-t-Butil-4-metilfenol	0,1	200	1	20
Ejemplo comparativo 19	-	-	-	-	100

Ejemplo 3

Como descrito en el ejemplo 1 y como indicado individualmente en la tabla III se trata hexametilendiisocianato. El hexametilendiisocianato purificado se obtiene puro por destilación. La estabilidad de color del hexametilendiisocianato se determina como arriba descrito después de 7 días de almacenamiento a temperatura ambiente y se indica en



la tabla III.

T A B L A III

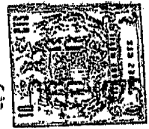
Ejemplo nº	Aditivo	Cantidad de aditivo en % en peso	Temperatura de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (horas)	Estabilidad de color (APHA)*
Ejemplo 20	4,4'-tio-bis-(6-t-butil-3-metilfenol)	0,1	200	2	20
Ejemplo comparativo 21	-	-	-	-	100

De los ejemplos de las tablas I, II y III se desprende claramente que los isocianatos orgánicos se pueden estabilizar en su color excelentemente por el procedimiento de la presente invención.

- 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 indicadas 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 Japon, con fecha 4 de junio de 1.974, bajo el número SHO 49-63592, acogiéndose 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 PURIFICAR ISOCIANATOS ORGANICOS; caracterizándose por lo siguiente:

Rg



5

1º.- Procedimiento para purificar isocianatos orgánicos, caracterizado porque el isocianato orgánico a purificar se mezcla con una sal metálica de mercaptobenzotiazol, con un derivado de ácido ditiocarbámico, con un fenol alquil-sustituido, con un tio-bis-fenol y/o con un triarilfosfito, la mezcla se calienta a una temperatura de como mínimo 100°C y a continuación se recupera el isocianato orgánico de la mezcla por destilación.

10

2º.- Procedimiento para purificar isocianatos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid 20 OCT. 1975

SUMITOMO BAYER URETHANE CO., LTD.

LA COMISIÓN DE PATENTES
de la Oficina de Patentes y Marcas