



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 921**

51 Int. Cl.:
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)
C07B 43/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05013631 .6**
86 Fecha de presentación : **24.06.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1616857**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.01.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliisocianatos mediante fosgenación adiabática de aminas primaras.**

30 Prioridad: **07.07.2004 DE 10 2004 032 871**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

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

72 Inventor/es: **Koch, Daniel;**
Miller, Spotswood;
Serra, Ricardo;
Wastian, Dietmar;
Kirsch, Jürgen y
Wegener, Gerhard

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 299 921 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de poliisocianatos mediante fosgenación adiabática de aminas primarias.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos mediante la reacción de las correspondientes aminas primarias con fosgeno en una reacción conducida adiabáticamente.

La preparación industrial de poliisocianatos mediante reacción de aminas con fosgeno en disolventes es conocida y se describe detalladamente en la bibliografía.

10 El documento DE-A-3.403.204 describe un procedimiento continuo para la preparación de poliisocianatos orgánicos, caracterizado porque una reacción conducida a una presión de 500 kPa-10.000 kPa parcialmente con recirculación se ajusta a temperaturas elevadas de 100 a 220°C.

15 El documento DE-A-1.768.439 describe un procedimiento para la preparación continua de isocianatos orgánicos, caracterizado porque en primer lugar se precalientan la amina y el fosgeno y después se combinan los componentes precalentados en la zona de reacción a alta presión y se llevan a reacción en condiciones isotérmicas, es decir, con intercambio de calor con el entorno.

20 El documento DE-A-1.022.968 describe un procedimiento para la preparación continua de poliisocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una cascada de tubos de reacción termostatzables de distinto tamaño.

25 El documento DE-A-1.0260.094 da a conocer un procedimiento para la preparación de diisocianatos (ciclo)alifáticos mediante la reacción de diaminas (ciclo)alifáticas primarias con fosgeno, caracterizado porque (a) se mezcla la amina en un disolvente inerte con fosgeno, (b) se hace reaccionar la mezcla así obtenida en un reactor calentado retromezclado a temperaturas de 90-250°C y presiones de 110-8.000 kPa y a continuación (c) se hace reaccionar posteriormente la descarga de la etapa b) en un reactor de tubo a temperaturas de 90-250°C y presiones de 110-8.000 kPa. La presión de trabajo en la etapa c) se encuentra preferiblemente al menos 10 kPa por debajo de la presión reinante en la etapa b).

30 En todos estos procedimientos es común que sean indispensables reactores termostatzables para el ajuste de la temperatura de reacción deseada en distintas variantes (calentamiento por camisa, calentamiento por intercambiador de calor o equipamientos de reactor especiales). Sin embargo, especialmente en la síntesis de isocianato mediante fosgenación de aminas, la termostatzación externa de la temperatura de los reactores representa a menudo un problema, ya que las altas temperaturas de la superficie de pared del reactor potencian o causan la formación de productos secundarios que después pueden influir negativamente en el rendimiento y/o propiedades del producto. Además, se forman después en el reactor depósitos que hacen necesarios una parada y limpieza regulares de los reactores. Sin embargo, eso conduce a una pérdida de la capacidad instalada y por tanto a una desventaja económica. Además, las instalaciones termoconductoras causan costes de inversión adicionales que empeoran igualmente la economía del procedimiento.

35 Era por tanto el objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento sencillo para la preparación de poliisocianatos mediante fosgenación de aminas primarias en el que la temperatura de reacción deseada pudiera ajustarse con el gasto mínimo de aparatos y en el que pudiera evitarse a la vez la formación de depósitos indeseados y productos secundarios en el reactor.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación en dos etapas de isocianatos orgánicos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno, en el que

50 a) en una primera etapa, se llevan a reacción amina y fosgeno en una reacción conducida adiabáticamente, en la que la temperatura de la reacción se limita a valores entre 100 y 220°C ajustando la presión absoluta en el reactor mediante descompresión selectivamente a valores entre 800 y 5.000 kPa, y se mantiene la temperatura en valores entre 100 y 220°C hasta que se alcanza una reacción estequiométrica de fosgeno de al menos un 80%, y a continuación

55 b) en una segunda etapa, se descomprime la mezcla de reacción a una presión absoluta de 100 a 1.500 kPa y se sigue haciendo reaccionar la mezcla de reacción a temperaturas entre 90 y 240°C, preferiblemente entre 90 y 200°C, eventualmente con aportación de calor.

60 El procedimiento según la invención es adecuado para la fosgenación de cualquier mono- y poliamina primaria, particularmente para la preparación de poliisocianatos orgánicos habituales en la química del poliuretano como los di- y poliisocianatos del grupo del difenilmetano (MDI, PMDI), toluilendiisocianato o naftalendiisocianato. Los materiales de partida preferidos para el procedimiento según la invención son soluciones de fosgeno al 3 a 95% en peso, preferiblemente al 20 a 75% en peso, de soluciones de fosgeno en disolventes adecuados, así como soluciones de mono- o poliaminas- al 5 a 95% en peso, preferiblemente 10 a 60% en peso, en disolventes adecuados.

ES 2 299 921 T3

Los disolventes adecuados para la preparación de la solución de fosgeno y amina son cualquier disolvente inerte en las condiciones de reacción como, por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno, dioxano, tolueno, xileno, cloruro de metileno, percloroetileno, triclorofluorometano o acetato de butilo.

5 Preferiblemente, se utilizan clorobenceno u o-diclorobenceno. Puede utilizarse por supuesto también cualquier mezcla de los disolventes citados como ejemplos. Recomendablemente, se utiliza para el componente amina y el fosgeno el mismo disolvente o mezcla de disolventes, aunque no es absolutamente necesario.

10 En la práctica del procedimiento de la invención, se utilizan la solución de fosgeno y amina preferiblemente en cantidades tales que se presente en el intervalo de mezcla una relación molar de fosgeno:grupos amina primarios de 1,1:1 a 30:1, de forma especialmente preferible de 1,5:1 a 5:1.

15 El mezclado de las soluciones de reactantes puede realizarse según el estado de la técnica en dispositivos de mezclado estático y/o dinámico. Preferiblemente, se usan toberas mezcladoras de acción estática, ya que éstas pueden aislarse mejor frente a la pérdida de calor.

20 En las soluciones de fosgeno y amina utilizadas, puede termostatzarse antes del mezclado. Habitualmente, la solución de fosgeno muestra una temperatura preferida de -50°C a $+80^{\circ}\text{C}$, de forma especialmente preferible de -20 a $+70^{\circ}\text{C}$. La solución de amina puede termostatzarse a una temperatura preferida de $+25^{\circ}\text{C}$ a $+160^{\circ}\text{C}$, de forma especialmente preferible de $+40$ a $+140^{\circ}\text{C}$. De forma muy especialmente preferible, la temperatura de la solución de amina se encuentra entre $+50$ y $+120^{\circ}\text{C}$. Preferiblemente, la termostatzación de las soluciones de reactantes se realiza a un nivel de presión que se encuentra por encima de la presión de vapor de la solución respectiva. Preferiblemente, la solución de fosgeno y amina se utiliza a temperaturas de 0 a $+70^{\circ}\text{C}$ ó $+80$ y $+120^{\circ}\text{C}$.

25 A este respecto, es esencial para el procedimiento según la invención que el reactor para la reacción del componente amina previamente combinado con fosgeno en el aparato de mezclado no esté termostatzado. Por tanto el reactor no se calienta ni se enfría mediante una fuente o sumidero externo de energía como, por ejemplo, mediante un medio de calentamiento o enfriamiento o mediante energía eléctrica o mediante otro agente técnico adicional. En una forma de realización preferida del procedimiento, se utiliza un reactor que está aislado frente al intercambio de calor con el entorno, para que la primera etapa del procedimiento según el paso a) pueda desarrollarse también en condiciones reales lo más adiabáticas posibles. El aislamiento puede realizarse mediante distintos procedimientos conocidos en la técnica y puede incorporar el dispositivo de mezclado.

35 La temperatura necesaria para la obtención de la reacción deseada durante el tiempo de residencia disponible en el reactor se ajusta mediante la presión del reactor. A este respecto, el ajuste de la presión en el reactor se realiza mediante descompresión controlada. La reacción en esta etapa es entonces suficiente en el procedimiento según la invención si el consumo de fosgeno ha alcanzado un 80% de su consumo teórico (estequiométrico), preferiblemente un 95% de su consumo teórico, de forma especialmente preferible un 99% de su consumo teórico. La reacción se realiza según la invención a temperaturas de 100°C a 220°C , preferiblemente de 115°C a 180°C , de forma especialmente preferible a temperaturas de 120 a 150°C . Estas temperaturas pueden ajustarse mediante el ajuste a presiones de 800 a 5.000 kPa, preferiblemente de 1.200 a 2.500 kPa. El ajuste de la presión se realiza a este respecto preferiblemente mediante la apertura de las válvulas fijadas al reactor, por cuya abertura se descarga parte de la mezcla de reacción del reactor. Los tiempos de residencia en el reactor se encuentran preferiblemente en el intervalo de $0,1$ a 180 minutos, de forma especialmente preferible de $0,5$ a 40 minutos, de forma muy especialmente preferible de 1 a 10 minutos.

45 Después del mezclado de la solución de fosgeno y amina, se llega a un rápido aumento de la temperatura en el reactor debido a la exotermia de la formación del cloruro de ácido carbámico a partir de fosgeno y amina. Sin embargo, el cloruro de ácido carbámico formado no se degrada en gran medida en la primera etapa en las condiciones de presión y temperaturas prefijadas de 800 a 5.000 kPa ó 100 a 220°C ya que, debido a la alta presión en el reactor, la solubilidad del HCl en la mezcla de reacción es tan alta que el equilibrio de la escisión del cloruro de ácido carbámico endotérmico se desplaza fuertemente al cloruro de ácido carbámico. Por tanto, la exotermia de la formación de cloruro de ácido carbámico basta para calentar el contenido del reactor a temperaturas de 100 a 220°C . Al mismo tiempo, no se llega a temperaturas excesivas locales en las paredes del reactor o en las superficies del intercambiador de calor debido a la falta de calentamiento externo en la primera etapa, de modo que no aparecen incrustaciones de sólido en las paredes del reactor.

60 En el reactor de la primera etapa adiabática, puede tratarse de todas las configuraciones de reactor habituales que son adecuadas para fosgenación. Preferiblemente, se usan reactores de tubo en posición vertical y alimentados desde abajo. Para limitar el tiempo de residencia, puede segmentarse el reactor de tubo mediante configuraciones adecuadas. Para proporcionar instalaciones de producción con alta capacidad instalada, pueden accionarse varios tubos reactores paralelamente.

65 Después de la terminación de la primera etapa del paso a), se descomprime en la segunda etapa del paso b) a una presión por debajo de la presión de la primera etapa y se extraen separadamente a la salida del reactor una fase gaseosa y una fase líquida que contiene isocianato. La presión en la segunda etapa se encuentra a 100 a 1.500 kPa, preferiblemente a 100 a 700 kPa. A este respecto, se selecciona preferiblemente la temperatura y la presión en la segunda etapa de modo que menos de un 90% en peso del disolvente medido en el reactor, de forma especialmente preferible menos de un 30% del disolvente medido en el reactor, de forma muy especialmente preferible menos de un

ES 2 299 921 T3

10% del disolvente medido en el reactor, abandone el reactor junto con una parte del fosgeno en exceso y del HCl formado mediante la reacción de fosgenación en la fase gaseosa, y que se extraiga la cantidad de disolvente restante, el isocianato, así como los contenidos residuales de fosgeno y HCl, por la fase líquida del reactor.

5 La práctica de la segunda etapa del paso b) se realiza a este respecto habitualmente con aportación de calor para posibilitar la escisión endotérmica del cloruro de ácido carbámico formado en la primera etapa del paso a). En la escisión del cloruro de ácido carbámico, no se llega en general ya a la formación de sólidos. Por tanto, es también inofensivo calentar externamente el o los reactores de la segunda etapa con agentes técnicos adicionales. Ya que la segunda etapa está separada físicamente de la primera etapa accionada adiabáticamente, el calentamiento externo del reactor o los reactores de la segunda etapa no tiene tampoco consecuencias sobre la reacción de fosgeno y amina hasta 10 cloruro de ácido carbámico en la primera etapa del paso a), que se lleva a cabo en condiciones adiabáticas y en la que se llega fácilmente a la formación y deposición de sólidos, particularmente en los lugares calentados.

15 En el reactor de la segunda etapa de reacción, puede tratarse de todas las configuraciones de reactor habituales. El reactor puede calentarse mediante procedimientos adecuados, por ejemplo, mediante calentamiento por camisa, mediante intercambio de calor o equipamientos adecuados. Preferiblemente, se usan reactores de tubo calentados por camisa. Para conseguir una entrada de calor suficientemente alta, pueden usarse de forma especialmente preferible también intercambiadores de calor de haz de tubos en posición vertical como reactores. Para proporcionar instalaciones de producción con alta capacidad instalada, pueden accionarse varios reactores, reactores de tubo o intercambiadores 20 de calor de haz de tubos, tanto paralelamente como en serie.

Después de la separación independiente de la fase gaseosa y la fase líquida en la segunda etapa de reacción, se procesan las mezclas respectivas según el estado de la técnica. La fase gaseosa puede separarse, por ejemplo, mediante destilación, lavado y/o absorción en los componentes respectivos. El fosgeno y el disolvente se reciclan 25 preferiblemente al inicio del proceso. La mezcla de sustancias líquidas extraída en la segunda etapa de reacción se separa preferiblemente mediante rectificación en isocianato(s), disolvente, fosgeno y ácido clorhídrico. Los restos de cloruros de ácido carbámico aún restantes en el isocianato, pueden escindirse mediante un tratamiento térmico posterior.

30 Las instalaciones que se hacen funcionar según el procedimiento según la invención se caracterizan por productos pobres en productos secundarios y por la ausencia de depósitos en la parte de reacción.

Ejemplos

35 Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

40 Para la fosgenación, se utiliza una mezcla de difenilmetanodiaminas y polifenilén-polimetilén-poliaminas, la denominada PMDA, de la siguiente composición:

Contenido de MDA de dos núcleos: 58,4%,

45 Contenido de PMDA de más núcleos: >39,2%.

Se mezclan continuamente 27,6 kg/h de una solución al 30% en peso de PMDA en clorobenceno (MCB) a una temperatura de aprox. 50°C y 36,3 kg/h de una solución al 45% en peso de fosgeno en MCB a una temperatura de aprox. 50°C en un mezclador dinámico (mezclador de pásas). La presión en el mezclador asciende a 700 kPa (absoluta). A la salida del mezclador, la mezcla de reacción presenta una temperatura de 108°C. El aumento de temperatura en el 50 mezclador está condicionado a este respecto por la reacción exotérmica ya iniciada en el mezclador.

Se incorpora la mezcla de reacción a continuación a un primer reactor de tubo calentado desde arriba a una temperatura de 108°C. La presión en el reactor asciende a 700 kPa (absoluta). Después de un tiempo de residencia en el reactor de 2 minutos en el primer reactor de tubo, se descomprime la mezcla de reacción caliente a 140°C a una 55 presión de 200 kPa (absoluta) en un segundo reactor de tubo igualmente calentado.

El tiempo de residencia en el segundo reactor de tubo se selecciona de modo que la escisión del cloruro del ácido carbámico sea casi completa.

60 La mezcla que abandona la fosgenación se libera de fosgeno y MCB correspondientemente al estado de la técnica, y se trata térmicamente después. El PMDI así preparado se caracteriza por las siguientes propiedades de producto:

Contenido de grupos isocianato: 31,8% en peso,

65 Viscosidad a 25°C: 81 mPa.s.

La inspección llevada a cabo al final del ensayo del primer reactor de tubo que funcionó a 700 kPa mostró claramente incrustaciones en el lado interno del tubo.

ES 2 299 921 T3

Ejemplo 2

(Según la invención)

5 Se utiliza una PMDA de la misma composición que en el ejemplo 1.

Se mezclan continuamente 17,5 kg/h de una solución al 30% en peso de PMDA en clorobenceno (MCB) a una temperatura de aprox. 60°C y 23,0 kg/h de una solución al 45% en peso de fosgeno en MCB a una temperatura de aprox. 60°C en un mezclador dinámico (mezclador de pásas). La presión en el mezclador se encuentra a 2.200 kPa (absoluta). A la salida del mezclador, la mezcla de reacción presenta una temperatura de 132°C. El aumento de temperatura en el mezclador está condicionado a este respecto por la reacción exotérmica ya iniciada en el mezclador.

10 Se introduce a continuación la mezcla de reacción en un primer reactor de tubo bien aislado a una temperatura de 132°C. La presión en el reactor asciende a 2.200 kPa (absoluta). El reactor no se enfría ni se calienta. Después de un tiempo de residencia en el reactor de 2 minutos en el primer reactor de tubo, se descomprime la mezcla de reacción caliente a una presión de 200 kPa (absoluta) en un segundo reactor de tubo calentado externamente.

15 El tiempo de residencia en el segundo reactor de tubo accionado isotérmicamente se selecciona de modo que la escisión del cloruro del ácido carbámico sea casi completa. La mezcla que abandona la fosgenación se libera de fosgeno y MCB correspondientemente al estado de la técnica, y se trata térmicamente después. El PMDI así preparado se caracteriza por las siguientes propiedades de producto:

Contenido de grupos isocianato: 32,0% en peso.

25 Viscosidad a 25°C: 73 mPa.s.

La inspección llevada a cabo después del final del ensayo del primer reactor de tubo que funcionó a 2.200 kPa no mostró señales de incrustaciones sobre el lado interno del tubo.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 299 921 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación en dos etapas de isocianatos orgánicos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno, en el que

10 a) en una primera etapa, se llevan a reacción amina y fosgeno en una reacción conducida adiabáticamente, en la que la temperatura de la reacción se limita a valores entre 100 y 220°C ajustando la presión absoluta en el reactor mediante descompresión selectiva a valores entre 800 y 5.000 kPa, y la temperatura se mantiene en valores entre 100 y 220°C hasta que se alcanza una reacción estequiométrica de fosgeno de al menos un 80%, y a continuación

15 b) en una segunda etapa, se descomprime la mezcla de reacción a una presión absoluta de 100 a 1.500 kPa y se sigue haciendo reaccionar la mezcla de reacción a temperaturas entre 90 y 240°C, eventualmente con aportación de calor.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el paso a) la temperatura de la reacción se limita a valores entre 115 y 180°C.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la presión absoluta en el reactor en el paso a) se ajusta mediante descompresión selectiva a valores entre 1.200 y 2.500 kPa.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en el paso a) la temperatura se mantiene en valores entre 100 y 220°C hasta que la reacción estequiométrica del fosgeno ha alcanzado al menos un 95%.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de reacción en el paso b) se descomprime a presiones absolutas de 100 a 700 kPa.

35

40

45

50

55

60

65