

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 080**

51 Int. Cl.:

**C07C 263/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2004** **E 12164242 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013** **EP 2502904**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.01.2014**

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 2 439 080 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).

**PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIISOCIANATOS****DESCRIPCIÓN**

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

Se producen poliisocianatos orgánicos a una escala industrial grande mediante fosgenación de las correspondientes poliaminas primarias 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 correspondientes di y poliaminas, se forman invariablemente 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 perjudican 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 elaborada. Entonces puede reutilizarse el disolvente. Esta purificación del disolvente mediante destilación requiere un consumo de energía y gasto en aparatos considerables, y se encuentran dificultades particulares cuando los compuestos tienen puntos de ebullición próximos a los de los disolventes usados.

25 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 reutilizarse. 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 uretano o urea. El disolvente tratado se separa entonces de estos productos de reacción mediante destilación. Aunque estos productos de reacción (que tienen puntos de ebullición mucho mayores que los isocianatos traza) se separan mucho más fácilmente mediante destilación, la eliminación de estos subproductos necesita la destilación de la cantidad completa de disolvente requerido para la preparación de la disolución de poliamina. Esto supone un alto gasto de energía debido a la gran cantidad de disolvente requerido.

35 Si las ureas o uretanos formados en el procedimiento descrito en el documento US 4405527 no se eliminan mediante destilación, entran al procedimiento de fosgenación cuando se reutiliza posteriormente el disolvente y experimentarán fácilmente numerosas reacciones adicionales con fosgeno y con los isocianatos recién formados. De este modo se 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 las ureas formadas pueden regenerar, durante la formación de poliuretano posterior usando los poliisocianatos de producto final, isocianato de fenilo mediante escisión térmica.

45 En el documento US 4745216 el disolvente que va a liberarse de 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 también se genera una corriente de desechos.

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

55 Se encontró sorprendentemente que este problema de isocianatos en el disolvente que va a reutilizarse puede resolverse tratando el disolvente que tenía que liberarse de trazas de isocianato con catalizadores de trimerización de isocianato.

60 Los mono-isocianatos 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 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; sin embargo, una corriente de desechos de trímeros de este tipo es más segura de

manipular que una corriente de desechos de mono-isocianatos 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 mayor proporción de subproductos, lo que dará como resultado la formación una proporción correspondientemente mayor de compuestos que contienen grupos isocianato que tienen que eliminarse que de lo 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 reducen 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 preferencia particular 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 "bruto" o polimérico (poliisocianatos de polimetileno-polifenileno) que tienen una funcionalidad isocianato superior a 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'-diisocianatodiclohexilmetano.

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos mediante la reacción de poliaminas a partir de las que se derivan los poliisocianatos como disoluciones en un disolvente inerte con fosgeno opcionalmente como disolución en un disolvente inerte mediante reacción de fosgenación de una etapa o múltiples etapas o cualquier variación conocida en la técnica, en modos discontinuos, continuos o semicontinuos, a presión atmosférica o superior. Tras completarse la reacción de fosgenación, se destila la mezcla de reacción. Entonces se trata 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 toda la cantidad 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 gradual de la mezcla de reacción de fosgenación para preparar una corriente de disolvente enriquecida particularmente en impurezas de isocianato que se trata posteriormente para eliminar trazas de isocianato;

(ii) tratamiento parcial adicional del disolvente separado 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 enriquecida particularmente 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 de disolvente;

(iv) trimerización incompleta de las impurezas de isocianato en la corriente de disolvente en la medida en que pueden tolerarse niveles ultra-bajos de las impurezas en el disolvente recirculado;

(v) inclusión de diisocianato hasta un nivel predefinido, tal como, pero sin limitarse a, mezclas de los isómeros de 4,4', 2,4' y 2,2'-MDI, 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 diisocianato y, por tanto, grupos isocianato no trimerizados que pueden reaccionar adicional por ejemplo, cuando forman un material de poliuretano a partir del producto de poliisocianato que contiene el material trimerizado;

(vi) operación de cualquiera o todos de los procedimientos descritos anteriormente o subunidades de funcionamiento en modos o bien discontinuos, continuos o bien semicontinuos, a presión atmosférica o superior.

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

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

(b) separar la cantidad de fosgeno en exceso y la cantidad de cloruro de hidrógeno formada de la mezcla de reacción líquida obtenida mediante (a);

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

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

15 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 temperaturas elevadas ("fosgenación en frío/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 (isoforona-diamina); tris-(isocianatofenil)-metano y diaminodifenilmetanos perhidrogenados y sus mezclas con homólogos superiores.

25 En el procedimiento de la presente invención, los materiales de partida de amina tales como los que se mencionaron 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 disolución a del 10 al 60% en peso, preferiblemente del 25 al 50% en peso en disolventes inertes u, opcionalmente, sin disolvente.

30 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 correspondientes compuestos de tolueno, xileno, metilbenceno y naftaleno, y muchos otros conocidos en la técnica tal como tolueno, xilenos, nitrobenceno, cetonas y ésteres. Ejemplos específicos de disolventes apropiados son mono y diclorobenceno.

35 Tras llevarse a cabo la fosgenación mediante métodos conocidos en la técnica, la cantidad de fosgeno en exceso y la cantidad de cloruro de hidrógeno formada se eliminan mediante métodos conocidos en la técnica, tales como expulsándolos mediante soplado con gas inerte o mediante destilación parcial. Entonces se separa el producto de fosgenación presente en forma de disolución, o bien sencillamente mediante evaporación o bien mediante destilación fraccionada, en una fase gaseosa que contiene disolvente junto con compuestos volátiles con grupos isocianato y una fase líquida constituida sustancialmente por poliisocianato bruto. Si se desea, puede tratarse la fase líquida obtenida mediante destilación de manera conocida si tiene que producirse un poliisocianato puro. Esta separación de poliisocianato bruto y compuestos volátiles se lleva a cabo generalmente a una temperatura de desde 40 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).

45 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 presentes en el condensado (calculados como NCO con peso molecular 42) puede ascender hasta de 50 a 5000 ppm, en particular de 100 a 1500 ppm (en peso).

50 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.

55 Cualquier compuesto que cataliza la reacción de trimerización de isocianato puede usarse como catalizador de trimerización, tal como catalizadores de trimerización de aminas terciarias, triazinas y 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 de Air Products). Tales catalizadores pueden usarse como tales para la trimerización u, opcionalmente, hacerse reaccionar previamente con cualquier compuesto que

contiene isocianato. También pueden emplearse uno o más disolventes para el catalizador.

5 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 inactivarse mediante formación de sal con, por ejemplo, cloruro de cloruro de hidrógeno residual u otras impurezas traza con átomos de cloro lábiles. Por tanto, para conseguir una eliminación próxima a la cuantitativa de los compuestos que contienen grupos isocianato, los catalizadores de trimerización deben usarse al menos en exceso molar de las especies inactivantes totales que puede determinarse fácilmente de manera experimental por el experto en la técnica. El avance de la trimerización puede seguirse mediante monitorización de 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.

15 En una realización, entonces se reutiliza el disolvente para preparar un nuevo lote de disoluciones de amina y/o fosgeno. Sin embargo, a diferencia de los métodos conocidos usados en la técnica, en el procedimiento de la presente invención no son necesarias purificaciones posteriores mediante destilación para eliminar compuestos que contienen grupos isocianato y/o la separación de los productos de reacción obtenidos de estos subproductos. Sin embargo, evidentemente puede separarse el disolvente del trimer obtenido antes de reutilizarlo. Entonces esto se realiza preferiblemente mediante destilación fraccionada.

20 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 se trata el disolvente que contiene compuestos de isocianato volátiles según el procedimiento de esta invención, se obtienen poliisocianatos con un contenido claramente reducido de componentes de isocianato fácilmente volátiles.

25 Aquí se describirá una realización particularmente preferida de la presente invención que implica la preparación de MDI. En primer lugar se purifica en 3 etapas la mezcla de reacción obtenida al final del tren de fosgenación. En primer lugar se eliminan la cantidad de fosgeno en exceso y la cantidad de cloruro de hidrógeno. Luego 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 tratarse. En una última purificación, se separa el disolvente de MCB enriquecido en PI y otras impurezas de isocianato traza de MDI bruto; posteriormente se destila el MDI bruto para dar una fracción polimérica y una fracción disfuncional.

35 Se alimenta continuamente la fracción de MCB enriquecida a la columna de concentrador de PI. Cuando la concentración de PI en la parte inferior de esta columna ha alcanzado aproximadamente 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 lote. Pueden transferirse uno o más lotes del líquido concentrado según se requiera. Tras enfriar el líquido, se añade Polycat 41 en ligero exceso molar con respecto a las especies de desactivación (normalmente 4 litros de Polycat 41 por 800 litros de líquido). La temperatura antes de la adición de catalizador es normalmente de 10 a 100°C (preferiblemente de 20 a 40°C). El procedimiento de trimerización después de la adición de catalizador puede seguirse mediante monitorización de la exoterma que aumenta la temperatura hasta de 35 a 70°C, normalmente a 50°C. Después de 2 a 12 horas, se transfiere el líquido que consiste en MCB, diversos trímeros y algunos isocianatos sin reaccionar residuales, de vuelta al sistema de reacción, opcionalmente a lo largo de un periodo de tiempo corto (por ejemplo menos de una hora) pero preferiblemente a lo largo del transcurso de muchas horas (normalmente de 6 - 12 horas).

50 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) la 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 cualquier cantidad de fosgeno en exceso y cualquier cantidad de cloruro de hidrógeno formada durante la reacción de (a) de la mezcla de reacción, (c) separar el disolvente y cualquier compuesto sumamente volátil que contiene grupos isocianato de la mezcla de reacción que queda tras la etapa (b) mediante evaporación, (d) recuperar el producto poliisocianato que es el residuo que queda tras la evaporación de la etapa (c), (e) recuperar el disolvente separado en la etapa (c) mediante condensación de los vapores producidos en la etapa (c), (f) tratar al menos una parte del disolvente recuperado en la etapa (e) con un catalizador de trimerización de isocianato con el fin de convertir impurezas de isocianato.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una parte del disolvente recuperado en la etapa (e) se destila brevemente en primer lugar para preparar un disolvente enriquecido particularmente en impurezas de isocianato antes de tratarse con el catalizador de trimerización de isocianato en la etapa (f).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el producto poliisocianato recuperado en la etapa (d) se purifica adicionalmente mediante destilación.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente obtenido en la etapa (f) se reutiliza para producir una disolución de amina que va a fosgenarse o devolverse a otra parte adecuada de la línea de producción de isocianato.