



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 488412	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION - 0 FEB. 1900	

- 0 FEB. 1900

PATENTE DE INVENCION

Concedido al Registro de acuerdo con las leyes que figuran en la presente de invención y según el contenido de la Memoria adjunta.

CADUCADO

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO P 29 04 929.4	9 de Febrero de 1979	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 125/06	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE SELENIO, COMPUESTOS DE SELENIO, AZUFRE Y/O COMPUESTOS DE AZUFRE DE URETANOS QUE CONTENGAN ESTOS ELEMENTOS O COMPUESTOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Hans-Joachim Scholl.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la separación de selenio, compuestos de selenio, azufre y/o compuestos de azufre de uréтанos que contengan estos elementos o compuestos, tal y como se obtienen, por ejemplo, en la síntesis de uretano a partir de compuestos nitroorgánicos, monóxido de carbono y compuestos hidróxilo orgánicos empleando los mencionados elementos ó bien compuestos como catalizador ó bien co-catalizador.

El selenio y/o los compuestos de selenio inorgánicos, ó bien orgánicos, representan valiosos catalizadores ó bien co-catalizadores para la obtención de ureтанos, por ejemplo, de compuestos nitroorgánicos, monóxido de carbono y compuestos hidróxilo orgánicos (veanse, por ejemplo, patentes US-PS 3 895 054, US-PS 3 956 360, GB-PS 1 485 108, GB-PS 1 486 399 o las solicitudes de patentes alemanas P 28 08 980.7, P 28 08 990.9 ó bien 28 38 754.4).

Los ureтанos que se obtienen en estas síntesis contienen frecuentemente aún huellas de selenio que se puede presentar en forma de selenio elemental o en forma de compuestos de selenio inorgánicos u orgánicos. En especial conduce la combinación del selenio con compuestos orgánicos en los procedimientos mencionados como ejemplo, muy frecuentemente, a la formación de compuestos de organoselenio y otros compuestos de selenio solubles que se mantienen en solución junto con el uretano formado en la reacción y que, al retirar los compuestos hidróxilo orgánicos, empleados en la mayoría de los casos como disolvente, impurifican el uretano.

Debido a la toxicidad y los costes del selenio es necesario separar el selenio lo más ampliamente posible de los ureтанos formados y aislar el selenio separado en una forma que

sea adecuada para volverle a emplear como catalizador.

5 Por lo tanto no han faltado ensayos para poner a
disposición procedimientos para la purificación de uretanos
conteniendo selenio (veanse, por ejemplo patentes US- 4 038
375, 4 038 376, 4 038 377, 4 041 139, 4 055 629 y 4 055 630),
en los cuales la purificación se realiza mediante extracción
líquido-líquido o por óxidos de metal y sales de metal, tal
como, por ejemplo, compuestos de mercurio. También empleando
10 formas de procedimiento costosas y asimismo al emplear si-
multaneamente sustancias toxicológicamente críticas por regla
general solo se logra según estos procedimientos una elimina-
ción insuficiente del selenio. Un cierto progreso se ha rea-
lizado mediante el procedimiento de la patente US 4 130 633
donde para eliminar el selenio o bien los compuestos de sele-
15 nio se emplean soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno y,
por lo tanto, se suprime el empleo de sustancias toxicológi-
camente críticas, tales como por ejemplo los compuestos de mer-
curio. Sin embargo, también el procedimiento según la patente
US 4 130 633 tiene graves inconvenientes ya que los uretanos
20 que aquí se obtienen, debido a su contenido residual de sele-
nio aún demasiado alto, resultan inadecuados para su ulterior
empleo en escala industrial y porque también la separación
adicional del peróxido de hidrógeno que queda en la solución
de uretano representa una ulterior etapa de procedimiento no
25 libre de dificultades.

Era por lo tanto el cometido de la presente inven-
ción poner a disposición un procedimiento mejorado para la
purificación de uretanos que contengan selenio, donde en for-
ma sencilla se pueda reducir drásticamente la proporción de
30 selenio en el uretano, y en el cual se evite la formación de

uretanos o soluciones de uretano conteniendo peróxido de hidrógeno.

Este cometido se pudo solucionar sorprendentemente mediante el procedimiento de la presente invención, descrito a continuación con más detalle, en el cual se suprimen los defectos de procedimiento descritos de los procedimientos según el actual estado de la técnica.

Sorprendentemente se ha descubierto también que las medidas de la presente invención descritas a continuación son asimismo excelentemente adecuadas para eliminar de los uretanos el azufre o los compuestos de azufre.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la separación de selenio, compuestos de selenio, azufre y/o compuestos de azufre, de los uretanos que contengan estos elementos y/o compuestos, que se caracteriza porque los uretanos conteniendo selenio, compuesto de selenio, azufre y/o compuesto de azufre, presentes a 20 hasta 110°C como líquido, fusión o solución en un disolvente inerte, no miscible con agua, se mezclan dentro del margen de temperaturas mencionado íntimamente con 0,1 hasta 100 % en peso referido al uretano, de una solución acuosa de permanganato, a continuación se separan los componentes acuosos y sólidos de la fase acuosa y los uretanos se aíslan de la fase orgánica.

Los uretanos a emplear según la presente invención - bajo estos se han de entender dentro del marco de la presente invención especialmente los compuestos conteniendo uno o dos grupos uretano - pueden provenir, por ejemplo, de una reacción catalizada con selenio o azufre de un compuesto nitroorgánico, preferentemente aromático, con monóxido de carbono o un compuesto hidróxilo orgánico tal como, por ejemplo,

etanol o metanol. La clase de la elaboración de los productos de uretano en bruto en la realización del procedimiento de la presente invención depende de las propiedades físicas del uretano correspondiente. Así se pueden emplear uretanos líquidos a temperatura ambiente o uretanos que funden sin descomponerse por calentamiento a una temperatura hasta 110°C , tales como, por ejemplo, O-metil-N-fenil-uretano u O-etil-N-fenil-uretano, en sustancia, es decir, como líquido o fusión en el procedimiento según la presente invención, mientras que al emplear uretanos que funden por encima de 110°C , tales como, por ejemplo, 2,4-bis(etoxycarbonilamino)-tolueno ó 2,4-bis(metoxycarbonilamino)-tolueno estos se emplearon disueltos en disolventes inertes, tales como, por ejemplo, tolueno, los xilenos isoméricos o clorobenceno. Además, los uretanos no destilables sin descomposición, tales como por ejemplo el 2,4-bis-(etoxycarbonilamino)-tolueno y 2,4-bis-(metoxycarbonilamino)-tolueno, ya mencionados, se separaron después de la eliminación de los componentes insolubles por cristalización de la solución en bruto alcohólica. El uretano coloidal que queda, que contiene el selenio y/o los compuestos de selenio solubles ó bien el azufre y/o los compuestos de azufre se disuelve a continuación, preferentemente en un disolvente de la clase anteriormente mencionada, la solución se libera de los componentes, en caso dado precipitados, tales como por ejemplo las bases o sales empleadas simultáneamente en la síntesis u otros componentes insolubles, mediante filtración y se alimenta al procedimiento de la presente invención. De esto se desprende que también los uretanos que funden sin descomponerse por debajo de 110°C , pero que no se pueden destilar sin que se descompongan, pueden ser tratados según la presente invención em-

pleándose un disolvente.

Los uretanos destilables sin que se descompongan y líquidos a temperatura ambiente o bien fundibles sin que se descompongan por calentamiento hasta un máximo de 110°C se pueden someter, antes de su obtención pura por vía destilativa, como líquido ó bien fusión, ó bien empleando simultáneamente un disolvente, de la clase mencionada como ejemplo, al tratamiento según la presente invención.

Al emplear los disolventes mencionados como ejemplo se emplearán por lo general en la realización del procedimiento de la presente invención soluciones al 5 hasta 50 % en peso de los uretanos.

En el procedimiento de la presente invención se emplean soluciones acuosas de permanganato arbitrarias; preferentemente se trata de soluciones acuosas de permanganato potásico, especialmente en una concentración de 1 hasta 10 % en peso. Estas soluciones acuosas de permanganato se emplean para la separación del selenio en una cantidad de un 0,1 hasta 100 % en peso, preferentemente un 1 hasta 25 % en peso, y para la separación de azufre en una cantidad de un 1 hasta 100, preferentemente un 10 - 60 % en peso, referido al poliuretano a purificar.

Por lo general contienen los uretanos a tratar según la presente invención un 0,01 hasta 2 % en peso de selenio libre y/o selenio ligado en forma de compuestos de selenio de constitución ampliamente desconocida, ó bien 0,1 hasta 20 % en peso de azufre libre y/o de azufre en forma de compuestos de azufre de constitución ampliamente desconocida.

La cantidad de permanganato se deberá dimensionar preferentemente de manera que por cada mol de los elementos ó

bien compuestos mencionados esten disponibles 1 hasta 10 moles de permanganato.

5 La realización del procedimiento de la presente invención se realiza dentro del margen de temperaturas entre 20 y 110°C, preferentemente entre 50 y 100°C, mediante mezcla íntima del uretano a purificar, ó bien de su solución, con una solución acuosa de permanganato durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto hasta 2 horas, preferentemente de 5 hasta 60 minutos. La mezcla se efectúa ventajosamente empleando grupos mezcladores adecuados que garantizan una mezcla íntima de las fases inorgánicas y orgánicas en sí incompatibles. Para acelerar el proceso de purificación se pueden emplear adicionalmente al mismo tiempo agentes auxiliares adecuados con una gran superficie activa, tales como, por ejemplo, carbón activo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, zeolita o materiales similares.

10 A continuación de la mezcla del uretano ó bien de la solución de uretano con la solución acuosa de permanganato se presentan por lo general tres fases. La fase acuosa obtenida y la fase sólida, que contiene el selenio extraído del uretano ó bien el azufre extraído del uretano se pueden elaborar, por ejemplo, según los procedimientos tradicionales para la recuperación del selenio. La fase orgánica, es decir, el uretano ampliamente libre de azufre ó bien de selenio, ó bien su solución en uno de los disolventes mencionados, se puede seguir elaborando por cristalización ó bien destilación.

25 Los ejemplos a continuación sirven para la ulterior explicación del procedimiento de la presente invención sin por ello limitarle. Los grados de pureza de los uretanos ó bien de las soluciones de uretano, indicados en los ejemplos, se

30

calcularon, en cada caso, de los resultados de la cromatografía de gas y la cromatografía de líquido. Las cantidades de selenio se determinaron según el método de la espectroscopia de absorción atómica. Las cantidades de azufre se determinaron según el método de Grote-Krekeler.

Ejemplo 1

De una solución conteniendo selenio de 2,4-bis-(etoxicarbonilamino)-tolueno en etanol se obtuvo por cristalización el uretano en bruto que se disolvió en O-xileno caliente a una solución al 10 %. A continuación se agitaron 1000 g de esta solución de xileno con 300 cc de una lejía sódica al 2 % en peso y se lavó neutro con agua. Después de separar la fase acuosa se obtuvo el uretano conteniendo selenio por cristalización de la fase orgánica.

Punto de fusión: 128-130°C, contenido de selenio: 0,031 % en peso.

10 g del uretano así tratado previamente se disolvieron en 60 g de O-xileno. La solución se calentó a 80°C y se mezcló con 2 g de una solución acuosa de permanganato potásico al 2 %. La mezcla se agitó intensamente durante 30 minutos a 80°C, a continuación se separó la fase orgánica caliente de los componentes sólidos y acuosos, por separación por destilación de una parte del xileno se concentró a la mitad de su volumen original y el 2,4-bis-(etoxicarbonilamino)-tolueno purificado se obtuvo por cristalización de la solución concentrada en un rendimiento prácticamente cuantitativo.

Punto de fusión: 131-132°C, contenido en selenio: 0,0045 %

en peso.

Ejemplo comparativo al ejemplo 1

Trabajando en igual forma como en el ejemplo 1, pero
utilizando 2 g de una solución acuosa al 2 % en peso de peróxido
de hidrógeno en lugar de solución de permanganato se obtiene
5 el 2,4-bis-(etoxicarbonilamino)-tolueno con un punto de
fusión de 130-131°C y un contenido en selenio de un 0,011 %
en peso.

Ejemplo 2

Una solución conteniendo selenio de O-etil-N-fenil-
uretano en etanol, impurificada con ligeras proporciones de
anilina, base inorgánica y compuestos de metal solubles, se
libera bajo presión reducida de las partes de bajo punto de
ebullición. El residuo se disuelve en tolueno caliente a una
solución al 30 % en peso. 300 g de solución toluénica se agita
15 con 100 cc de una lejía sódica al 2 % en peso y se lava neutro
con agua. Después de separar la fase acuosa se separa el to-
lueno por destilación y el uretano se destila a una temperatura
de 90-94°C y una presión de 0,2 mbar. El uretano se obtiene en
una pureza del 98 % en peso. El contenido en selenio se encuen-
tra en un 0,03 % en peso.

30 g del uretano así tratado previamente se funde y
a 70°C se mezcla con 5 g de una solución al 4 % en peso de per-
manganato potásico. Después de agitar intensamente durante 15
25 minutos a 70°C se separa la fase orgánica caliente de los com-
ponentes sólidos y acuosos, y se destila. Se obtiene en ren-
dimiento practicamente cuantitativo el O-etil-N-fenil-uretano
en una pureza de aproximadamente un 99 % en peso y un conte-

nido en selenio de un 0,004 % en peso.

Ejemplo comparativo al ejemplo 2

Trabajando en igual forma como en el ejemplo 1, con 5 g de una solución acuosa al 4 % en peso de peróxido de hidrógeno en lugar de solución de permanganato potásico se obtiene, después de separar los componentes acuosos, un poliuretano en bruto con muestra peróxido positiva (teñido de marrón-amarillo de una solución de yoduro potásico en ácido acético). Como medida de precaución no se realizó una redestilación. Los uretanos tratados en forma correspondiente con solución de permanganato potásico mostrarán una muestra de peróxido negativa.

Ejemplo 3

Según el ejemplo 2 se obtiene un O-etil-N-fenil-uretano con las siguientes características:

Pureza: 94,2 % en peso

Contenido en selenio: 0,083 % en peso

Una muestra de 20 g se fundió y a 80°C se mezcló con 3 g de una solución al 4 % en peso de permanganato potásico. Se agitó durante 30 minutos a 80°C y se elaboró según el ejemplo 2. En rendimiento prácticamente cuantitativo se obtuvo un O-etil-N-fenil-uretano con las siguientes características:

Pureza : 97,5 % en peso

Contenido en selenio: 0,006 % en peso.

Ejemplo 4

Una solución conteniendo selenio de O-metil-N-fenil-
uretano en metanol se elaboró según el ejemplo 2. Se obtuvo
un metil-n-fenil-uretano con las siguientes características:

5 P.eb._{0,2}: 78-81°C, pureza 98 % en peso.
Contenido en selenio: 0,043 % en peso.

Una muestra de 20 g se fundió y a 80°C se mezcló
con 1 g de zeolita y 3 g de solución al 5 % en peso de per-
manganato potásico. Se agitó durante 45 minutos a 80°C y se
10 elaboró según el ejemplo 2. Prácticamente sin pérdida alguna
se obtuvo un O-metil-N-fenil-uretano con las siguientes caracte-
rísticas:

Pureza: 99 % en peso
Contenido en selenio: 0,005 % en peso.

15 Ejemplo 5

Una solución contiendo selenio de O-metil-N-fenil-
uretano en metanol, impurificada con reducidas porciones de
anilina, base inorgánica y compuestos de metal disueltos,
se liberó bajo presión reducida de las partes de bajo punto
20 de ebullición. 70 g de residuo se recogieron en 150 g de to-
lueno caliente, se separó por filtración de los precipitados
y, después de separar el tolueno, se obtuvieron 65,5 g de
metil-N-fenil-uretano en bruto con las siguientes caracte-
rísticas:

25 Pureza: 91 %
Contenido en selenio: 0,375 % en peso.

5 Una muestra de 40 g se mezcló a 80°C con 3 g de zeolita y 7 g de una solución al 6 % en peso de permanganato potásico. Se agitó durante 40 minutos a 80°C y después de elaborar según el ejemplo 2 se obtuvo en rendimiento prácticamente cuantitativo el O-metil-N-fenil-uretano de las siguientes características:

P_{reb-0,2}: 78-80°C, pureza 97 % en peso

Contenido en se: 0,0085 % en peso.

Ejemplo 6

10 De una solución conteniendo selenio de 2,4-bis-(metoxycarbonilamino)-tolueno en metanol se aisló por cristalización el 2,4-bis-(metoxycarbonilamino)-tolueno

P.F.: 167-169°C

Pureza: 95 % en peso

15 Contenido en selenio: 0,015 % en peso.

20 20 g del uretano así tratado previamente se disolvieron en 380 g de clorobenceno y a 100°C se mezcló con 3 g de una solución acuosa al 6 % en peso de permanganato potásico. Se agitó durante 25 minutos a 100°C y se obtuvo, después de elaborarse según el ejemplo 1, en rendimiento prácticamente cuantitativo el 2,4-bis-(metoxycarbonilamino)-tolueno del P.F. 169-170°C, pureza: 96 % en peso; contenido en selenio: 0,0017% en peso.

Ejemplo 7

25 Una solución conteniendo azufre de O-etil-N-fenil-

uretano en etanol, impurificada con reducidas partes de anilina, base inorgánica y compuestos de metal solubles, se elaboró según el ejemplo 2. Se obtuvo el O-etil-N-fenil-uretano con las siguientes características:

5 P.eb._{0,2}: 89-94°C, pureza: 97 % en peso
Contenido en azufre: 0,37 % en peso.

10 Una muestra de 30 g se fundió y se mezcló a 90°C con 10 g de solución al 3 % en peso de permanganato potásico. Se agitó durante 30 minutos a 90°C, la fase orgánica caliente se separó de los componentes sólidos y acuosos y se destiló. Se obtuvo en rendimiento prácticamente cuantitativo el O-etil-N-fenil-uretano con una pureza del 98 % en peso y un contenido en azufre de un 0,04 % en peso.

Ejemplo 8

15 Una solución conteniendo azufre de O-metil-N-fenil-uretano en metanol se elaboró según el ejemplo 5. Se obtuvo un O-metil-N-fenil-uretano en bruto con una pureza del 92 % en peso y un contenido en azufre de un 1,23 % en peso.

20 Una muestra de 40 g se mezcló a 70°C con 5 g de zeolita y 20 g de una solución al 6 % de permanganato potásico. Después de agitar intensamente durante 45 minutos a 70°C se separó la fase orgánica caliente de los componentes sólidos y acuosos y se destiló. Se obtuvo en rendimiento prácticamente cuantitativo el O-metil-N-fenil-uretano con una pureza del
25 96 % en peso y un contenido en azufre de un 0,035 % en peso.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse

constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la separación de selenio, compuestos de selenio, azufre y/o compuestos de azufre de uretanos que contengan estos elementos ó compuestos, caracteri-
zados porque uretanos conteniendo selenio, compuestos de sele-
nio, azufre y/o compuestos de azufre, presentes a 20 hasta
110°C como líquidos, fusiones ó soluciones en un disolvente
inerte, no miscible con agua, se mezclan dentro del margen de
10 temperaturas indicado intimamente con 0,1 hasta 100 % en peso,
referido al uretano, de una solución acuosa de permanganato,
a continuación se separan de la fase orgánica los componen-
tes acuosos y sólidos y los uretanos se aíslan de la fase or-
gánica.

15 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque como solución de permanganato se emplea una solu-
ción acuosa al 1 hasta 10 % en peso de permanganato potásico.

20 3.-Procedimiento para la separación de selenio, com-
puestos de selenio, azufre y/o compuestos de azufre de ureta-
nos que contengan estos elementos ó compuestos, tal y como
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por
una sola cara.

Madrid, 0 FEB. 1900

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y PUMBO
D. P. FERRAZ/J. SUAREZ DIAZ