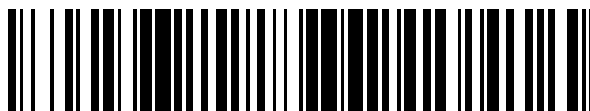


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 993**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2015** **PCT/EP2015/058550**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015** **WO15162106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2015** **E 15718846 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018** **EP 3134384**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de isocianatos en dialquilcarbonatos como solventes**

30 Prioridad:

23.04.2014 EP 14165533

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

22.04.2019

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HEILIG, MANFRED;
SCHULZ, THOMAS;
MATTKE, TORSTEN;
NEVEJANS, FILIP;
THIELE, KAI y
MAIXNER, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 709 993 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 fabricación de isocianatos en dialquilcarbonatos como solventes

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de isocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno en un solvente.

- 5 Se sabe fabricar isocianatos a partir de aminas y fosgeno. La reacción es ejecutada, dependiendo del tipo de amina, en fase gaseosa o en fase líquida, tanto de manera discontinua como también continua (W. Siefken. Liebigs Ann. 562, 75 (1949)). La fabricación continua de isocianatos orgánicos mediante reacción de aminas orgánicas primarias con fosgeno es descrita frecuentemente y es ejecutada a escala industrial (véase Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, volumen 7 (Polyurethane), 3ª edición revisada, editorial Carl Hanser, Munich-Viena, p. 76 y siguientes (1993)). En particular los isocianatos aromáticos TDI (toluendiisocianato) y MDI (metilendifenildiisocianato), PMDI (polimetilenpolifenilendiisocianato) y mezclas de MDI y PMDI así como los isocianatos alifáticos HDI (hexametildiisocianato) e isoforondiisocianato (IPDI) son preparados a escala industrial.

Las síntesis actuales a escala industrial de los diisocianatos aromáticos MDI y TDI y de los diisocianatos alifáticos HDI e IPDI ocurren casi exclusivamente en procedimientos continuos.

- 15 Por ejemplo en el documento DE 844 896 se describe un procedimiento continuo para la ejecución de la reacción en varios recipientes atravesados de manera continua. Por regla general, la forma de realización continua del procedimiento tiene dos etapas. En la primera etapa de la fosgenación, la amina reacciona con fosgeno hasta dar el correspondiente cloruro de carbamoilo y cloruro de hidrógeno y hasta clorhidrato de amina. La reacción entre amina y fosgeno es muy rápida, fuertemente exotérmica y ocurre ya a temperaturas muy bajas. Para minimizar la formación de productos secundarios y sustancias sólidas, por ello la amina y fosgeno tienen que mezclarse rápidamente, ambos dado el caso con solventes orgánicos, por eso la primera etapa de fosgenación ocurre por regla general en un órgano de mezcla, preferiblemente en una boquilla. La segunda etapa de la fosgenación comprende tanto la descomposición del cloruro de carbamoilo hasta dar el isocianato deseado y hasta cloruro de hidrógeno, como también la fosgenación del clorhidrato de amina hasta el cloruro de carbamoilo. La temperatura de la segunda etapa de fosgenación es por regla general mayor a la de la primera.

- 30 Como solventes se habían usado hasta ahora hidrocarburos aromáticos clorados como diclorobenceno, clorobenceno, triclorobenceno o mezclas de ellos, hidrocarburos aromáticos o alifáticos como tolueno, xileno, benceno, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, bifenilo, cetonas como 2-butanona, metilisobutilcetona, ésteres como dietilsoftalato, etilacetato, butilacetato, nitrilos como acetonitrilo así como sulfolano. Los rendimientos de isocianato alcanzados al respecto requieren sin embargo todavía mejoramiento. El documento GB 1,146,664 describe un procedimiento para la fabricación de poliisocianatos orgánicos mediante fosfogénación de aminas y poliaminas en mono-, di- o triclorobenceno.

Es objetivo de la invención suministrar un procedimiento mejorado para la fabricación de isocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno en fase líquida.

- 35 De modo sorprendente se encontró que los dialquilcarbonatos se adecuan particularmente bien como solventes para la fosgenación de aminas primarias hasta isocianatos. Los ensayos han mostrado que en dialquilcarbonatos como solventes se alcanzan rendimientos más elevados respecto a isocianato que en otros solventes, por ejemplo en compuestos cloroaromáticos. Se alcanza también un mayor rendimiento de isocianato en mezclas de dialquilcarbonatos y compuestos cloroaromáticos. Es tanto más sorprendente, como esperaría el experto, que las aminas primarias reaccionan con dialquilcarbonatos hasta dar uretanos, con lo que tendría que reducirse el rendimiento de isocianato.

De manera alternativa para alcanzar un mayor rendimiento de isocianato, puede trabajarse también -para rendimiento constante de isocianato - con menor exceso de fosgeno o con menor dilución.

- 45 Con ello es objetivo de la invención un procedimiento para la fabricación de isocianatos, mediante reacción de aminas primarias con fosgeno en un solvente, caracterizado porque el solvente contiene un dialquilcarbonato y la amina primaria es elegida de entre el grupo consistente en toluendiamina (TDA), difenilmetanodiamina (MDA) y polimetilenpolifenilendiisocianato (pMDA).

Los dialquilcarbonatos adecuados son dialquil-C₁-C₆-carbonatos simétricos o asimétricos. Los dialquilcarbonatos preferidos son dimetilcarbonato, dietilcarbonato, di-n-propilcarbonato y diisopropilcarbonato.

- 50 El dialquilcarbonato puede estar presente en mezcla con otro solvente. Otros solventes adecuados son hidrocarburos aromáticos clorados como monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno o mezclas de ellos, hidrocarburos aromáticos o alifáticos como tolueno, xileno, benceno, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, bifenilo, cetonas como 2-butanona, metilisobutilcetona, ésteres como dietilsoftalato, etilacetato,

butilacetato, nitrilos como acetonitrilo, así como sulfolano.

Otros solventes preferidos son hidrocarburos aromáticos clorados como monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno o mezclas de ellos. Se prefieren monoclorobenceno y o-diclorobenceno. Los otros solventes pueden estar presentes en cantidades de 10 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso, referidas a la suma de solventes (dialquilcarbonatos más otros solventes).

Las mezclas preferidas de solvente contienen de 50 a 100 % en peso de dialquilcarbonato, preferiblemente dietilcarbonato, y 0 a 50 % en peso de hidrocarburos aromáticos clorados, de modo particular preferiblemente monoclorobenceno y/u o-diclorobenceno.

Las aminas primarias que reaccionan en el procedimiento de acuerdo con la invención son toluilendiamina (TDA), difenilmetandiamina (MDA) y polimetilénpolifenilénpoliamina (PMDA). Según el procedimiento de acuerdo con la invención éstas reaccionan hasta toluilendiisocianato (TDI), metilendifenilendiisocianato (MDI) o polimetilénpolifenilénpoliisocianato (PMDI). Otras aminas primarias que pueden reaccionar con el procedimiento de acuerdo con la invención son isoforondiamina, hexametilendiamina o 1,5-naftalenodiamina, que reaccionan hasta isoforondiisocianato (IPDI), hexametilendiisocianato (HDI) o 1,5-naftalendiisocianato.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción ocurre en por lo menos dos etapas, en la que la primera etapa es ejecutada en un órgano de mezcla y la segunda etapa es ejecutada en por lo menos un equipo de residencia. Puede seguir una tercera etapa, que es ejecutada en por lo menos un equipo de separación de materiales. Por ejemplo la fabricación de metilendiisocianato (MDI) es ejecutada preferiblemente en dos etapas, pero puede ser ejecutada también en tres etapas. La fabricación de toluilendiisocianato es ejecutada en general en tres etapas. Preferiblemente, la presión en cada una de las sucesivas etapas es menor que en la etapa precedente.

En la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre esencialmente la reacción de la amina hasta cloruro de carbamoilo y clorhidrato de amina, en la segunda etapa ocurre esencialmente a la reacción del clorhidrato de amina formado en la primera etapa, hasta dar cloruro de carbamoilo y en la tercera etapa ocurre esencialmente la escisión del cloruro de carbamoilo hasta isocianato y cloruro de hidrógeno. En la primera etapa se mezclan la corriente de alimentación que contiene la amina y solvente o mezcla de solventes mezclados previamente, y la corriente de alimentación que contiene fosgeno, que además puede contener cloruro de hidrógeno y/o solvente, en la cual la mezcla de las corrientes de alimentación ocurre en general muy rápidamente.

Al respecto, la reacción entre la amina orgánica y fosgeno es ejecutada en dos, tres o varias etapas, en dialquilcarbonato como solvente inerte con un exceso de fosgeno de en general 1 a 1000 %, preferiblemente 50 a 450 % de exceso sobre la cantidad estequiométrica de fosgeno, en la que en cada una de las etapas ocurre una reducción de la presión. La primera etapa de fosgenación comprende un mezclador estático, preferiblemente una boquilla. La presión antes de la boquilla es preferiblemente 3 a 70 bar, en particular 15 a 45 bar. La diferencia de presión entre las boquillas es por lo menos 0,5 bar. La temperatura en la primera etapa es preferiblemente 80 a 190 °C, en particular 90 a 150 °C. La segunda etapa comprende uno o varios equipos de residencia, preferiblemente un equipo de residencia, el cual es operado a una presión de 1,5 a 35 bar, preferiblemente 2 a 25 bar. Detrás de la boquilla, mediante una válvula u otro dispositivo adecuado para ello, se reduce la presión del equipo de residencia de la segunda etapa. Sin embargo, para la reducción de la presión, puede usarse también la pérdida natural de presión de la boquilla.

También, el reactor de la primera etapa puede estar integrado en el reactor de la segunda etapa. En particular puede sumergirse una boquilla mixta en la fase gaseosa o preferiblemente en la fase líquida del segundo reactor, es decir puede encontrarse parcial o totalmente dentro de ellas. También puede conducirse la descarga de la boquilla con una tubería, un tubo de inmersión o un tubo de inserción, en el gas o preferiblemente en la fase líquida del reactor de la segunda etapa.

La temperatura de la segunda etapa es en general de 80 a 190 °C, preferiblemente de 90 a 150 °C. Como tipo de reactor para la segunda etapa entran en consideración reactores de tubos, recipientes con agitación, equipos de residencia no agitados, equipos de separación de fases y otros equipos. El reactor puede exhibir una pared de reactor que puede ser calentada o un intercambiador de calor interno. El reactor puede estar equipado también con un circuito de bombeo, en el que éste a su vez puede contener un intercambiador de calor para el ajuste de la temperatura del reactor. En el caso de un recipiente con agitación, un equipo de residencia no agitado o dado el caso también un equipo de separación de fases, preferiblemente se reduce la presión de la fase líquida con control de nivel y de la fase gaseosa con control de presión, en el reactor de la tercera etapa. Sin embargo, también puede conducirse la fase gaseosa que contiene principalmente fosgeno, cloruro de hidrógeno y dado el caso solvente, directamente para el procesamiento, como separación en fosgeno, cloruro de hidrógeno y solvente o en mezclas de ellos. El reactor de residencia de la segunda etapa puede, dependiendo del tiempo deseado de residencia y capacidad de la instalación, caracterizarse por mayores dimensiones y volumen, lo cual puede ser desventajoso

desde los aspectos de costes o seguridad, como retención de fosgeno a elevada presión. En este caso, el reactor de la segunda etapa puede estar también construido por dos o varios reactores y tipo de reactores iguales o también diferentes, que pueden estar conectados en paralelo o, dado el caso para influir en el espectro de tiempo de residencia, también en serie.

5 El reactor de la, dado el caso presente, tercera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención es operado a una presión de 1,5 a 20 bar, preferiblemente a 2 a 16 bar. Detrás del reactor de tiempo de residencia de la segunda etapa, se reduce la presión mediante una válvula u otro dispositivo adecuado para el efecto, sobre la presión del tercer reactor. Dado el caso puede usarse también una caída natural de presión.

10 La temperatura de la tercera etapa es en general de 80 a 190 °C. Como tipo de reactor para el tercer reactor se usa una columna, en particular una columna de reacción, como se describe por ejemplo en el documento WO 99/54289. La temperatura de fondo es en general de 80 a 190 °C y la temperatura de cabeza es de 50 a 120 °C. La columna usada como reactor de la tercera etapa puede ser usada también para eliminar el exceso de fosgeno de la mezcla de reacción. Con ello, el reactor de la tercera etapa no es desventajosamente grande, el reactor de la tercera etapa puede estar construido también por dos o varias columnas del mismo tipo o también diferentes, que
15 están conectadas en serie.

La descarga de fondo de la columna de reacción es procesada con métodos corrientes, para la eliminación del fosgeno dado el caso aun presente y para la separación del solvente. A continuación, en el caso de la fabricación de TDI, el TDI crudo es sometido a una separación de sustancias que entran difícilmente en ebullición y destilación de purificación. Del vapor de escape de la columna de reacción y dado el caso del reactor de residencia de la
20 segunda etapa, se separan de manera conocida fosgeno, cloruro de hidrógeno y dado el caso solvente y dado el caso se retornan.

La invención es aclarada en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1 (ejemplo de comparación)

25 En un recipiente de temperatura constante con agitación se colocaron 1300 g de monoclorobenceno y 130 g de fosgeno a 50 °C. En un periodo de 1 h se dosificó una mezcla de 100 g de PMDA y 1300 g de monoclorobenceno al recipiente mediante un tubo de inmersión, en lo cual se mantuvo la temperatura en 50 °C. Se condujo la fase gaseosa mediante un enfriador de hielo seco con retorno, a una columna de lavado. Una vez terminada la dosificación se calentó la mezcla de reacción a aproximadamente 120 °C y a continuación se evaporaron parte del
30 solvente y el resto de fosgeno. A continuación, de la mezcla remanente de reacción se separó en un evaporador rotativo bajo vacío (50 mbar) primero a 100 °C y por último a 180 °C por en cada caso una hora, el residuo de solvente. A continuación se determinó el número de NCO de la muestra (fracción en peso de grupos NCO en la muestra), por medio de titulación como medida del rendimiento, en 31,8 % en peso.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

35 Se repitió el ensayo descrito anteriormente, en lo cual en el recipiente en lugar de 1300 g de monoclorobenceno se colocó ahora una mezcla de 520 g de dietilcarbonato y 780 g de monoclorobenceno. El número determinado de NCO fue de 32,2 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de isocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno en un solvente, caracterizado porque el solvente contiene un dialquilcarbonato y la amina primaria es elegida de entre el grupo consistente en tolulendiamina (TDA), difenilmetandiamina (MDA) y polimetilénpolifenilénpoliamina (pMDA).
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el dialquilcarbonato es elegido de entre el grupo consistente en dimetilcarbonato, dietilcarbonato, di-n-propilcarbonato y diisopropilcarbonato.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el dialquilcarbonato está presente en la mezcla con otro solvente.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el otro solvente es un clorohidrocarburo aromático.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el clorohidrocarburo aromático es elegido de entre el grupo consistente en monoclorobenceno y o-diclorobenceno.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque el solvente contiene 50 a 100 % en peso de dietilcarbonato y 0 a 50 % en peso del clorohidrocarburo aromático como otro solvente, referido a la suma de dialquilcarbonato y otro solvente.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción ocurre en por lo menos dos etapas, en las que la primera etapa es ejecutada en un órgano de mezcla y la segunda etapa es ejecutada en por lo menos un equipo de residencia.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción es ejecutada en por lo menos tres etapas, en la que la tercera etapa es ejecutada en por lo menos un equipo de separación de materiales, y la presión en cada etapa subsiguiente es inferior que la de la etapa precedente.