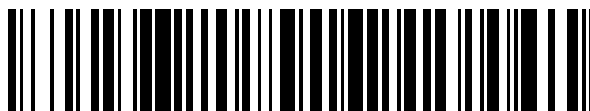


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 173**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/04 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2008** **E 08019172 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 2060560**

54 Título: **Preparación de isocianatos de color claro**

30 Prioridad:

14.11.2007 US 3000 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.09.2016

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (50.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE y
COVESTRO LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

STUTZ, HERBERT, DR.;
HALPAAP, REINHARD, DR. y
LEWKEBANDARA, TILAK SUREN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 582 173 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

Preparación de isocianatos de color claro

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a la preparación de isocianatos mediante la fosgenación de aminas en la fase gaseosa, teniendo estos isocianatos una proporción comparativamente baja de compuestos que imparten color.

Antecedentes de la invención

La fosgenación de aminas alifáticas o aromáticas para preparar isocianatos puede llevarse a cabo ventajosamente de forma particular en la fase gaseosa. Tales procedimientos se han conocido en principio desde hace mucho tiempo en la técnica anterior y ahora se han establecido en la industria (documento EP-B 289 840).

- 10 Un problema frecuente es que, por cualquier razón, estos isocianatos tienen color o se dan reacciones secundarias indeseables en posteriores etapas de modificación, por ejemplo la prepolimerización, la formación de biuret o la trimerización y en última instancia tienen un efecto adverso en el color de los poliisocianatos obtenidos. Se sabe del documento US-A-5 484 819 que las impurezas en las poliaminas aromáticas que se usan preparando los poliisocianatos correspondientes para usar en la preparación de espumas tienen una influencia en la decoloración de las espumas. El documento US-A-3 859 323 describe la síntesis de diisocianatos cicloalifáticos por fosgenación directa de los restos de poliamina, la posterior separación de los diisocianatos monoméricos y la mejora del rendimiento pirolizando el producto de reacción de cloruro de isocianato de carbamilo obtenido a partir de la fosgenación de las aminas. El procedimiento de destilación implica altos esfuerzos en términos de tiempo y costes. El grado de pureza y el color de los isocianatos sintetizados no se especifican. Las causas y las fuentes de tal decoloración son múltiples ya que no todas las impurezas presentes en las corrientes de suministro inevitablemente dan lugar en última instancia a una decoloración indeseable en los productos directos del procedimiento o sus productos corriente abajo.
- 15
- 20

Sumario de la invención

- 25 Se ha descubierto ahora sorprendentemente que los isocianatos que se obtienen mediante la fosgenación de aminas tienen un color claro o dan lugar a poliisocianatos particularmente de color claro a incoloros particularmente cuando las aminas parentales que se usan en la fosgenación tienen un valor de IPR (impurezas polarográficamente reducibles) de menos de 60 moles por millón de moles (mpm).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora para los fines de ilustración y no de limitación.

- 30 La presente invención por lo tanto proporciona el uso de aminas que tienen un valor de IPR de menos de 60 mpm en la preparación de isocianatos por medio de fosgenación.

- La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para preparar isocianatos haciendo reaccionar las aminas correspondientes con fosgeno en presencia o ausencia de un medio inerte, en el que la corriente de amina suministrada a la fosgenación de media tiene un valor de IPR de menos de 60 moles por millón de moles (mpm).
- 35

Se da preferencia a la corriente de amina que tenga de media un valor de IPR de menos de 40 mpm, en particular preferentemente menos de 20 mpm, muy en particular preferentemente menos de 10 mpm.

- El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferentemente en una única fase. Para los fines de la presente invención, esto significa que la mezcla y la reacción de los materiales de partida para formar el producto se dan en una zona de reacción. Después de que los productos hayan dejado la zona de reacción, se ha dado preferentemente la reacción completa de los grupos amino introducidos con el fosgeno. Esto particularmente vale la pena debido a que de otra manera los grupos amino sin reaccionar pueden dar lugar a la formación de clorhidrato o urea, que reducen el rendimiento total de isocianato y, debido a la formación de depósitos, reduce el tiempo por el cual el reactor puede operar.
- 40

- 45 Se da preferencia igualmente a la operación continua del procedimiento de la presente invención.

- El valor de IPR (impurezas polarográficamente reducibles) de las aminas se determina mediante la reducción en soluciones acuosas por polarografía diferencial de pulso (PDP) en presencia de acetato de cinc como patrón interno (-1,3 V frente a SCE a -1,5 V frente a SCE como un electrodo estático de gota de mercurio (EEGM) en una atmósfera de nitrógeno. Los valores de IPR se calculan a partir de la relación de alturas pico y de la concentración del cinc patrón interno.
- 50

Cálculo de la cantidad de Zn (μ mol) añadida como patrón interno (en 10 ml de solución madre):

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot 5 \text{ ml} \cdot 10 \text{ ml} \cdot F}{25 \text{ ml} \cdot 1000 \text{ ml} \cdot M(\text{Zn})}$$

- $n(\text{Zn})$ Cantidad (μmol) de acetato de cinc añadida como patrón interno
 $m(\text{Zn})$ Peso (g) del dihidrato de acetato de cinc usado en la solución madre (disuelto en agua hasta un volumen de 25 ml y diluido 1:200 con agua)
 5 $M(\text{Zn})$ Peso molecular de dihidrato de acetato de cinc: 219,53 g/mol
 F Factor de conversión $10^6 \mu\text{mol/mol}$

Cálculo del valor de IPR

$$w(\text{IPR}) = \frac{n(\text{Zn}) \cdot M(\text{amina}) \cdot I(\text{IPR}) \cdot 100}{m(\text{amina}) \cdot w(\text{amina}) \cdot I(\text{Zn})}$$

- 10 $w(\text{IPR})$ Contenido de IPR (mpm) de la muestra de amina
 $n(\text{Zn})$ Cantidad (μmol) de acetato de cinc añadida como patrón interno
 $m(\text{amina})$ Peso (g) de la amina a examinarse usado
 $M(\text{amina})$ Peso molecular de la amina (en el caso de hexametildiamina, 116,2 g/mol)
 $w(\text{amina})$ Contenido (%) de la amina en la muestra analizada
 $I(\text{IPR})$ Corriente (nA) del pico de IPR
 15 $I(\text{amina})$ Corriente (nA) del pico de amina

En el procedimiento de la presente invención, es posible usar todos los compuestos amino-funcionales que tienen al menos un grupo amino primario, preferentemente de 1 a 3 grupos amino, siempre que la corriente de amina suministrada a la zona de reacción cumpla los criterios anteriormente mencionados con respecto al valor medio de IPR. Es irrelevante si las aminas son alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas o aromáticas.

- 20 Los compuestos amino-funcionales preferidos normalmente tienen hasta 18 átomos de carbono y si está presente en la molécula una pluralidad de grupos amino, estos se separan entre sí por al menos dos átomos de carbono.

Se da preferencia a usar aminas del tipo anteriormente mencionado que pueden llevarse hacia la fase gaseosa sin descomposición.

- 25 Las aminas particularmente adecuadas para este fin son las diaminas y las triaminas basadas en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que tienen de 2 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos son 1,6-diaminohexano (hexametildiamina, HDA), 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA) y 4,4'- y/o 2,4'-diaminodiecilohexilmetano. Se da preferencia a usar 1,6-diaminohexano (HDA).

- 30 El procedimiento de la presente invención puede igualmente llevarse a cabo usando aminas aromáticas que pueden llevarse preferentemente hacia la fase gaseosa sin descomposición. Los ejemplos preferidos de aminas aromáticas son toluendiamina (TDA) como isómero 2,4 o 2,6 o una mezcla de los mismos, diaminobenceno, 2,6-xilidina, naftalendiamina (NDA) y 2,4' o 4,4'-metilendi(fenilamina) (MDA) o mezclas isoméricas de los mismos. Entre estos, se da preferencia a las diaminas, en particular preferentemente 2,4- y/o 2,6-TDA.

- 35 Los materiales de partida amina y fosgeno también pueden en cada caso suministrarse junto con un medio inerte en el espacio de reacción. El medio inerte es un medio, el cual a la temperatura de reacción, está en forma gaseosa en el espacio de reacción y no reacciona con los compuestos fabricados durante el transcurso de la reacción. El medio inerte se mezcla generalmente con amina y/o fosgeno antes de la reacción, pero también puede introducirse separadamente de las corrientes de suministro. Por ejemplo, pueden usarse nitrógeno, gases nobles tales como helio o argón o aromáticos tales como clorobenceno, diclorobenceno, xileno, monóxido de carbono o dióxido de carbono. Se da preferencia a usar nitrógeno y/o clorobenceno como medio inerte en el caso de la amina, y en el caso del fosgeno, se da preferencia a usar el cloruro de hidrógeno obtenido en la recuperación del fosgeno que se ha usado en exceso y/o monóxido de carbono, nitrógeno y/o clorobenceno.
- 40

- 45 Preferentemente, el medio inerte se usa en una cantidad tal que la relación de volúmenes de gas del medio inerte a los volúmenes de gas de amina o de fosgeno es de 0,001 a 5, preferentemente de 0,01 a 3, en particular preferentemente de 0,1 a 1. El medio inerte se introduce preferentemente en el espacio de reacción junto con las aminas.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo preferentemente de tal manera que los materiales de partida amina y fosgeno y también el isocianato formado en la zona de reacción están en el estado gaseoso en las condiciones de reacción, es decir, la formación de gotitas de líquido preferentemente se descarta.

- 50 El fosgeno se usa en una cantidad molar de 1,0 a 10 basándose en el grupo amina, preferentemente de 1,2 a 4 basándose en el grupo amina.

Para proporcionar las condiciones de reacción anteriormente mencionadas, las temperaturas en la zona de reacción son preferentemente mayores de 200 °C, en particular preferentemente mayores de 260 °C, muy en particular preferentemente mayores de 280 °C. El límite de temperatura superior es preferentemente no más de 570 °C, en particular preferentemente no más de 500 °C.

- 5 La reacción del fosgeno con amina en la respectiva zona de reacción se da a presiones absolutas de 10 kPa a < 2000 kPa (de 0,1 bar a < 20 bar), preferentemente de 50 kPa a 1000 kPa (de 0,5 bar a 10 bar), en particular preferentemente de 70 kPa a 500 kPa (de 0,7 bar a 5 bar), muy en particular preferentemente de 80 a 300 kPa (de 0,8 a 3 bar).

- 10 En general, la presión en las líneas de suministro hacia la zona de reacción es mayor que la presión indicada anteriormente en la propia zona de reacción. La presión en las líneas de suministro es preferentemente de 2 a 200 kPa (de 20 a 2000 mbar) mayor, en particular preferentemente de 3 a 100 kPa (de 30 a 1000 mbar) mayor que en la propia zona de reacción.

- 15 En general, la presión en las regiones del procedimiento contiguas a la zona real de reacción preferentemente es menor que en la propia zona de reacción. La presión allí es preferentemente de 1 a 50 kPa (de 10 a 500 mbar) menor, en particular preferentemente de 3 a 15 kPa (de 30 a 150 mbar) menor, que en la zona de reacción.

Los materiales de partida se introducen preferentemente en y pasan a través de la zona de reacción a una velocidad de flujo en cada caso de 3 a 100 m/s, preferentemente de 10 a 50 m/s.

- 20 Las velocidades de flujo de los dos materiales de partida se ajustan preferentemente dentro de los intervalos anteriormente mencionados de tal manera que se logre en la zona de reacción un tiempo medio de contacto de la mezcla de reacción de aminas y fosgeno generalmente de 0,01 segundos a menos de 15 segundos, preferentemente de > 0,04 segundos a < 10 segundos, en particular preferentemente de > 0,08 segundos a < 5 segundos. Para los presentes fines, el tiempo de contacto medio es el periodo de tiempo desde el comienzo de la mezcla de los materiales de partida hasta que dejan el espacio de reacción en su camino hacia la fase de tratamiento. En una realización preferida, el caudal en el procedimiento de la presente invención se caracteriza por un número de Bodenstein mayor de 10, preferentemente mayor de 100 y en particular preferentemente mayor de 250.

- 30 Las dimensiones del espacio de reacción y de las velocidades de flujo se seleccionan ventajosamente de tal manera que prevalezca un caudal turbulento, es decir, un caudal que tenga un número de Reynolds de al menos 2300, preferentemente al menos 2700, de la mezcla de reacción, donde el número de Reynolds se forma usando el diámetro hidráulico del espacio de reacción.

Como resultado del caudal turbulento, se logra un estrecho tiempo de residencia que tiene una desviación estándar baja de menos de un 10 %, preferentemente menos de un 6 %.

La zona de reacción preferentemente no tiene partes internas móviles.

- 35 La zona de reacción puede calentarse/enfriarse a través de su superficie externa. Para construir plantas de producción que tengan altas capacidades de planta, puede conectarse una pluralidad de tubos reactores en paralelo. Sin embargo, la reacción también puede llevarse a cabo adiabáticamente. Esto significa que la energía de calentamiento o de enfriamiento no fluye por medio de medidas de ingeniería a través de la superficie externa del volumen de reacción. La reacción preferentemente tiene lugar adiabáticamente.

- 40 Después de que la mezcla de reacción se haya hecho reaccionar en la zona de reacción, es necesario el rápido enfriamiento de los gases de reacción después de la reacción de fosgenación hasta temperaturas por debajo de 150 °C para evitar la formación de sub-productos indeseados como resultado de la descomposición térmica de monoisocianato/diisocianato/triisocianato o como resultado de la reacción adicional por oligomerización/polimerización, ya que los isocianatos formados no son térmicamente estables durante un periodo de tiempo prolongado a las temperaturas de reacción de 260 a 570 °C. El enfriamiento a temperaturas de 100 a 150 °C se lleva a cabo en una limpieza de fase única o multifase (interrupción con columna de limpieza) usando un disolvente inerte, como se describe en el documento EP-A1 1403248, col. 2, línea 39 - col. 3, línea 18.

- 45 Los disolventes adecuados son preferentemente hidrocarburos que pueden sustituirse opcionalmente por átomos halógenos, por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno y tolueno. Se da preferencia particular a usar monoclorobenceno como disolvente. También es posible usar el isocianato o una disolución del isocianato preparado, que también puede circular a través de un intercambiador de calor para retirar la energía, como disolvente. En la limpieza, el isocianato se transfiere selectivamente a la solución limpiadora. El disolvente se recupera del gas libre de isocianato que queda (exceso de fosgeno, cloruro de hidrógeno, cualquier medio inerte y el disolvente de la limpieza) por condensación parcial y el fosgeno se recupera posteriormente, por ejemplo, por medio de absorción en monoclorobenceno, y el cloruro de hidrógeno se purifica como se describe en la técnica anterior y se reutiliza como material sin tratar. La solución concentrada de isocianato obtenida en la columna de interrupción y limpieza preferentemente está liberada de cloruro de hidrógeno y fosgeno unidos físicamente (disueltos) y unidos químicamente por medio de rectificación y se separa en disolvente, sub-productos de bajo punto de ebullición,

isocianato y productos de alto punto de ebullición en etapas de destilación adicionales. Se da preferencia a usar el isocianato.

Los diisocianatos y/o los triisocianatos que pueden obtenerse de esta manera pueden usarse en particular ventajosamente en la producción de recubrimientos de poliuretano y también adhesivos y sellantes. Para este fin, se hacen reaccionar en primer lugar para formar poliisocianatos oligoméricos, por ejemplo isocianuratos, iminooxadiazindionas, biurets, uretdionas, alofanatos y/o prepolímeros, y también, si es apropiado, se bloquean por procedimientos conocidos en la industria.

Los diisocianatos y/o los triisocianatos que pueden obtenerse adhiriéndose a los valores de IRP de la presente invención en la corriente de amina dan lugar en el caso de los poliisocianatos alifáticos a números de color de Hazen de ≤ 150 APHA, preferentemente ≤ 100 APHA.

Ejemplos:

La presente invención se ilustra adicionalmente, pero no ha de limitarse, mediante los siguientes ejemplos.

La determinación del contenido de cloro hidrolizable (valor de HC) se llevó a cabo mediante titulación potenciométrica: la muestra a analizarse se mezcló con etanol y se dejó a reflujo durante 10 minutos para formar uretano. La mezcla obtenida se diluyó posteriormente con agua y se hidrolizó hirviendo a reflujo. El cloro ionógeno formado en este punto, después de la acidificación con ácido nítrico y la adición de una masa conocida de cloruro sódico, se tituló de forma argentométrica con una solución patrón de nitrato de plata. La titulación se llevó a cabo controlando el desvío (titulación en equilibrio) con la introducción en aumento de reactivo y la detección automática del punto de equivalencia.

Ejemplo 1

En un tubo reactor provisto con una fase de condensación de isocianato corriente abajo y un tratamiento posterior del isocianato, se preparó diisocianato de hexametileno continuamente a partir de los materiales de partida hexametildiamina y fosgeno por reacción en la fase gaseosa. Las temperaturas de las dos corrientes de suministro eran 300 °C. La presión en el tubo reactor era ligeramente superior a la presión atmosférica a 140 kPa (1400 mbar). El fosgeno se usó en un exceso teórico de 100 % en moles. Como resultado de las condiciones de reacción adiabáticas, la temperatura en el reactor se elevó a aproximadamente 450 °C.

La hexametildiamina suministrada hacia la reacción tenía un contenido de IPR de menos de 10 mpm (moles por millón de moles).

El producto de reacción diisocianato de hexametileno (DIH), después de dejar el reactor, se condensó, se separó del sub-producto cloruro de hidrógeno, de los inertes y del fosgeno en exceso y se purificó posteriormente en la secuencia de destilación. El DIH obtenido tenía un contenido de cloro hidrolizable de 15 ppm.

El DIH obtenido de esta manera se procesó adicionalmente (de forma análoga al Ejemplo 2 del documento EP 1158013 A1, p. 5) para formar un biuret, un poliisocianato trifuncional que tiene una presión de vapor muy baja que se emplea en sistemas de recubrimiento de superficies. El biuret es prácticamente transparente e incoloro con un número de color de Hazen de 30 APHA.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

El Ejemplo 1 se repitió bajo las mismas condiciones de reacción.

La hexametildiamina suministrada a la reacción tenía un contenido de IRP en el intervalo de 60 a 80 mpm (moles por millón de moles); la media eran 75 mpm.

El DIH obtenido a partir de la secuencia de destilación tenía un contenido de cloro hidrolizable de 40 ppm.

El DIH obtenido de esta manera se procesó adicionalmente como en el Ejemplo 1 para formar un biuret, un poliisocianato trifuncional que tiene una presión de vapor muy baja que se emplea en sistemas de recubrimiento de superficies. El biuret tiene un color amarillento claro con un número de color de Hazen de 80 APHA.

Aunque la presente invención se ha descrito con detalle anteriormente con el fin de la ilustración, ha de entenderse que tal detalle es solamente para ese fin y que pueden realizarse variaciones del mismo por los expertos en la materia sin salir del espíritu y del ámbito de la presente invención salvo lo que pueda limitarse por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. En un procedimiento de preparación de un isocianato haciendo reaccionar la amina correspondiente con fosgeno en presencia o ausencia de un medio inerte, la mejora comprende la corriente de amina suministrada a la fosgenación teniendo de media un valor de IPR de menos de 60 moles por millón de moles (mpm).
- 5 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de amina tiene un valor de IPR de menos de 10 mpm.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fosgenación se lleva a cabo en la fase gaseosa.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la fosgenación de la amina se preforma de tal manera que no ocurre la formación de gotitas de líquido en la zona de reacción.
- 10 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la amina se selecciona del grupo que consiste en aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de fosgeno suministrada hacia la zona de reacción tiene un contenido de HCl de un 0,1 a un 10 % en peso.
- 15 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el medio inerte se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, monóxido de carbono, clorobenceno y mezclas de los mismos.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción en una zona de reacción se lleva a cabo por encima de 200 °C pero no más de 570 °C y a presiones absolutas de de 0,8 a 3 bares, siendo la presión en las líneas de suministro de amina o de fosgeno de de 20 a 2000 mbar por encima de la presión en la zona de reacción y la presión en las zonas corriente abajo de la zona de reacción siendo de de 10 a 500 mbar por debajo de la presión en la zona de reacción.
- 20 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la amina y el fosgeno se suministran a, y se pasan a través de, una zona de reacción a una velocidad de flujo en cada caso de 3 a 100 m/s y el tiempo medio de contacto de la mezcla de reacción de aminas y fosgeno es de 0,01 segundos a menos de 15 segundos.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento se opera adiabáticamente.