



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 846**

51 Int. Cl.:
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02014039 .8**
86 Fecha de presentación : **28.06.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1275640**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isocianatos (ciclo)alifáticos.**

30 Prioridad: **11.07.2001 DE 101 33 728**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Leimkühler, Hans-Joachim;**
Stutz, Herbert y
Schmidt, Helmut

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 296 846 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 296 846 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de isocianatos (ciclo)alifáticos.

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de diisocianatos y triisocianatos (ciclo)alifáticos mediante fosgenación de diaminas y triaminas (ciclo)alifáticas en fase gaseosa.

Se conoce ya que es posible la fosgenación de diaminas en fase gaseosa. En el documento GB-A 1165831 se describe la fosgenación de diaminas (ciclo)alifáticas en un reactor tubular equipado con un agitador mecánico. El reactor es semejante a un evaporador de película delgada, en el que el agitador mezcla los gases y simultáneamente barre las paredes calentadas del reactor tubular, para impedir así una síntesis de material polímero en la pared del tubo. Sin embargo, el uso de un agitador de movimiento rápido para el manejo de fosgeno caliente a aproximadamente 300°C requiere un coste elevado en cuanto a técnica de seguridad, para hermetizar el reactor y alojar el agitador en este medio altamente corrosivo.

15 En los documentos EP-A 0289840 y EP-A 0749958 se menciona un recinto de reacción cilíndrico sin partes móviles para la fosgenación de diaminas (ciclo)alifáticas, en el que los reactantes se hacen reaccionar entre sí manteniendo un flujo turbulento. A causa del régimen de flujo se producen procesos de remezclado, a consecuencia de los cuales los productos reaccionan con la diamina del reactante con la formación de depósitos sólidos. Debido a ello se produce el ensuciamiento del reactor y obturaciones en la vía de gas.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que es posible preparar isocianatos (ciclo)alifáticos mediante fosgenación en fase gaseosa de las aminas en las que éstos se basan, con la eliminación de las desventajas mencionadas del estado de la técnica, cuando se acelera el flujo de al menos una de las corrientes de reactantes en la zona de mezclado de dichos reactantes.

25 El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de diisocianatos y triisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula general (I)



en la que

35 R representa un resto de hidrocarburo (ciclo)alifático con hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos amino haya al menos dos átomos de carbono, y

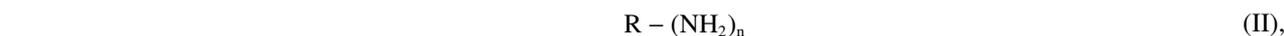
n representa la cifra 2 ó 3,

40 mediante la fosgenación de las correspondientes diaminas o triaminas de la fórmula general (II),



45 en la que R y n poseen el significado mencionado para la fórmula (I), en fase gaseosa, caracterizado porque las diaminas y triaminas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, y fosgeno se calientan por separado a temperaturas de 200°C a 600°C, al menos una de las corrientes de reactantes se acelera en la zona de mezclado de los reactantes y ambos reactantes se hacen reaccionar continuamente en un recinto de reacción sin partes móviles.

50 Los materiales de partida para el procedimiento según la invención son diaminas y triaminas (ciclo)alifáticas de la fórmula general (II)



en la que

60 R representa un resto de hidrocarburo (ciclo)alifático con hasta 15, preferentemente de 4 a 13 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos amino haya al menos dos átomos de carbono, y

n representa la cifra 2 ó 3.

65 Algunos ejemplos típicos de diaminas (ciclo)alifáticas adecuadas son 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,4-diaminociclohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA), 4,4'-diaminodieciclohexilmetano o 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-(2,2). Un ejemplo de una triamina (ciclo)alifática adecuada es 1,8-diamino-4-(aminometil)octano, triaminononano. Las aminas de partida preferidas son 1,6-diaminohexano, IPDA y 4,4'-diaminodieciclohexilmetano.

ES 2 296 846 T3

Según la invención se preparan diisocianatos (ciclo)alifáticos o triisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula (I),



5 en la que

R representa un resto de hidrocarburo (ciclo)alifático con hasta 15, preferentemente de 4 a 13 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos amino haya al menos dos átomos de carbono y

10 n representa la cifra 2 ó 3.

Preferentemente, en el procedimiento según la invención se preparan 1,6-diisocianatohexano o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano (IPDI). El triisocianato preferido es 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, triisocianatononano.

15 Antes de la realización del procedimiento según la invención, las aminas de partida se evaporan y se calientan a temperaturas de 200°C a 600°C, preferentemente de 250°C a 500°C y se introducen en el reactor, dado el caso diluidas con un gas inerte (por ejemplo N₂, gases nobles como Ar) y/o con los vapores de un disolvente inerte como diclorobenceno.

El fosgeno usado en la fosgenación se calienta antes de la realización del procedimiento según la invención a una temperatura dentro del intervalo de 200°C a 600°C, preferentemente de 250°C a 500°C.

25 Para la estabilización del flujo, las dos corrientes de reactantes pueden dirigirse, antes del mezclado en el reactor, a través de elementos que generan un movimiento rotatorio.

30 Para la realización del procedimiento según la invención, las corrientes precalentadas y, dado el caso, dotadas de movimiento rotatorio, de amina y/o mezcla de amina y gas inerte, por una parte, y fosgeno, por otra parte, se introducen continuamente en un recinto de reacción sin partes móviles. Antes del mezclado de las dos corrientes se acelera al menos una de las corrientes. Preferentemente ésta es la corriente de fosgeno. En ello, el máximo de velocidad se alcanza en la zona desde un diámetro de flujo libre por delante, hasta un diámetro de flujo libre por detrás del punto de mezclado. Preferentemente el máximo de velocidad se alcanza en el punto de mezclado.

35 Por ejemplo, una forma de realización adecuada del procedimiento según la invención es un tubo mezclador con simetría de rotación, que dispone de un área de sección reducida en la zona de reunión de los reactantes que vuelve a ampliarse en la parte de reacción. Esta configuración aumenta la velocidad del gas. En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, esta reducción del área de sección con ampliación posterior sigue la forma de una tobera de Venturi.

40 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el recinto de reacción presenta en la dirección del flujo, antes del mezclado de los dos reactantes, una calefacción exterior, mediante la cual se calientan los reactantes y, por el aumento de volumen que esto supone para una sección de flujo constante, se aceleran a una velocidad superior.

45 Una combinación del estrechamiento de la sección y la calefacción exterior conduce asimismo al efecto favorable de la invención.

50 En general, los reactores se componen de acero, vidrio, acero aleado o esmaltado y presentan una longitud suficiente para permitir la reacción completa de la amina con el fosgeno en las condiciones del procedimiento. En general, las corrientes de gas se introducen en el recinto de reacción por uno de sus extremos, en lo que esta introducción puede tener lugar, por ejemplo, a través de toberas incorporadas en un extremo del reactor o a través de una combinación de tobera y una abertura circular entre la tobera y la pared. Igualmente la zona de mezclado se mantiene a una temperatura dentro del intervalo de 200°C a 600°C, preferentemente de 250°C a 500°C, en lo que dicha temperatura, dado el caso, se mantiene por calentamiento del reactor.

55 En general, durante la realización del procedimiento según la invención, la presión en las conducciones de entrada al recinto de reacción se halla entre 200 hPa y 3.000 hPa y en la salida del recinto de reacción, entre 150 hPa y 2.000 hPa, en lo que, mediante el mantenimiento de una diferencia de presiones adecuada, se alcanza una velocidad de flujo dentro del recinto de reacción de al menos 3 m/s, preferentemente al menos 6 m/s y con preferencia especial de 10 m/s a 120 m/s. En general, en estas condiciones, dentro del recinto de reacción predomina un flujo turbulento.

60 Es una ventaja del procedimiento según la invención que, para una calidad del producto similar o mejor, se alcance un mayor rendimiento espacio-tiempo del reactor al poder aumentar en el 40-60%, según el isocianato que ha de prepararse, el período de servicio del reactor, es decir, el período de producción en relación con el período inactivo, necesario para la limpieza del reactor.

ES 2 296 846 T3

Ejemplos

El procedimiento según la invención se explica con más detalle mediante el ejemplo siguiente.

5 Ejemplo 1

En un tubo mezclador con una etapa postconectada de condensación de diisocianato y una torre de adsorción de fosgeno rellena con carbón activado que sigue a la anterior, fluyen continuamente a través de una tobera con un diámetro exterior de 1,7 mm que sobresale hacia dentro del tubo mezclador 5,91 mol/h de fosgeno, calentados a una temperatura de 400°C a una presión de 1.100 hPa en un intercambiador de calor preconectado. Simultáneamente, a través de la grieta anular entre la tobera y el tubo mezclador se introduce en dicho tubo mezclador una mezcla calentada a 400°C de 1,26 mol de hexametildiamina gaseosa y 1,25 mol de nitrógeno cada hora. El diámetro del tubo mezclador varía a lo largo del eje longitudinal, de modo que se reduce antes de la tobera y hasta 1,5 mm después de la tobera con un ángulo de 10° hasta 2,5 mm y a continuación se mantiene constante a lo largo de los siguientes 17,5 mm (véase el esquema del reactor). De este modo, la corriente de amina que fluye externamente se encuentra en un estado de flujo acelerado. Mediante la aplicación de vacío en la salida de la torre de adsorción de fosgeno se mantiene una presión en el tubo mezclador de aproximadamente 350 hPa. La mezcla de reacción caliente que abandona el recinto de reacción se dirige en una etapa de condensación a través de diclorobenceno, el cual se mantiene a una temperatura de 150-160°C. Con esto tiene lugar una condensación selectiva del diisocianatohexano formado. La mezcla de gases que pasa por la etapa de lavado, compuesta esencialmente de nitrógeno, cloruro de hidrógeno y exceso de fosgeno, se libera finalmente del fosgeno en la torre de adsorción. El diisocianato se obtiene en forma pura a partir del disolvente de lavado por destilación. El rendimiento de 1,6-diisocianatohexano es del 98,0% del teórico.

25

30

35

40

45

50

55

60

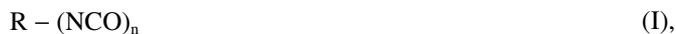
65

ES 2 296 846 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de diisocianatos y triisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula general (I)

5



en la que

10

R representa un resto de hidrocarburo (ciclo)alifático con hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos amino haya al menos dos átomos de carbono, y

n representa la cifra 2 ó 3,

15

mediante la fosgenación de las correspondientes diaminas o triaminas de la fórmula general (II),



20

en la que R y n poseen los significados mencionados para la fórmula (I), en fase gaseosa, **caracterizado** porque las aminas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, y fosgeno se calientan por separado a temperaturas de 200°C a 600°C, al menos una de las corrientes de reactantes se acelera en la zona de mezclado de los reactantes y ambos reactantes se hacen reaccionar continuamente en un recinto de reacción sin partes móviles.

25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usa un reactor que dispone de un área de sección reducida en la zona de mezclado de los reactantes que vuelve a ampliarse en la parte de reacción.

30

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las sustancias de partida se introducen en el reactor diluidas con un gas inerte y/o con los vapores de un disolvente inerte.

35

40

45

50

55

60

65