

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 187**

51 Int. Cl.:
C07C 271/28 (2006.01)
C07C 269/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09721321 .9**
- 96 Fecha de presentación: **18.03.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2265572**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Carbamatos metálicos constituidos por diaminofenilmetano**

30 Prioridad:
18.03.2008 EP 08152934

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.09.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

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

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 387 187 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).

DESCRIPCION

Carbamatos metálicos constituidos por diaminofenilmetano

Son objeto de la invención carbamatos metálicos constituidos por diaminofenilmetano (MDA), y un procedimiento para su obtención.

5 Los carbamatos, así como su obtención y empleo, son conocidos.

Para la obtención de carbamatos y uretanos es conocida una serie de procedimientos.

10 En este caso se emplean, a modo de ejemplo, ácidos de Lewis, como por ejemplo sales de uretano (US 3 763 217), virutas de aluminio con yodo y promotores de Hg (US 4 550 188), sales de cinc, hierro, antimonio y estaño (US 4 268 683, 4 268 684, EP 391473) como catalizadores. Para el empleo industrial de estos procedimientos son desfavorables los rendimientos, en parte reducidos, bajas selectividades, o ambos.

Se obtienen selectividades y rendimientos elevados, a modo de ejemplo, en procedimientos catalizados con ácidos de Lewis (sales de Pb como catalizadores), si se emplea un exceso elevado de carbonato de dialquilo (amina: carbonato 1 : 20) (WO 98/55451, WO 98/56758). El exceso elevado de carbonato de dialquilo conduce a corrientes de recirculación elevadas.

15 En otros casos se pueden conseguir rendimientos en uretano elevados si la urea producida en la uretanización se redisocia térmicamente en el correspondiente uretano en una reacción adicional, EP 048371 (catalizadores: sales de plomo, titanio, cinc y circonio), EP 391473 (catalizador: sales de Zn). La redisociación requiere un paso adicional, costoso desde el punto de vista energético.

20 Otro inconveniente en la aplicación de ácidos de Lewis como catalizadores homogéneos son los residuos de catalizador que quedan en el producto, que se pueden separar solo de manera incompleta.

En la WO 2007/015852 se describe el empleo de catalizadores heterogéneos de ácidos de Lewis para la uretanización de aminas aromáticas. De este modo se suprime una separación costosa de un catalizador homogéneo. Los rendimientos obtenidos son demasiado reducidos para aplicaciones a escala industrial, y descienden, junto con la selectividad, con periodo de aplicación creciente del catalizador heterogéneo.

25 Además es conocida la obtención de uretanos a partir de aminas aromáticas bajo empleo de compuestos básicos, a modo de ejemplo alcoholatos metálicos alcalinos o alcalinotérreos.

30 En la DE 3202690 se describe la obtención de uretanos aromáticos mediante reacción de anilina y carbonatos de dialquilo en presencia de una cantidad reducida de un alcoholato metálico como catalizador. Las conversiones descritas en los ejemplos son incompletas, y las selectividades alcanzadas para una aplicación industrial no son suficientes.

35 En Journal of Organic Chemistry, 2005, 70, 2219-2224 se describe la conversión de anilina con un gran exceso en carbonato de dimetilo (exceso de 40 veces) en presencia de un exceso de base, como metilato sódico (NaOMe) o terc-butilato potásico (KOtBu). Con NaOMe se obtuvo una selectividad de un 67 % tras un tiempo de reacción de 210 min. Con KOtBu, tras 1 min se describe una selectividad de un 100 %, que desciende, no obstante, con tiempo de reacción creciente a un 60 % mediante formación del producto secundario carbanilato de N-metilo. No se describieron conversiones ni rendimientos aislados.

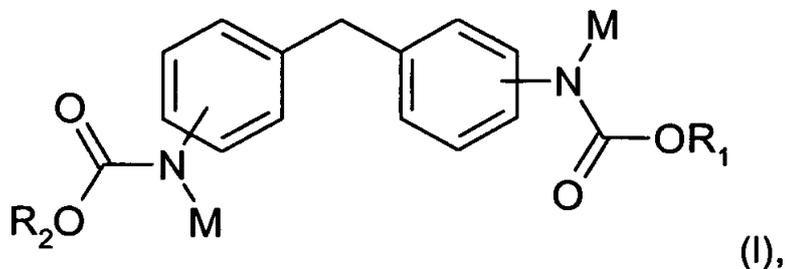
Los carbamatos de N-arilo se pueden hacer reaccionar para dar isocianatos. Tales procedimientos son conocidos generalmente. Mediante este tipo de procedimiento se pueden obtener diisocianatos por vía exenta de fosgeno. Según tales procedimientos se obtienen en especial diisocianatos alifáticos.

40 En el caso de diisocianatos aromáticos, la obtención según un procedimiento exento de fosgeno es complicada, ya que se produce una serie de reacciones secundarias debido a la reactividad elevada de los compuestos aromáticos. No obstante, sería deseable poder obtener también diisocianatos aromáticos, que tienen un gran significado desde el punto de vista técnico, mediante procedimientos exentos de fosgeno.

45 Era tarea de la presente invención encontrar una posibilidad sencilla de poner a disposición productos de partida para la obtención de diisocianatos aromáticos según un procedimiento exento de fosgeno, que se pueden obtener con una selectividad elevada, un rendimiento elevado y con pureza elevada.

Sorprendentemente se descubrió que es posible aislar carbamatos metálicos a base de diaminofenilmetano (MDA) en forma pura. Estos se pueden hacer reaccionar para dar el correspondiente diuretano (MDU) y para dar MDI en un paso sucesivo mediante disociación térmica (diisocianato de metilendifenilo), tras reacción con disolventes próticos, en especial con alcoholes, o preferentemente con agua.

5 Por consiguiente, son objeto de la invención carbamatos metálicos de la fórmula general (I)



significando R1 y R2, iguales o diferentes, un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, y M un átomo metálico alcalino.

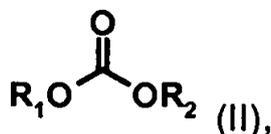
10 Son especialmente preferentes grupos alquilo con 2 a 7 átomos de carbono, que pueden ser ramificados, no ramificados o cíclicos, en especial ramificados o no ramificados.

En una forma preferente de ejecución de la invención, los grupos R1 y R2 son iguales.

Además es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de carbamatos metálicos de la fórmula general (I) mediante reacción de

a) toluidiamina con

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



teniendo R1 y R2 el significado citado anteriormente,

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



20 significando

M un átomo metálico alcalino, siendo

R3 igual a R1 y R2, una amida o una silazida de alquilo, y siendo

n igual a 1.

25 En una forma de ejecución de la invención, la cadena de alquilo R1 y/o R2 está modificada con heteroátomos. En el caso de los heteroátomos se puede tratar de átomos de halógeno, preferentemente átomos de flúor y/o átomos de cloro, de modo especialmente preferente átomos de flúor. En otra forma de ejecución, en el caso de los heteroátomos se trata de átomos de oxígeno. Estos se presentan preferentemente como grupos éter. Se ha mostrado que los uretanos, que se obtuvieron bajo empleo de carbonatos de dialquilo con heteroátomos en el grupo alquilo, se pueden disociar para dar isocianatos de modo especialmente sencillo.

30 R1 y/o R2 es preferentemente un grupo etilo, propilo, butilo, di-2-metilpropilo, di-2-metilpropilo, di-3-metilbutilo, di-n-pentilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo o 2,2,2-trifluoretilo.

R1 y R2 son iguales de modo especialmente preferente. Esto tiene la ventaja de que en el procedimiento hay menos productos en la obtención de productos (I) según la invención, y en el caso de una eventual elaboración subsiguiente, y su reacción para dar isocianatos.

5 Los compuestos de la fórmula general (I) son estables a temperatura ambiente, y se pueden separar de la disolución de reacción sin problema y en pureza elevada. En tanto sea necesario, éstos se pueden purificar en un paso de procedimiento adicional.

La obtención de compuestos de la fórmula general (I) se efectúa, como se describe anteriormente, mediante reacción de los componentes a), b) y c).

10 Como diaminofenilmetano (MDA) se pueden emplear todos los isómeros en cualquier proporción de mezcla. Preferentemente se emplean 2,4'-diaminofenilmetanos, 4,4'-diaminofenilmetano, 2,2'-diaminofenilmetano y homólogos superiores (poliaminopolifenilmetanos) y mezclas de isómeros.

15 En una forma preferente de ejecución de la invención, los carbonatos de dialquilo b) son seleccionados a partir 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.

En el caso del compuesto metálico c) se trata preferentemente de compuestos metálicos básicos orgánicos, en especial de compuestos de metales alcalinos. En este caso se puede tratar, a modo de ejemplo, de compuestos que contienen átomos de nitrógeno, a modo de ejemplo amidas, como amida sódica, o compuestos que contienen átomos de silicio o átomos de nitrógeno, a modo de ejemplo hexametildisilazida de litio.

20 De modo especialmente preferente, en el caso de la base se trata de los alcoholatos de metales alcalinos.

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

La obtención de compuestos de la fórmula general (I) se efectúa preferentemente bajo presión normal a temperaturas entre 100 y 150°C. El rendimiento del procedimiento se sitúa entre un 95 y un 100 %.

25 En la reacción, la proporción de grupos carbonato respecto a grupos amino asciende a 1 : 1 hasta 10 : 1, de modo especialmente preferente de 2 : 1 a 3 : 1.

El compuesto metálico c) se emplea preferentemente en cantidad estequiométrica, de modo especialmente preferente en una proporción molar 1 : 1, referido a los grupos amino, es decir, en una proporción de aproximadamente un mol de base por grupo amino.

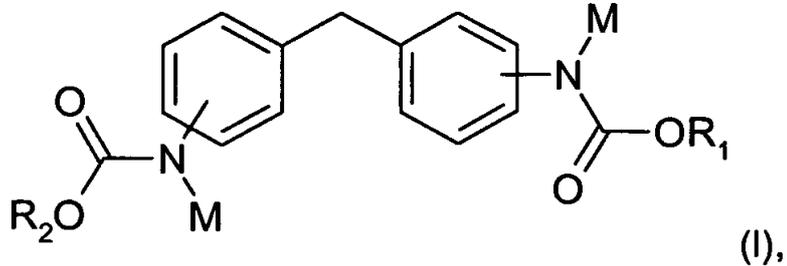
30 Los carbamatos metálicos según la invención se pueden hacer reaccionar, como se ha descrito, para dar MDU puro mediante reprotonación con agua.

Para el especialista no era previsible poder obtener carbonatos metálicos puros mediante un procedimiento sencillo, y solucionar de este modo la tarea de la invención.

35 Tampoco era necesario trabajar con un exceso elevado de componente b). A pesar de la diferente reactividad de ambos grupos amino de MDA se llegó a una reacción uniforme de ambos grupos amino.

REIVINDICACIONES

1.- Carbamatos metálicos de la fórmula general (I)



5 significando R1 y R2, iguales o diferentes, un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, y M un ion metálico alcalino.

2.- Carbamatos metálicos según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos alquilo R1 y R2 contienen 2 a 18 átomos de carbono en la cadena.

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

10 4.- Carbamatos metálicos según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos alquilo R1 y R2 son seleccionados a partir 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 2,2,2-trifluoretilo.

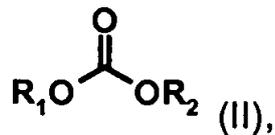
5.- Carbamatos metálicos según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos alquilo contienen heteroátomos.

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

7.- Procedimiento para la obtención de carbamatos metálicos de la fórmula general (I) mediante reacción de

a) tolulendiamina con

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



20

teniendo R1 y R2 el significado citado anteriormente, y

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



significando

25

M un átomo metálico alcalino, siendo

R3 igual a R1 y R2, una amida o una silazida de alquilo, y siendo

n igual a 1.

8.- Procedimiento para la obtención de metilendifenildiuretano, caracterizado porque se hace reaccionar con agua un compuesto de la fórmula general (I).