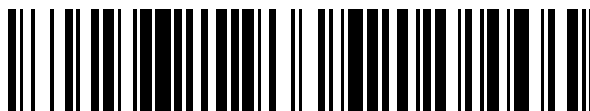


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 732**

51 Int. Cl.:  
**C07C 271/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09721886 .1**  
96 Fecha de presentación: **18.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2265573**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **CARBAMATOS METÁLICOS COMPUESTOS DE TOLILENDIAMINAS.**

30 Prioridad:  
**18.03.2008 EP 08152943**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.01.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:  
**LEITNER, Andreas;**  
**BAUMANN, Robert y**  
**SIEGEL, Wolfgang**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 372 732 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

Carbamatos metálicos compuestos de tolilendiaminas

Son objetos de la invención carbamatos metálicos compuestos de tolilendiaminas y un método para su preparación.

5 Desde hace tiempo se conocen carbamatos. Su preparación se efectúa, usualmente, mediante reacción de aminas aromáticas con cantidades estequiométricas de una base y de un carbamato orgánico.

Para la preparación de carbamatos se conocen una serie de métodos.

En tal caso se usan, por ejemplo, ácidos de Lewis, como sales de uranio (US 3,763,217), virutas de aluminio con promotores de yodo y Hg (US 4,550,188), sales de cinc, hierro, antimonio y estaño (US 4,268,683, 4,268,684, EP 391473) como catalizadores.

10 Lo que resulta desventajoso para el empleo industrial de estos métodos son las parcialmente bajas conversiones, bajas selectividades o ambas.

Se obtienen altas selectividades y rendimientos por ejemplo en procesos catalizados con ácidos de Lewis (sales de Pb como catalizadores), si se emplea un gran exceso de carbonato de dialquilo (amina : carbonato 1:20) (WO 98/55451, WO 98/56758). El gran exceso de carbonato de dialquilo conduce a grandes corrientes de retorno.

15 En otros casos, pueden lograrse altos rendimientos de uretano si la urea generada en la uretanización se re-disocia térmicamente en una reacción adicional para producir el uretano correspondiente (EP 048371 (catalizadores: sales de plomo, titanio, cinc y circonio), EP 391473 (catalizador: sales de Zn). La re-disociación requiere un paso adicional que es costoso desde el punto de vista energético.

20 Otra desventaja en la aplicación de ácidos de Lewis como catalizadores homogéneos, son los residuos de catalizador que permanecen en el producto, los cuales pueden retirarse solo de manera parcial.

En la patente WO 2007/015852 se describe el empleo de catalizadores heterogéneos de ácidos de Lewis para la uretanización de aminas aromáticas. De esta manera, se suprime una eliminación costosa de un catalizador homogéneo. Las conversiones obtenidas son demasiado bajas para aplicaciones industriales a gran escala y disminuyen conjuntamente con la selectividad con el tiempo de vida creciente del catalizador heterogéneo.

25 Además, se conoce la preparación de uretanos a partir de aminas aromáticas utilizando compuestos básicos, por ejemplo alcóxidos de metal alcalino o de metal alcalino térreo.

30 En la patente DE 3202690 se describe la preparación de uretanos aromáticos mediante reacción de anilina y carbonatos de dialquilo en presencia de una cantidad baja de un alcóxido metálico en calidad de catalizador. Las conversiones descritas en los ejemplos son incompletas, y las selectividades logradas no son suficientes para una aplicación industrial.

35 En el Journal of Organic Chemistry, 2005, 70, 2219-2224 se describe la reacción de anilina con un gran exceso de carbonato de dimetilo (exceso de 40 veces) en presencia de un exceso de base como metilato de sodio (NaOMe) o ter.-butilato de potasio (KOtBu). Con NaOMe se obtuvo una selectividad de 67% después de un tiempo de reacción de 210 min. Con KOtBu, después de 1 min, se describe una selectividad de 100% la cual, sin embargo, desciende con el creciente tiempo de reacción a 60% por la formación del producto secundario N-metilcarbanilato. No se describieron conversiones ni rendimientos aislados.

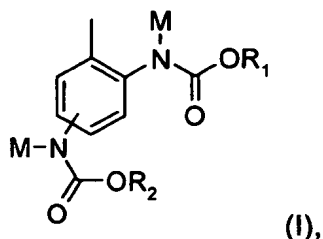
Los N-arilcarbamatos pueden convertirse para producir isocianatos. En general son conocidos procesos de este tipo. Mediante estos procedimientos pueden producirse diisocianatos de una manera libre de fosgeno. De acuerdo con métodos de este tipo se preparan principalmente diisocianatos alifáticos.

40 En el caso de diisocianatos aromáticos, la preparación es difícil mediante un proceso libre de fosgeno puesto que debido a la alta reactividad de los compuestos aromáticos tienen lugar una serie de reacciones secundarias. Sin embargo, sería deseable si los diisocianatos aromáticos que tienen una gran importancia, también pudieran prepararse mediante procesos libres de fosgeno.

45 Un objeto de la presente invención es encontrar una posibilidad sencilla de proporcionar productos de partida para la preparación de diisocianatos aromáticos, de acuerdo con un proceso libre de fosgeno, los cuales pueden prepararse con una alta selectividad, un alto rendimiento y con alta pureza.

Se encontró de manera sorprendente que es posible aislar carbamatos metálicos a base de tolilendiamina en forma pura. Estos pueden convertirse después de una reacción con compuestos próticos, principalmente con alcoholes o de manera preferente con agua, para producir el diuretano correspondiente (TDU) y en un paso siguiente producir tolilendiisocianato (TDI) mediante disociación térmica.

5 Por lo tanto, son objeto de la invención los carbamatos metálicos de la fórmula general (I)



donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, iguales o diferentes, significan un grupo alquilo con 1-18 átomos de carbono y M significa un átomo de metal alcalino.

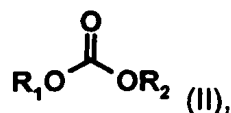
10 Particularmente se prefieren grupos alquilo con 2-7 átomos de carbono que pueden ser ramificados o no ramificados.

En una forma de realización preferente de la invención, los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales.

También es objeto de la invención un método para la preparación de carbamatos metálicos de la fórmula general (I) mediante reacción de

a) Tolilendiamina con

15 b) un carbonato de alquilo de la fórmula general (II),



donde R1 y R2 tienen el significado mencionado anteriormente, y

c) un compuesto metálico de la fórmula general (III)



20 donde

M significa un átomo de metal alcalino,

R3 es igual a R1 y R2, es una amida o un alquilsilazida y

n es igual a 1.

25 En una forma de realización de la invención, la cadena de alquilo R1 y/o R2 se modifica con heteroátomos. Los heteroátomos pueden ser átomos de halógenos, preferentemente átomos de flúor y/o átomos de cloro, de manera particularmente preferente átomos de flúor. En otra forma de realización los heteroátomos son átomos de oxígeno. Estos se presentan preferiblemente como grupos de éter.

De manera preferente, R1 y/o R2 son grupos etilo, propilo, butilo, di-2-metilpropilo, di-2-metilpropilo, di-3-metilbutilo, di-n-pentilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo o 2,2,2-trifluoretilo.

De forma particularmente preferible, R1 y R2 son iguales. Esto tiene la ventaja de que durante la preparación de los productos de la invención (I), y en el caso de un procesamiento adicional eventual para producir uretanos y de su conversión a isocianatos, hay menos productos en el proceso.

5 Los compuestos de la fórmula general (I) son sólidos a temperatura ambiente y pueden retirarse de la solución de reacción sin problema y en una alta pureza. Siempre que se requiera, pueden purificarse en un paso adicional de proceso.

La preparación de compuestos de la fórmula general (I) se efectúa tal como se describió con anterioridad, mediante reacción de los componentes a), b) y c).

10 Como tolilendiamina pueden emplearse todos los isómeros en cualesquiera proporciones de mezcla. Preferentemente, se emplean 2,4-TDA y 2,6-TDA. En tal caso pueden usarse los isómeros puros, en cuyo caso se prefiere el 2,4-isómero puro. También se prefieren mezclas de ambos isómeros con un contenido de 2,4-TDA de 80 % y aquellos con un contenido de 2,4-TDA de 65 %.

15 En una forma de realización preferida de la invención los carbonatos de dialquilo b) se seleccionan del grupo que contiene carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de di-2-metilpropilo, carbonato de di-3-metilbutilo, carbonato de di-n-pentilo, carbonato de bis-2-metoxietilo, carbonato de bis-2-etoxietilo, carbonato de bis-2,2,2-trifluoretilo.

20 En el caso del compuesto metálico c) se trata, preferentemente, de compuestos metálicos orgánicos básicos, principalmente de compuestos de metales alcalinos. En tal caso puede tratarse, por ejemplo, de compuestos que contienen átomos de nitrógeno, por ejemplo amidas, como amida de sodio, o átomos de silicio y compuestos que contienen átomos de nitrógeno, por ejemplo hexametildisilazida de litio.

De manera particularmente preferible, en el caso de las bases se trata de alcóxidos de metales alcalinos.

El metal alcalino M es preferentemente litio, sodio o potasio. Los residuos de alcohol corresponden preferentemente a aquellos de los carbonatos de alquilo empleados de la fórmula general (II).

25 La preparación de los compuestos de la fórmula general (I) se efectúa, preferentemente, a presión normal a temperaturas entre 100 y 150°C. El rendimiento del proceso se encuentra entre 95-100 %.

En la reacción, la proporción entre los grupos carbonatos y los grupos amino es de 1: 1 hasta 10:1, particularmente preferible de 2:1 hasta 3:1.

30 El compuesto metálico c) se emplea preferiblemente en cantidad estequiométrica, de manera particularmente preferible en proporción molar 1:1, respecto de los grupos amino, es decir, en una proporción de aproximadamente un mol de base por grupo amino.

Los carbamatos metálicos de la invención pueden convertirse, tal como se describe mediante protonización con agua, en TDU.

El hecho de que puedan producirse carbamatos metálicos puros mediante un método sencillo y de esta manera pueda lograrse el objeto de la invención, no era previsible para el experto en la materia.

35 Tampoco fue necesario trabajar con un gran exceso del componente b). A pesar de la diferente reactividad de ambos grupos amino del TDA hubo una conversión homogénea de ambos grupos amino.

La invención debe describirse en mayor detalle en el siguiente ejemplo.

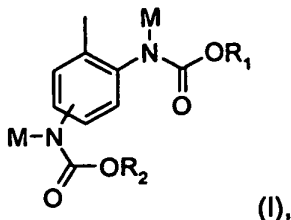
**Ejemplo:**

40 22,4g (0,13 mol) de carbonato de diisobutilo, 3,9g (0,032 mol) de 2,4-TDA y 6,5g (0,064 mol) de isobutilato de sodio se pesaron y se cargaron sucesivamente a un matraz de cuatro bocas de 250ml equipado con un equipo para agitar, termómetro interno y conexión de argón, el cual se sumergió en un baño de aceite calentado a una temperatura de 120°C. El análisis mediante cromatografía de capa de Igada después de 30 min mostró conversión cuantitativa. Los componentes volátiles se extrajeron al vacío. Se obtuvieron cristales de color beige (11.5g) del carbamato de sodio con un rendimiento de 98%.

45

REIVINDICACIONES

1. Carbamatos metálicos de la fórmula general (I)



5 Donde R y R2, iguales o diferentes, significan un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y M significa un metal alcalino.

2. Carbamatos metálicos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los grupos alquilo R1 y R2 contienen 2-18 átomos de carbono en la cadena.

3. Carbamatos metálicos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los grupos alquilo R1 y R2 contienen 2-7 átomos de carbono en la cadena.

10 4. Carbamatos metálicos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los grupos alquilo R1 y R2 se seleccionan del grupo que contiene un grupo etilo, propilo, butilo, di-2-metilpropilo, di-2-metilpropilo, di-3-metilbutilo, di-n- pentilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo o un grupo 2,2,2-trifluoretilo.

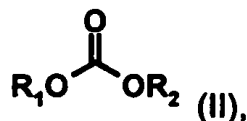
5. Carbamatos metálicos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los grupos alquilo contienen heteroátomos.

15 6. Carbamatos metálicos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque los grupos alquilo contienen átomos de oxígeno.

7. Método para la preparación de carbamatos metálicos de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 mediante reacción de

a) tolilendiamina con

20 b) un carbonato de alquilo de la fórmula general (II),



donde R1 y R2 tienen el significado mencionado anteriormente, y

c) un compuesto metálico de la fórmula general (III)



25 donde

M significa un metal alcalino,

R3 es igual a R1 y R2 o es una o una alquilsilazida y

n es igual a 1.

30 8. Método para la preparación de tolilendiuretano, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 con agua.