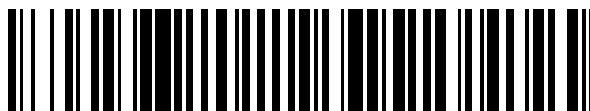


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 540**

51 Int. Cl.:

C07C 263/04 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010** **E 10787380 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014** **EP 2507205**

54 Título: **Procedimiento para preparar isocianatos mediante disociación térmica de carbamatos**

30 Prioridad:

01.12.2009 EP 09177643

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

BOCK, MICHAEL;
STROEFER, ECKHARD;
BAUMANN, ROBERT;
FRANZKE, AXEL y
PFEFFINGER, JOACHIM

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 502 540 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 preparar isocianatos mediante disociación térmica de carbamatos

La invención se refiere a un procedimiento para preparar isocianatos mediante disociación térmica de carbamatos, también conocidos como ésteres de ácido carbámico o uretanos.

- 5 La disociación de carbamato adquiere una importancia cada vez mayor como procedimiento libre de fosgeno para preparar isocianatos. Para la realización técnica de la disociación de carbamato se han propuesto diferentes aparatos, en particular columnas (en el documento EP 0 795 543), reactores de lecho fluidizado (en el documento EP 555 628 y en el documento DE 199 07 648), evaporadores de capa delgada o de película de caída (en el documento EP 0 092 738). La disociación de carbamato se puede realizar en la fase líquida o en la fase gaseosa.
- 10 Resulta problemática en la disociación térmica de carbamatos la formación de subcomponentes de gran peso molecular que se producen mediante la reacción posterior de los productos de disociación. Éstos pueden llevar a incrustaciones en los aparatos, limitar de este modo el funcionamiento continuo y llevar a pérdidas de rendimiento. Los residuos contienen en particular alofanatos e isocianuratos.
- 15 Para evitar estos problemas se deben separar lo más rápidamente posible entre sí los productos de disociación isocianato y alcohol del gas de disociación de carbamato.

Es conocido además que se puede disminuir la problemática de la reacción de retorno y de la reacción posterior en la disociación al realizarse la disociación de carbamato en presencia de disolventes, ya que, tal como es conocido, la velocidad de reacción de la reacción de retorno de isocianato y alcohol (uretanización) y de las reacciones posteriores depende del disolvente y de la dilución mediante el disolvente.

- 20 Por ejemplo, en J.H. Saunders y K.C. Frisch: *Polyurethanes, Chemistry and Technology*, 1962, pág. 146, tabla 10, se encuentran indicaciones acerca de la reactividad de isocianatos con alcoholes en presencia de diferentes disolventes. Al diluir los productos de disociación de carbamato con un disolvente inerte se suprime la formación de productos derivados de gran peso molecular; al mismo tiempo, el disolvente sirve para descargar estos subcomponentes y se reduce el incrustamiento de aparatos.
- 25 Como disolvente son adecuados en particular sustancias de alto punto de ebullición, es decir, líquidos cuyos puntos de ebullición se sitúan en condiciones de procedimiento al menos 10 °C, en particular al menos 20 °C, por encima de los puntos de ebullición de los productos de disociación de la disociación de carbamato. El documento EP-B 0 795 543 describe disolventes de alto punto de ebullición especialmente adecuados para la disociación térmica de carbamatos que tienen un punto de ebullición definido o que tienen un intervalo de ebullición estrecho y que se
- 30 obtienen como corte de destilación de líquidos termoeestables, elegidos del grupo de los ortoisoómeros, metaisoómeros y paraisoómeros de fenoxidifenilo. Mediante el uso de disolventes de este tipo en la disociación térmica de carbamatos en columnas se puede reducir la temperatura de la base de la columna, con el mismo rendimiento de disociación y una temperatura media inalterada en la parte de reacción, por lo que se reduce claramente la formación de subproductos y productos de craqueo en la base de la columna. Resulta desventajoso con respecto a
- 35 este procedimiento el hecho de que la disociación y la separación de gas de disociación se realicen en el mismo aparato, que como flujo de retorno en la cabeza de la columna se utilice el alcohol y que fenoxibifenilo apenas está disponible en el mercado y por tanto es caro.

- El documento WO 03/074477 A1 describe un procedimiento genérico para preparar isocianatos mediante disociación térmica de carbamatos, en el que el gas de disociación de carbamato obtenido se enfría y se condensa
- 40 al menos en parte usando un flujo parcial del alcohol producido en la disociación de carbamato como medio líquido de refrigeración y condensación.

También sabe reducir la velocidad de la formación de uretano mediante la adición de inhibidores. Como inhibidores de la formación de uretano son conocidos, por ejemplo, ácido clorhídrico, cloruro de benceno o ácido p-toluenosulfónico (véase Örtel: *Polyurethane*, 2ª edición, 3.4.2, pág. 92).

- 45 A este respecto, el objetivo de la invención era proporcionar un procedimiento mejorado para la disociación térmica de carbamatos en presencia de un aditivo que lleve a una cantidad reducida de residuos con costes energéticos específicos reducidos.

- El objetivo se consigue mediante un procedimiento para preparar isocianatos mediante disociación térmica de carbamatos, obteniéndose un gas de disociación de carbamato que contiene el isocianato correspondiente y el
- 50 alcohol correspondiente, que está caracterizado porque el gas de disociación de carbamato se enfría bruscamente en presencia de un éter que funciona como inhibidor para la reacción de retorno del isocianato con el alcohol.

- Se ha comprobado que es posible reducir la velocidad de la reacción de retorno mediante el uso de éteres que funcionan como inhibidores para la reacción de retorno del isocianato con el alcohol que se forman en la disociación de carbamato y, con ello, disminuir los problemas correlacionados con la formación de subcomponentes. Sin
- 55 embargo, a diferencia del uso de meros disolventes como aditivos es necesaria para ello una cantidad específica

claramente reducida de inhibidores. En particular también resulta más rentable de este modo la separación y la recuperación del aditivo con respecto a aditivos que sólo funcionan como disolvente.

Según la invención se usan como inhibidores los éteres que ralentizan la reacción de retorno del isocianato con el alcohol del gas de disociación de carbamato.

- 5 Se supone que éteres forman el alcohol mediante la formación de puentes de hidrógeno, de modo que éste no está disponible o sólo está disponible en una medida reducida para la reacción de retorno.

Preferiblemente se usa como éter un polialquilenglicoldialquiléter y/o un polialquilenglicoldiariléter.

- Además, preferiblemente, el polialquilenglicoldialquiléter es un polietilenglicoldialquiléter. De manera especialmente preferible, se usan como polietilenglicoldialquiléter dietilenglicoldimetiléter, trietilenglicoldimetiléter o tetraetilenglicoldimetiléter.

De manera especialmente preferible se usa como éter tetraetilenglicoldimetiléter.

Además, preferiblemente se pueden usar como éteres polipropilenglicoldialquiléter y/o polipropilenglicoldiariléter.

Como polipropilenglicoldialquiléter se usan preferiblemente una o varias sustancias, elegidas a partir de la siguiente lista: dipropilenglicoldimetiléter, tripropilenglicoldimetiléter o tetrapropilenglicoldimetiléter.

- 15 En una forma de realización adicional se usan éteres/poliéteres cíclicos o aromáticos, preferiblemente una o varias sustancias, elegidas a partir de la siguiente lista: oxolano, dioxolano, trioxolano, diariléter, alquilariléter, difeniléter, ditoliléter y dibenciléter.

- En el caso de los carbamatos que se suministran a la disociación se trata en particular de N,N'-tolueno-bis(O-alquiluretano), N,N'-tolueno-bis(O-alcoxalquiluretano), N,N'-tolueno-bis(O-ariluretano) N,N'-1,5-naftaleno-bis(O-dialquiluretano), N,N'-1,5-naftaleno-bis(O-alcoxialquiluretano), N,N'-1,5-naftaleno-bis(O-ariluretano), hexametileno-bis(O-alquiluretano), hexametileno-bis(O-alcoxialquiluretano), isoforona-bis(O-alquiluretano), isoforona-bis(O-alcoxialquiluretano), 4,4'-difenilmetandi-O-alquiluretano o 4,4'-difenilmetandi-O-alcoxialquiluretano.

- El éter usado como aditivo para la disociación térmica puede ser preferiblemente una sustancia de alto punto de ebullición, es decir, una sustancia que tiene un punto de ebullición con condiciones operativas que es mayor que los puntos de ebullición del isocianato y del alcohol del gas de disociación de carbamato.

En una forma de realización adicional se usa un éter que es una sustancia de punto de ebullición intermedia, es decir, tiene un punto de ebullición con condiciones de procedimiento entre el punto de ebullición del isocianato y del alcohol.

- En una forma de realización adicional se usa un éter como aditivo en la disociación térmica que tiene un punto de ebullición por debajo de los puntos de ebullición del alcohol y del isocianato del gas de disociación de carbamato, es decir, una sustancia de bajo punto de ebullición.

- Por enfriamiento brusco se entiende, tal como es conocido, el enfriamiento rápido de un gas con un líquido. En el presente caso se entiende por enfriamiento brusco en particular el enfriamiento dentro de menos de 10 segundos del gas de disociación de carbamato con una gran cantidad de un éter líquido con las condiciones operativas de la disociación térmica.

- Tras la fase de contacto del gas de disociación de carbamato con el aditivo líquido que es un éter se separan entre sí los componentes alcohol e isocianato del gas de disociación de carbamato en un periodo inferior a 200 segundos en el aparato de enfriamiento brusco. La función del aparato de enfriamiento brusco consiste por tanto en enfriar bruscamente el gas de disociación de carbamato y separar entre sí, en particular de manera rectificadora, los componentes isocianato y alcohol.

Para ello se realiza un enfriamiento muy rápido, prácticamente instantáneo, del gas de disociación de carbamato.

La etapa de procedimiento de enfriamiento brusco se puede realizar a una presión operativa en el intervalo de 0,001 a 20 bares absolutos.

- Preferiblemente, la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco bajo vacío se realiza en el intervalo de 1 a 100 mbares absolutos.

Al usarse según la invención como aditivo en la disociación térmica de carbamatos un éter que funciona como inhibidor para la reacción de retorno del isocianato con el alcohol, se puede suprimir mucho la formación de subproductos, en particular la formación de alofanato, con una cantidad específicamente menor de aditivo.

- De manera especialmente preferible, se suministra a la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco una mezcla del gas de disociación de carbamato y el éter.

Esta mezcla contiene preferiblemente 0,1 a 20 moles de éter/moles de alcohol.

La mezcla que contiene el gas de disociación de carbamato y el éter que se suministra a la etapa de enfriamiento brusco tiene preferiblemente una temperatura en el intervalo de 150 a 500 °C y de manera ventajosa se descomprime en el aparato en el que se realiza la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco.

- 5 La disociación térmica del carbamato se realiza preferiblemente en un reactor a una temperatura en el intervalo de 150 a 500 °C.

Además, preferiblemente, aguas arriba de la etapa de enfriamiento brusco puede estar conectado un refrigerador de gas que enfría el gas de disociación de carbamato hasta el límite de condensación del mismo.

Es ventajoso realizar la disociación de carbamato en una capa de fluidización que en particular se opera en vacío.

- 10 La etapa de procedimiento de enfriamiento brusco se realiza preferiblemente en un aparato que posibilita el enfriamiento muy rápido (enfriamiento brusco) con el éter líquido, en particular un elemento de enfriamiento brusco Venturi, un elemento de enfriamiento brusco de chorro, un elemento de enfriamiento brusco de tubos, un elemento de enfriamiento brusco de fluidización o un elemento de enfriamiento brusco de rotación, al que está conectada aguas abajo una columna de enfriamiento brusco en la que el gas de disociación de carbamato enfriado bruscamente se separa de forma rectificadora. El tiempo de permanencia total del gas de disociación de carbamato en la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco, es decir, durante el enfriamiento rápido y la separación rectificadora del gas de disociación de carbamato enfriado, asciende de manera ventajosa a menos de 200 segundos.

- 20 Preferiblemente, la columna se opera con una retención baja de líquidos, ascendiendo la retención de líquidos en particular a menos de un 6 % de los mismos. La velocidad de líquido del medio de enfriamiento brusco influye de forma decisiva en el tiempo de permanencia que resulta del volumen de líquido acumulado en la columna de enfriamiento brusco. La velocidad superficial - que también se denomina densidad de irrigación - , es decir, la velocidad de líquido con respecto a la sección transversal de la columna, es preferiblemente $< 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ y, de manera especialmente, preferible $< 10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. El límite inferior se da por el intervalo operativo de las estructuras de columna usadas y está situado aproximadamente a $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

El estado operativo de la columna de enfriamiento brusco, caracterizado por la fórmula $\rho_{\text{gas}}^{0,5} \cdot u_{\text{gas}} [\text{Pa}^{0,5}]$ se ajusta preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2.

- 30 En una forma de realización adicional, la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco se realiza en una columna, y en la base de la columna se alimenta cloruro de hidrógeno gaseoso además del disolvente inerte o inhibidor para inhibir la reacción de retorno del isocianato con el alcohol.

La invención se explica a continuación en más detalle mediante ejemplos de realización.

Para ello se examinó la velocidad de reacción de la uretanización de 2,4-tolueno-diisocianato (2,4-TDI) con isobutanol en diferentes disolventes. Tal como es conocido, la cinética de reacción es de segundo orden y la velocidad de reacción depende de la concentración de alcohol.

- 35 En primer lugar se examinó la velocidad de reacción de la uretanización de 2,4-TDI en un éter que se usa en el procedimiento según la invención:

Ejemplo de realización a escala de laboratorio (según la invención)

Uretanización de 2,4-TDI en tetraetilenglicoldimetiléter (tetraglyme):

- 40 Un frasco de cuatro cuellos de 250 ml con un agitador de paletas de teflón, un embudo de goteo, un termómetro, un refrigerador y un baño de calentamiento se lavó con argón. 88,70 g (0,40 moles) de tetraglyme y 17,40 g (0,10 moles) de 2,4-TDI se cargaron inicialmente en el reactor y se calentaron hasta 40 °C. Se tomó una muestra inicial y se añadieron 14,79 g (0,20 moles) de isobutanol dentro de 0,5 minutos a 400 r/min. El contenido en isocianato se siguió como función del tiempo mediante un muestreo y se determinaron las constantes cinéticas de segundo orden.

La siguiente tabla 1 muestra la disminución del contenido en isocianato como función del tiempo.

- 45 Tabla 1:

T [min]	NCO [porcentaje en peso]	T [°C]
0	6,9	40
2	6,7	39
4	6,5	42
30	4,9	42

Ejemplo de comparación a escala de laboratorio

Uretanización de 2,4-TDI en clorobenceno

Con el fin de realizar una comparación, la misma reacción en el mismo aparato se realizó de la misma manera, sin embargo, a diferencia del ensayo anterior, en clorobenceno como disolvente. Para ello se cargaron inicialmente 69,70 g (0,62 moles) de clorobenceno con 17,40 g (0,10 moles) de 2,4-TDI en el reactor previamente lavado con argón y se calentaron hasta 40 °C. Se tomó una muestra inicial y se añadieron 14,79 g (0,20 moles) de isobutanol dentro de 0,5 minutos a 400 r/min. El contenido en isocianato se siguió como función del tiempo mediante muestreo y se determinaron las constantes cinéticas de segundo orden. La disminución del contenido en isocianato en porcentaje en peso en los primeros minutos y al final del ensayo como función del tiempo se representa en la siguiente tabla 2:

Tabla 2:

T [min]	NCO [porcentaje en peso]	T [°C]
0	8,2	40
2	5,6	47
4	4,8	47
30	3,2	41

La comparación de las disminuciones del contenido en isocianato representadas en las tablas 1 y 2 muestra que la disminución del contenido en isocianato en presencia del disolvente clorobenceno (ejemplo de comparación) es significativa en particular en los cuatro primeros minutos, y que asciende concretamente de forma aproximada a un 41 %. En cambio, el contenido en isocianato en el ejemplo según la invención, es decir, en presencia de tetraglyme, sólo disminuye un 4 %.

Una adaptación de la constante de velocidad de segundo orden a través de la regresión de error cuadrático con la herramienta cinética Presto da como resultado que la constante de velocidad para la reacción en presencia de tetraglyme (ejemplo de realización según la invención) asciende sólo aproximadamente a un 7 % de la constante de velocidad para el ejemplo de comparación (en presencia de clorobenceno).

Asimismo, la gran diferencia de temperatura de las dos mezclas de reacción demuestra la diferente reactividad en función del disolvente usado

A continuación se describe un ejemplo de realización para la realización del procedimiento según la invención en una columna de enfriamiento brusco.

Ejemplo de realización a escala técnica

En un aparato de separación, 2,4-tolueno-bis(O-isobutilcarbamato) se disocia de forma continua y a continuación se enfría bruscamente. La disociación se realiza a 400 °C con una capa de fluidización. El gas de disociación así obtenido se refrigera antes de que se introduzca en el elemento de enfriamiento brusco.

Una columna de acero austenítico con 6 etapas de separación teóricas y un diámetro de 60 mm está equipada con una guarnición de chapa con una retención baja de líquidos para mantener reducido el tiempo de permanencia. El producto de $\rho_{\text{gas}}^{0,5} \cdot u_{\text{gas}}$ se mueve en la columna en el intervalo de 0,5 a 1,7 Pa^{0,5}, siendo u_{gas} = velocidad de tubo vacío del gas ascendente, ρ_{gas} = densidad del gas ascendente. El elemento de enfriamiento brusco se opera a 30 mbares. La densidad de rociado asciende aproximadamente a 7 m³/m²h

53,9 moles/h de un gas de disociación que contienen 58 mol% de butanol y 28,7 mol% de 2,4-TDI (residuo de N₂ como gas de fluidización) se proporcionan en forma de gas a 280 °C a la segunda etapa del enfriamiento brusco de gas de disociación de carbamato. En la cabeza de la columna se proporcionan 81,0 moles/h de tetraglyme de forma líquida a 20 °C sobre el distribuidor. En la cabeza de la columna se extrae un flujo gaseoso de 38,3 moles/h. En la cabeza se encuentran 31,1 moles/h de isobutanol. La parte de tetraglyme en la cabeza asciende a 0,05 moles/h.

En la base de la columna se extraen 96,5 moles/h a 155 °C. Allí se encuentran 15,4 moles/h de 2,4-TDI.

La parte de alofanatos e isocianuratos en la base de la columna asciende a menos de 2 mol% con respecto a 2,4-TDI.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar isocianatos mediante disociación térmica de carbamatos, obteniéndose un gas de disociación de carbamato que contiene el isocianato correspondiente y el alcohol correspondiente, **caracterizado por que** el gas de disociación de carbamato se enfría bruscamente en presencia de un éter que actúa como inhibidor para la reacción de retorno del isocianato con el alcohol.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como éter se usa un polialquilenglicoldialquiléter y/o un polialquilenglicoldiariléter.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** como polialquilenglicoldialquiléter se usa un polietilenglicoldialquiléter.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** como polietilenglicoldialquiléter se usan una o varias de las sustancias indicadas a continuación: dietilenglicoldimetiléter, trietilenglicoldimetiléter y tetraetilenglicoldimetiléter.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** como éter se usa tetraetilenglicoldimetiléter.
6. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** como éter se usa un polipropilenglicoldialquiléter y/o un polipropilenglicoldiariléter.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** como polipropilenglicoldialquiléter se usan una o varias sustancias, elegidas a partir de la siguiente lista: dipropilenglicoldimetiléter, tripropilenglicoldimetiléter o tetrapropilenglicoldimetiléter.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el éter es una o varias sustancias, elegidas a partir de la siguiente lista: oxolano, dioxolano, trioxolano, diariléter, alquilariléter, difeniléter, ditoluiléter y dibenciléter.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en el caso de los carbamatos se trata de N,N'-tolueno-bis(O-alquiluretano), N,N'-tolueno-bis(O-alcoxalquiluretano), N,N'-tolueno-bis(O-ariluretano), N,N'-1,5-naftaleno-bis(O-dialquiluretano), N,N'-1,5-naftaleno-bis(O-alcoxialquiluretano), N,N'-1,5-naftaleno-bis(O-ariluretano), hexametileno-bis(O-alquiluretano), hexametileno-bis(O-alcoxialquiluretano), isoforona-bis(O-alquiluretano), isoforona-bis(O-alcoxialquiluretano), 4,4'-difenilmetandi-O-alquiluretano o 4,4'-difenilmetandi-O-alcoxialquiluretano.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** a la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco se añade una mezcla que consiste en el gas de disociación de carbamato y el éter.
11. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** la mezcla del gas de disociación de carbamato y el éter contiene de 0,1 a 20 moles de éter por cada mol de alcohol.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** la mezcla que consiste en el gas de disociación de carbamato y el éter tiene una temperatura de 150 a 500 °C y se descomprime durante la adición en la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la disociación química del carbamato se lleva a cabo en un reactor a una temperatura en el intervalo de 150 a 500 °C.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** aguas arriba de la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco está conectado un refrigerador de gas en el que se enfría el gas de disociación de carbamato hasta el límite de condensación del mismo.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** el tiempo de permanencia total en la etapa de procedimiento de enfriamiento brusco es inferior a 200 segundos.