

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 493**

51 Int. Cl.:

**C07C 233/00** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2004 E 04757298 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **18.04.2007 EP 1773755**

54 Título: **Procedimiento para la producción de poliisocianatos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.02.2013**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)  
500 HUNTSMAN WAY  
SALT LAKE CITY, UTAH 84108, US**

72 Inventor/es:

**SMITH, RICHARD COLIN y  
CARR, ROBERT, HENRY**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

**ES 2 394 493 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 producción de poliisocianatos.

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos en presencia de disolventes en los que el disolvente se reutiliza.

- 5 Se producen poliisocianatos orgánicos a una escala industrial grande mediante fosgenación de las poliaminas primarias correspondientes en presencia de disolventes orgánicos inertes tales como clorobenceno u ortodichlorobenceno.

10 En la preparación de los poliisocianatos industrialmente importantes, particularmente en la preparación de diisocianatos de hexametileno, diisocianatos de tolieno o poliisocianatos de la serie de difenilmetano mediante fosgenación de las di- y poliaminas correspondientes, se forman de manera invariable trazas de subproductos que contienen grupos isocianato (por ejemplo isocianato de 6-cloro-hexilo en la preparación de diisocianato de hexametileno, isocianato de tolieno en la preparación de diisocianatos de tolieno e isocianato de fenilo en la preparación de poliisocianatos de la serie de difenilmetano mediante la fosgenación de condensados de anilina/formaldehído). Tales compuestos de isocianato no deseados deterioran gravemente la calidad de los productos finales deseados (poliisocianatos). Por tanto, se ha intentado eliminar estas impurezas del poliisocianato mediante destilación junto con el disolvente tras la reacción de fosgenación y posteriormente liberación del disolvente de estas impurezas mediante una destilación en columna complicada. El disolvente puede entonces reutilizarse. Esta purificación del disolvente mediante destilación requiere un considerable consumo de energía y gasto en aparatos, y se encuentran dificultades particulares cuando los compuestos tienen puntos de ebullición cercanos a los de los disolventes usados.

15 El documento US 4405527 describe un procedimiento para la preparación de poliisocianatos en presencia de disolventes, en el que el disolvente se libera de trazas de compuestos que contienen grupos isocianato antes de volver a usarse. El disolvente se trata con compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, tales como alcoholes o aminas, para convertir los isocianatos fácilmente volátiles en productos de reacción que contienen grupos urea o uretano. El disolvente tratado se separa entonces de estos productos de reacción mediante destilación. Aún cuando estos productos de reacción (que tienen puntos de ebullición mucho más altos que los isocianatos traza) se separan mucho más fácilmente mediante destilación, la eliminación de estos subproductos necesita destilación de la cantidad total de disolvente requerida para la preparación de la disolución de poliamina. Esto supone un alto gasto de energía debido a la gran cantidad de disolvente requerida.

20 Si las ureas o uretanos formados en el procedimiento descrito en el documento US 4405527 no se eliminan mediante destilación, entran en el procedimiento de fosgenación cuando el disolvente se reutiliza posteriormente y experimentarán fácilmente numerosas reacciones adicionales con fosgeno y con los isocianatos recién formados. De ese modo, disminuyen el rendimiento de poliisocianato total, el rendimiento de producto de diisocianato separado si se produce y la calidad de los poliisocianatos. Además, los uretanos o ureas formados, durante la posterior formación de poliuretano usando los poliisocianatos de producto final, regeneran el isocianato de fenilo mediante escisión térmica.

25 En el documento US 4745216, el disolvente que va a liberarse de las trazas de isocianato y que va a reutilizarse se trata con determinados polímeros y luego se separa mecánicamente (por ejemplo mediante decantación o filtración) de estos polímeros. Los polímeros empleados son polímeros reticulados que son insolubles en el disolvente y contienen al menos un grupo funcional seleccionado de grupos hidroxilo alcohólicos primarios, grupos hidroxilo alcohólicos secundarios, grupos amino primarios y grupos amino secundarios. En este caso se genera también una corriente de desecho.

30 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento nuevo para la eliminación de trazas de isocianato del disolvente que queda del procedimiento para la producción de poliisocianatos, en el que podría obtenerse un disolvente libre de trazas de isocianato y/o con nivel de impurezas reducido sin destilación complicada del disolvente, recuperarse y reutilizarse en procedimientos industriales convencionales para la preparación de poliisocianatos.

35 Se encontró sorprendentemente que este problema de isocianatos en el disolvente que va a reutilizarse podría resolverse tratando el disolvente que iba a liberarse de las trazas de isocianato con catalizadores de trimerización de isocianato.

40 Los monoisocianatos de bajo peso molecular se convierten de ese modo en los trímeros de alto peso molecular, térmicamente estables. También pueden formarse trímeros mixtos derivados de la reacción de diferentes subproductos que contienen grupos isocianato. En la preparación de poliisocianatos de la serie de difenilmetano, la presencia de los trímeros no tiene ningún efecto perjudicial sobre la calidad de los poliisocianatos producidos mediante el procedimiento y por tanto no tienen que eliminarse del disolvente antes de reutilizarlo. Se prefiere en otras realizaciones (por ejemplo en la preparación de diisocianatos de tolieno) eliminar la corriente de trímeros del disolvente antes de reutilizarlo; una corriente de desecho de trímeros de este tipo es sin embargo más segura de manejar que una corriente de desecho de monoisocianatos que son mucho más volátiles que los trímeros.

El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja adicional de que las poliaminas usadas como materiales de partida en la reacción de fosgenación pueden contener una proporción superior de subproductos, lo que daría como resultado la formación de una proporción correspondientemente superior de compuestos que contienen grupos isocianato que han de eliminarse que la que podría tolerarse en procedimientos conocidos. Como resultado, el coste en energía y la inversión en aparatos requeridos para la preparación preliminar del material de partida de poliamina se reduce considerablemente en el procedimiento de la presente invención.

El procedimiento de la presente invención puede aplicarse en la producción de cualquier tipo de poliisocianato orgánico. Se da particular preferencia a los poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos conocidos en la técnica como MDI poliméricos o "brutos" (poliisocianatos de polimetileno y polifenileno) que tienen una funcionalidad de isocianato de más de 2, diisocianato de tolueno en forma de sus isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas de los mismos, 1,5-diisocianato de naftaleno y 1,4-diisocianatobenceno. Otros poliisocianatos orgánicos adecuados, que pueden mencionarse, incluyen los diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona, 1,6-diisocianatohexano y 4,4'-diisocianatod ciclohexilinetano.

Lo más preferiblemente, el presente procedimiento se aplica en la producción de poliisocianatos de la serie de difenilmetano. En tal caso, las impurezas de bajo peso molecular que contienen grupos isocianato son principalmente, pero no exclusivamente, isocianato de fenilo, isocianato de ciclohexilo e isocianato de o- y p-clorometilfenilo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos mediante la reacción de poliaminas de las que se derivan los poliisocianatos preferiblemente como disoluciones en un disolvente inerte con fosgeno opcionalmente como una disolución en un disolvente inerte mediante reacción de fosgenación de una única etapa o de múltiples etapas o cualquier variación conocida en la técnica, en modos discontinuo, continuo o semicontinuo, a presión atmosférica o superior. Tras la finalización de la reacción de fosgenación, se destila la mezcla de reacción. Se trata entonces el disolvente para eliminar trazas de isocianato y se reutiliza para la preparación de disolución de amina y/o disolución de fosgeno. En este procedimiento, puede tratarse la cantidad total de disolvente recuperado pero también es posible tratar sólo parte del disolvente usado para la preparación de disolución de amina mediante este método.

Las realizaciones particulares de la presente invención incluyen:

(i) destilación por etapas de la mezcla de reacción de fosgenación para preparar una corriente de disolvente particularmente enriquecida en impurezas de isocianato que se trata posteriormente para eliminar trazas de isocianato;

(ii) tratamiento parcial adicional del disolvente eliminado de la mezcla de reacción de fosgenación, o bien mediante destilación adicional o bien mediante cualquier otro método conocido, para preparar una corriente de disolvente particularmente enriquecida en impurezas de isocianato que se trata posteriormente para eliminar trazas de isocianato;

(iii) retorno del disolvente que se ha tratado para eliminar impurezas de isocianato a otra parte adecuada de la planta de producción de isocianato, por ejemplo, un reactor de fosgenación o el recipiente de destilación del disolvente;

(iv) trimerización incompleta de las impurezas de isocianato en la corriente de disolvente en niveles de las impurezas tan ultra bajos como puedan tolerarse en el disolvente reciclado;

(v) inclusión de diisocianato a un nivel predefinido, tal como pero sin limitarse a mezclas de los isómeros de MDI 4,4', 2,4' y 2,2', dentro de la mezcla que va a trimerizarse para producir compuestos que tienen estructuras de trímero compuestas por mezclas de impurezas de isocianato y restos de diisocianato y, por tanto, grupos isocianato no trimerizados que pueden reaccionar adicionalmente por ejemplo, cuando se forma un material de poliuretano a partir del producto de poliisocianato que contiene el material trimerizado;

(vi) funcionamiento de cualquiera o todos los procedimientos descritos anteriormente o subunidades de funcionamiento en modos o bien discontinuo, continuo o bien semicontinuo, a presión atmosférica o superior.

El principio empleado en el procedimiento de la presente invención para el tratamiento final del disolvente es particularmente adecuado para un procedimiento de múltiples etapas para la preparación de poliisocianatos, compuesto por las siguientes etapas individuales:

(a) reacción de (i) disoluciones de la(s) poliamina(s) que subyace(n) al/los poliisocianato(s) en un disolvente inerte con (ii) fosgeno opcionalmente como una disolución en un disolvente inerte en una reacción de fosgenación de una única etapa o de múltiples etapas;

(b) separación del fosgeno en exceso y del cloruro de hidrógeno formado a partir de la mezcla de reacción líquida obtenida mediante (a);

(c) separación del disolvente junto con compuestos fácilmente volátiles que contienen grupos isocianato a partir de la disolución obtenida en (b) mediante evaporación y recuperación del producto del procedimiento como residuo de evaporación que se somete opcionalmente a un procedimiento de destilación adicional;

5 (d) recuperación de un disolvente que contiene compuesto(s) de isocianato volátil(es) mediante condensación de los vapores obtenidos en (c) y reutilización de parte del condensado para la preparación de disolución de amina (i) y opcionalmente de otra parte del condensado para la preparación de disolución de fosgeno (ii).

La reacción de fosgenación se lleva a cabo de cualquier manera conocida, usando disoluciones de poliaminas en disolventes inertes y fosgeno opcionalmente como disolución en disolventes inertes. En el procedimiento de la presente invención, esta reacción de fosgenación puede llevarse a cabo o bien en una etapa o bien en varias etapas. Por ejemplo, la fosgenación puede llevarse a cabo formando suspensiones de cloruros de ácido carbámico a bajas temperaturas y luego convirtiendo estas suspensiones en disoluciones de poliisocianato a elevadas temperaturas ("fosgenación fría/caliente"). Materiales de partida de poliamina particularmente adecuados son las poliaminas técnicamente importantes tales como hexametildiamina; 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno; 2,4', 2,2'- y 4,4'-diaminodifenilmetano y sus mezclas con homólogos superiores (conocidas como "mezclas de poliamina de la serie de difenilmetano") que pueden obtenerse de manera conocida mediante condensación de anilina/formaldehído; 1,5-diaminonaftaleno; 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforonadiazina); tris-(isocianatofenil)-metano y diaminodifenilometanos perhidrogenados y sus mezclas con homólogos superiores.

En el procedimiento de la presente invención, los materiales de partida de amina tales como los mencionados como ejemplos anteriormente pueden usarse en forma de disoluciones a del 3 al 50% en peso, preferiblemente del 5 al 40% en peso en disolventes inertes. El fosgeno requerido para la reacción de fosgenación se usa generalmente en forma de una disolución a del 10 al 60% en peso, preferiblemente del 25 al 50% en peso en disolventes inertes u, opcionalmente, sin disolvente.

Los expertos en la técnica conocen disolventes inertes adecuados tanto para la poliamina como para el fosgeno. Disolventes a modo de ejemplo son hidrocarburos de arilo y alquilarilo clorados tales como monoclorobenceno (MCB), o-diclorobenceno, triclorobenceno y los compuestos de tolueno, xileno, metilbenceno y naftaleno correspondientes, y muchos otros conocidos en la técnica tales como tolueno, xilenos, nitrobenceno, cetonas y ésteres. Ejemplos específicos de disolventes apropiados son mono- y diclorobenceno.

Tras haberse llevado a cabo la fosgenación mediante métodos conocidos en la técnica, el cloruro de hidrógeno y el fosgeno en exceso formados se eliminan mediante métodos conocidos en la técnica, tales como extracción por soplado con gas inerte o mediante destilación parcial. El producto de fosgenación presente en forma de disolución se separa entonces, o bien simplemente mediante evaporación o bien mediante destilación fraccionada, para dar una fase gaseosa que contiene disolvente junto con compuestos volátiles con grupos isocianato y una fase líquida constituida sustancialmente por poliisocianato bruto. La fase líquida obtenida, si se desea, puede tratarse de manera final mediante destilación de manera conocida si va a producirse un poliisocianato puro. Esta separación de poliisocianato bruto y compuestos volátiles se lleva a cabo generalmente a una temperatura de desde 80 hasta 220°C (preferiblemente desde 120 hasta 190°C) a una presión de desde 10 hasta 4000 mbar (preferiblemente desde 100 hasta 3000 mbar).

El vapor que contiene disolvente junto con compuestos volátiles con grupos isocianato se condensa para formar un condensado de disolvente que contiene isocianatos volátiles, en particular monoisocianatos. La cantidad de compuestos de isocianato presente en el condensado (calculada como NCO con peso molecular de 42) puede ascender a de 50 a 5000 ppm, en particular de 100 a 1500 ppm (en peso).

El condensado de disolvente obtenido se trata entonces con catalizador de trimerización de isocianato con el fin de convertir cualquier traza de subproductos de isocianato.

Puede usarse cualquier compuesto que catalice la reacción de trimerización de isocianato como catalizador de trimerización tal como aminas terciarias, triazinas y catalizadores de trimerización de sales de metales. Ejemplos de catalizadores de trimerización de sales de metales adecuados son sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos orgánicos. Metales alcalinos preferidos son potasio y sodio. Y ácidos carboxílicos preferidos son ácido acético y ácido 2-etilhexanoico. Catalizadores de trimerización particularmente preferidos son 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina (disponible comercialmente como Polycat 41 de Air Products) o tris(dimetilaminometil)fenol (disponible comercialmente como DABCO TMR-30 de Air Products). Otro grupo preferido de catalizadores son las denominadas "aminas reactivas" que contienen grupos reactivos con isocianato adicionales (OH, NH o NH<sub>2</sub>) para la reacción con isocianato. Los ejemplos adecuados incluyen N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina (disponible comercialmente como DABCO T Air Products). Tales catalizadores pueden usarse como tales para la trimerización u, opcionalmente, hacerse reaccionar previamente con cualquier compuesto que contenga isocianato. También pueden emplearse uno más disolventes para el catalizador.

El tratamiento del condensado con los catalizadores de trimerización descritos anteriormente se lleva a cabo generalmente dentro del intervalo de temperatura de desde 10°C hasta 150°C, preferiblemente desde 25°C hasta 150°C, más preferiblemente desde 30°C hasta 60°C. Los catalizadores de amina terciaria preferidos pueden

5 inactivarse mediante formación de sales con, por ejemplo, cloruro a partir de cloruro de hidrógeno residual u otras impurezas traza con átomos de cloro lábiles. Por tanto, para aproximarse a la eliminación cuantitativa de los compuestos que contienen grupos isocianato, los catalizadores de trimerización deben usarse en al menos exceso molar de las especies de inactivación totales, lo que puede determinarse fácilmente de manera experimental por el experto en la técnica. El progreso de la trimerización puede seguirse monitorizando la exoterma generada. El catalizador de trimerización en exceso puede inactivarse o bien mediante adición de cloruro de hidrógeno adicional o bien mediante reacción con cloruro de hidrógeno presente en la mezcla de reacción de fosgenación.

10 En una realización, el disolvente se reutiliza entonces para la preparación de un lote reciente de disoluciones de amina y/o fosgeno. En contraposición a los métodos conocidos usados en la técnica, sin embargo, no son necesarias purificaciones posteriores mediante destilación para eliminar compuestos que contienen grupos isocianato y/o separación de los productos de reacción obtenidos de estos subproductos en el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, puede eliminarse por supuesto el disolvente del trímero obtenido antes de reutilizarlo. Esto se realiza preferiblemente entonces mediante destilación fraccionada.

15 Cuando se ha tratado el disolvente, puede usarse de nuevo para la preparación de disolución de amina (i) y/o disolución de fosgeno (ii). Como resultado, cuando el disolvente que contiene compuestos de isocianato volátiles se trata según el procedimiento de esta invención, se obtienen poliisocianatos con un contenido tremendamente reducido de componentes de isocianato fácilmente volátiles.

20 Se describirá en el presente documento una realización particularmente preferida de la presente invención que implica la preparación de MDI en relación con el diagrama de bloques proporcionado en la figura 1. La mezcla de reacción obtenida al final del tren de fosgenación se purifica en primer lugar en 3 etapas. En primer lugar, se eliminan el cloruro de hidrógeno y el fosgeno en exceso. Entonces, se elimina el disolvente de MCB que contiene trazas de isocianato de fenilo (PI) (de 100 a 200 ppm); el disolvente recuperado en esta etapa regresa al tren de reacción sin tratar. En una última purificación, el disolvente de MCB enriquecido en PI y otras impurezas de isocianato traza se separa del MDI bruto; el MDI bruto se destila posteriormente en una fracción polimérica y una fracción difuncional. La fracción de MCB enriquecida se alimenta de manera continua a la columna concentradora de PI. Cuando la concentración de PI en el fondo de esta columna ha alcanzado aprox. el 10-30% de PI en MCB (preferiblemente el 15-25%) tal como se determina mediante el punto de ebullición atmosférico de la mezcla, normalmente de desde 140 hasta 160°C (preferiblemente de 140 a 155°C), se transfiere el líquido al recipiente de trimerización, o bien de manera continua o bien, preferiblemente, como un lote. Pueden transferirse según se requiera uno o más lotes del líquido concentrado. Tras enfriar el líquido, se añade Polycat 41 en ligero exceso molar con respecto a la especie desactivante (normalmente 4 litros de Polycat 41 por 800 litros de líquido). La temperatura antes de la adición del catalizador es normalmente de 10 a 100°C (preferiblemente de 20 a 40°C). El procedimiento de trimerización tras la adición del catalizador puede seguirse monitorizando la exoterma que aumenta la temperatura hasta de 35 a 70°C, normalmente 50°C. Tras de 2 a 12 horas, el líquido que consiste en MCB, diversos trímeros y algunos isocianatos sin reaccionar residuales se transfiere de nuevo al sistema de reacción, opcionalmente a lo largo de un corto periodo de tiempo (por ejemplo inferior a una hora) pero preferiblemente a lo largo del transcurso de muchas horas (normalmente 6-12 horas).

40 Mediante el presente procedimiento, se obtienen poliisocianatos que tienen niveles muy bajos de impurezas que contienen isocianato. Por ejemplo, en la preparación de poliisocianatos de la serie de difenilmetano, se obtienen isómeros de MDI y MDI polimérico que contienen niveles muy bajos de isocianato de fenilo, generalmente por debajo de 50 ppm o incluso por debajo de 10 ppm.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de un poliisocianato que comprende (a) fosgenar una poliamina para formar un poliisocianato haciendo reaccionar (1) una poliamina en la que se basa el poliisocianato en disolución en un disolvente inerte con (2) fosgeno opcionalmente en disolución en un disolvente inerte, (b) separar el disolvente del poliisocianato, (c) tratar el disolvente separado con un catalizador de trimerización de isocianato.  
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es un poliisocianato aromático.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el poliisocianato es de la serie de difenilmetano.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que monoclorobenceno u o-  
10 diclorobenceno es el disolvente tratado en (c).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de trimerización de isocianato es 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina o tris(dimetilaminometil)fenol.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) se lleva a  
15 cabo a una temperatura de desde 10°C hasta 150°C.

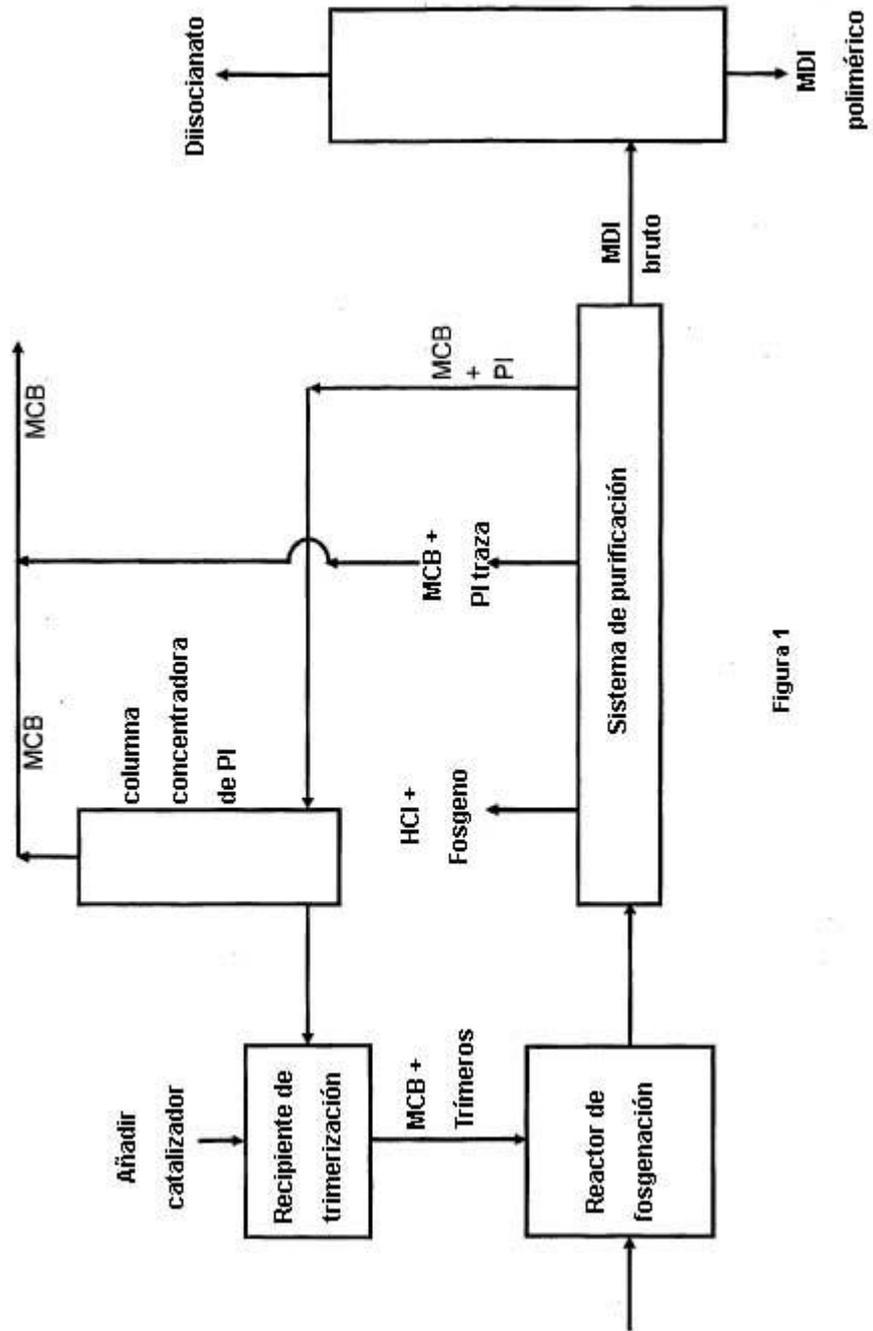


Figura 1