



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 314 330**

(51) Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04028815 .1**

(96) Fecha de presentación : **06.12.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1555258**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de diisocianatos y/o triisocianatos.**

(30) Prioridad: **18.12.2003 DE 103 59 627**

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.
51368 Leverkusen, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

(72) Inventor/es: **Meyn, Jürgen y
Stutz, Herbert**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 314 330 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 preparación de diisocianatos y/o triisocianatos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de diisocianatos y/o triisocianatos mediante fosgenación de diaminas y/o triaminas correspondientes en fase gaseosa.

La preparación de isocianatos mediante reacción de aminas con fosgeno en fase gaseosa se conoce desde hace tiempo (véase, Siefken, Annalen 562, 108 (1949)). Se pueden llevar a cabo reacciones en fase gaseosaeosa del tipo más diverso. Para la mezcla de los productos de partida se usan boquillas, quemadores o tubos de mezcla. Para la fosgenación en fase gaseosa de diisocianatos se describe completamente en general el uso de boquillas. A este respecto se trata, como se describe por ejemplo en el documento EP-A1-0593334, de boquillas de chorro plano o tubos de alimentación concéntricos. A este respecto se pulveriza normalmente uno de los productos de partida por una boquilla dispuesta céntricamente en la corriente del segundo producto de partida, que fluye por el espacio anular en torno al tubo de la boquilla con menor velocidad. El producto de partida que fluye más rápidamente succiona a este respecto el producto de partida que fluye lentamente y se llega a la mezcla. Después de un tiempo y/o trayectoria, que dependen del diámetro y de la diferencia en la velocidad de corriente de los productos de partida, se alcanza una mezcla completa de los productos de partida. A la mezcla se le suma la reacción química. La fosgenación en fase gaseosa de aminas es una reacción cuya velocidad es determinada por la mezcla de los productos de partida. Debido a que los isocianatos que se generan pueden desencadenar reacciones subsiguientes con las aminas, para la consecución de una selectividad elevada en el diisocianato deseado es necesaria una mezcla rápida y un exceso de fosgeno. Debido a los procesos de desmezcla se llega a la reacción del diisocianato con diamina que no ha reaccionado de la corriente de producto de partida con generación de sedimentos sólidos. Con esto se llega a la contaminación del reactor por debajo de la zona de mezcla y a obturaciones del reactor.

25 Con un agrandamiento del reactor, que se configura frecuentemente como reactor tubular, se necesita también un agrandamiento de la boquilla de mezcla, que está configurada frecuentemente como boquilla de chorro plano. Con el agrandamiento del diámetro de la boquilla de chorro plano se reduce también la velocidad de la mezcla del chorro central con la gran trayectoria de difusión requerida y aumenta el peligro de desmezcla, lo que conduce de nuevo a la generación de impurezas poliméricas y con ello deposiciones sólidas en el reactor.

30 En el documento GB-PS 1165831 se lleva a cabo la reacción en un reactor tubular equipado con un agitador mecánico. El reactor se parece a un evaporador de capa fina, en el que el agitador mezcla los gases y simultáneamente restriega las paredes calientes del reactor tubular, para impedir así una formación de material polimérico en la pared del tubo. El uso de un agitador de circulación rápida en el espacio con fosgeno calentado a 300°C requiere no obstante gran coste de seguridad industrial para sellar el reactor y conservar el agitador en el medio altamente corrosivo.

35 El documento FR 2325637 describe la fosgenación de aminas en fase líquida, en donde se usan varias corrientes parciales conducidas paralelamente de mezclas de monoclorobenceno-fosgeno o monoclorobenceno-amino. No se hace indicación alguna a las superficies transversales de las corrientes parciales y/o una transferencia en la fosgenación en la fase gaseosa.

40 Los documentos US 5633396 y EP 1319655 se refieren ambos a la fosgenación en fase gaseosa, en donde en la última solicitud se hace referencia sin embargo a la influencia de la geometría del reactor y relaciones de tamaños. Sin embargo no se hace referencia a la aplicabilidad de una boquilla de paso anular o incluso a sus ventajas.

45 Por tanto es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de diisocianatos y/o triisocianatos en fase gaseosa, en el que los productos de partida diamina y fosgeno se puedan mezclar más rápidamente y mejor en un reactor sin deflectores móviles y en el que se pueden evitar la generación de impurezas poliméricas y de deposiciones en el reactor.

50 Se ha encontrado ahora que es posible preparar diisocianatos y/o triisocianatos (ciclo)alifáticos o aromáticos mediante fosgenación en fase gaseosa de diaminas y/o triaminas correspondientes con eliminación de las desventajas citadas del estado de la técnica, si se mezcla con alta velocidad una corriente de producto de partida por un paso anular, que está dispuesto céntricamente en la corriente del otro producto de partida. Con esto la trayectoria de difusión para la mezcla llega a ser muy pequeña y los tiempos de mezcla muy cortos. La reacción puede transcurrir entonces con mayor selectividad hasta el diisocianato deseado. Se reducen con ello la generación de impurezas poliméricas y deposiciones.

60 Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de diisocianatos y triisocianatos de fórmula general (I)



(I),

ES 2 314 330 T3

en la que

5 R representa un resto hidrocarburo (ciclo)alifático o aromático con hasta 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 13 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos NCO estén dispuestos al menos 2 átomos de carbono y

n representa el número 2 ó 3,

mediante fogenación de las diaminas y/o triaminas correspondientes de fórmula general (II)



(II),

en la que

15 R representa un resto hidrocarburo (ciclo)alifático o aromático con hasta 15, preferiblemente 4 a 13 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos amino estén dispuestos al menos dos átomos de carbono y

20 n representa el número 2 ó 3,

en fase gaseosa en un reactor tubular, que presenta un tubo guía de doble pared que se extiende centralmente en la dirección del eje de rotación del reactor tubular, en donde entre la pared interior y la exterior del tubo guía de doble pared está configurado un paso anular concéntrico, y en donde la relación de la superficie transversal del reactor tubular que está delimitada por la pared interior del tubo guía de doble pared, respecto a la superficie transversal del reactor tubular que está delimitada por la pared del reactor tubular y la pared exterior del tubo guía de doble pared es de 1:0,5 a 1:4, preferiblemente de 1:1 a 1:3,

25 en el que las diaminas y/o triaminas en forma de vapor y fosgeno se calientan por separado unas del otro a temperaturas de 200°C a 600°C,

30 y las diaminas y/o triaminas en forma de vapor se alimentan al reactor tubular por el paso anular concéntrico con una velocidad de corriente media de 20 a 150 m/s, preferiblemente de 40 a 100 m/s, y se alimenta fosgeno al reactor tubular por las superficies trasversales que quedan del reactor tubular con una velocidad de corriente media de al menos 1 m/s, preferiblemente 5 a 15 m/s.

35 Las diaminas en forma de vapor se pueden alimentar también dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte al reactor tubular. Gases inertes adecuados son, por ejemplo, nitrógeno o gases nobles como helio o argón. Preferiblemente se usa nitrógeno. Son disolventes adecuados, por ejemplo, clorobenceno, o-clorobenceno, tolueno, xileno, clorotolueno, cloronaftalina, decahidronaftalina. Se usa preferiblemente clorobenceno.

40 La mezcla de ambos productos de partida en forma de gas tiene lugar según el procedimiento de acuerdo con la invención en las superficies de separación en forma de anillo de los chorros de productos de partida diamina y fosgeno.

45 Son materiales de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención diaminas y/o triaminas de fórmula general (II),



(II),

50 en la que

R representa un resto hidrocarburo (ciclo)alifático o aromático con hasta 15, preferiblemente de 4 a 13 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos amino estén dispuestos al menos dos átomos de carbono y

55 n representa el número 2 ó 3.

Ejemplos típicos de diaminas alifáticas adecuadas se citan en el documento EP-A1-0289840 en la columna 3, líneas 19 a 26. Ejemplos de triaminas alifáticas adecuadas se citan, por ejemplo, en el documento EP-A-749958 en la columna 3, líneas 18 a 22 y líneas 28 a 31. Son especialmente adecuados 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano (HDA), 1,11-diaminoundecano, 1,4-diaminoclohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 2,3-, 2,4- y 2,6-diamino-1-metilciclohexano así como sus mezclas, 1,3,5-triisopropil-2,4-diaminociclohexano, 2,4- y 2,6-diamino-1-isopropilciclohexano o sus mezclas y bis-(p-aminociclohexil)-metano.

65 Se prefieren isoforondiamina (IPDA), hexametilendiamina (HDA) y bis(p-aminociclohexil)metano.

Ejemplos típicos de diaminas aromáticas adecuadas son los isómeros puros o las mezclas de isómeros de diaminobenceno, de diaminotolueno, de diaminodimetilbenceno, de diaminonaftaleno así como del diaminodifenilmetano, se

ES 2 314 330 T3

prefieren mezclas de 2,4/2,6-toluilendiamina de relaciones de isómeros 80/20 y 65/35 o el isómero 2,4-toluilendiamina puro.

Como triamina se usa preferiblemente 1,8-diamino-4-(aminometil)octano, triaminononano.

Las aminas de partida de evaporan antes de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención y se calientan de 200°C a 600°C, preferiblemente de 300°C a 500°C y dado el caso se alimentan diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte al reactor.

El fosgeno usado en la fosgenación se calienta igualmente antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura dentro del intervalo de 200°C a 600°C, preferiblemente de 300°C a 500°C.

Para la realización de la reacción de acuerdo con la invención se conducen de forma continua al reactor tubular la corriente pre-calentada que contiene di- y/o triaminas o mezclas de di- y/o triaminas y la corriente pre-calentada que contiene fosgeno.

Los reactores tubulares están constituidos por lo general de acero, vidrio, acero aleado o esmaltado y presentan una longitud que es suficiente para posibilitar en las condiciones del procedimiento una conversión completa de la diamina con el fosgeno. La corriente de fosgeno se alimenta por lo general en un extremo del reactor tubular. En esta corriente de fosgeno se mezcla, mediante una paso anular concéntrica dispuesta en simetría radial, la amina con alta velocidad. El fosgeno se alimenta al reactor tubular a este respecto tanto por la superficie transversal que está delimita por la pared interior del tubo guía de doble pared como también por la superficie transversal que está delimitada por la pared del reactor tubular y la pared exterior del tubo guía de doble pared.

La zona de mezcla se mantiene preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 200°C y 600°C, preferiblemente de 300°C y 500°C, en donde esta temperatura se puede mantener constante dado el caso con calentamiento del reactor tubular.

En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención la presión se encuentra en los conductos de alimentación al reactor tubular preferiblemente en 20 kPa (200 mbar) a 400 kPa (4000 mbar) y al comienzo del reactor tubular en 15 kPa (150 mbar) a 200 kPa (2000 mbar). Con el mantenimiento constante de una presión diferencial adecuada se ajusta una velocidad de corriente de la corriente de fosgeno a la entrada en el reactor tubular de al menos 1 m/s, preferiblemente 2 m/s a 60 m/s, con especial preferencia de 3 a 20 m/s, con muy especial preferencia de 5 a 15 m/s.

La mezcla de la amina se realiza por un paso anular concéntrico con una velocidad de 20 a 150 m/s, preferiblemente de 40 a 100 m/s. La mezcla de ambos productos de partida en forma de gas, diamina y fosgeno, tiene lugar en las superficies de separación en forma de anillo de los chorros de productos de partida.

En estas condiciones de reacción imperan dentro del espacio de reacción por lo general relaciones de corriente turbulentas.

La invención se aclara a continuación a la vista de la figura.

La figura muestra un reactor tubular 1 que es adecuado para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención. El reactor tubular 1 contiene una pared 2 cilíndrica, que configura el espacio de reacción 9 y una cubierta 3, que cierra el espacio de reacción cilíndrico en un extremo de la pared 2 cilíndrica hacia el exterior. En los laterales opuestos a la cubierta 3 el reactor tubular 1 se encuentra abierto. En la cubierta 3 está dispuesta una abertura céntricamente, lo que significa en simetría de rotación respecto al eje de rotación 8 de la pared 2 cilíndrica, que está ocupada por una pieza tubular 4 cilíndrica que sobresale sobre ambos lados de la cubierta 3. En el lado que penetra en el espacio de reacción 9 la pieza tubular 4 desemboca a través de conducciones de unión 5 en un tubo guía 6 de doble pared que está dispuesto céntricamente, lo que significa en simetría de rotación respecto al eje de rotación 8 de la pared 2 cilíndrica, en el espacio de reacción 9. El reactor tubular 1 presenta adicionalmente a la altura de la pieza tubular 4 una tobera de alimentación 7 dispuesta en la pared 2 cilíndrica.

La corriente A que contiene diaminas y/o triaminas fluye por la pieza tubular 4, las conducciones de unión 5 y el tubo guía 6 de doble pared y sale finalmente del tubo guía de doble pared en forma de un chorro anular. La corriente B que contiene fosgeno fluye aproximadamente a la altura de la pieza tubular 4 por la tobera de alimentación 7 directamente al espacio entre la pared 2 cilíndrica y la pieza tubular 4 y fluye en torno a la pieza tubular 4, las conducciones de unión 5 así como el tubo guía 6 de doble pared. A este respecto en el tubo guía 6 de doble pared se fluye tanto por la superficie transversal libre que está delimitada por la pared interior del tubo guía de doble pared, como también por la superficie transversal libre que está delimitada por la pared 2 cilíndrica del reactor tubular y la pared exterior del tubo guía de doble pared. Las trayectorias de corriente de los productos de partida A y B están indicadas a este respecto por las flechas en línea en la figura. La corriente A que contiene las di- y/o triaminas sale del tubo guía 6 de doble pared en forma de un chorro libre en forma anular y se mezcla luego en corriente por lo general turbulenta con la corriente B que contiene fosgeno, en donde se forman los di- y/o triisocianatos correspondientes.

ES 2 314 330 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

5 (Ejemplo de acuerdo con la invención)

A un reactor tubular según la figura 1 con etapas de condensación de isocianato y de procesamiento de isocianato subsiguiente a continuación de aquellas se le alimentan de forma continua como corriente de producto de partida A, una mezcla de isoforondiamina-gas inerte y como corriente de producto de partida B, fosgeno. Las temperaturas de ambas corrientes de productos de partida son 300°C. La presión en el reactor tubular se encuentra poco por encima de la presión atmosférica a 140 kPa (1400 mbar).

La velocidad del componente A en el tubo guía 6 de doble pared es aproximadamente 60 m/s, la del componente B antes de la mezcla aproximadamente 7 m/s. A este respecto la relación de superficie transversal del reactor tubular 1 que está delimitada por la pared interior del tubo guía 6 de doble pared, respecto a la superficie transversal del reactor tubular que está delimitada por la pared 2 cilíndrica del reactor tubular y por la pared exterior de tubo guía de doble pared, es 1:1.

La velocidad de la mezcla de reacción en la salida del reactor es aproximadamente 17 m/s.

20 El producto de reacción isoforondiisocianato (IPDI) se condensa tras abandonar el reactor, se separa del fosgeno en exceso y del producto secundario cloruro de hidrógeno y a continuación se conduce a una purificación. En cuatro puntos de medida de la temperatura situados aguas abajo del tubo guía 6 de doble pared se mide la temperatura sobre la pared exterior 2 cilíndrica del reactor tubular 1 con ayuda de termopares. La temperatura máxima se alcanza en 25 el segundo punto de medida de la temperatura, que se encuentra aproximadamente a dos diámetros de la pared 2 cilíndrica de distancia aguas abajo del punto de medida. El rendimiento en IPDI referido a IPDA usado es de 98,8% del valor teórico.

Ejemplo 2

30 (Ejemplo comparativo)

Se repite el ejemplo 1 con las mismas condiciones, usándose en lugar del tubo guía de doble pared una boquilla de chorro plano. A este respecto las superficies transversales por las que se fluye se asemejan para la mezcla de 35 isoforondiamina-gas inerte y fosgeno en la salida de la boquilla a las superficies transversales por las que se fluye en el reactor tubular según el ejemplo 1.

A este respecto se muestra que con el uso de la boquilla de chorro plano convencional a velocidades comparables de los componentes en los puntos de mezcla, se alcanza la temperatura máxima en el reactor tubular claramente más 40 tarde, a saber ya casi cinco diámetros de distancia de la pared 2 cilíndrica aguas debajo del punto de mezcla. El rendimiento en IPDI referido al IPDA usado es de 98,5% del valor teórico.

Adicionalmente se muestra que con la mezcla mejor y más rápida en el uso de acuerdo con la invención del reactor tubular con tubo guía de doble pared, se reduce la formación de subproductos poliméricos, que se depositan en la 45 pared del reactor tubular. Esto conduce a una duración más prolongada del reactor.

50

55

60

65

ES 2 314 330 T3

REIVINDICACIONES

- ## 1. Procedimiento para la preparación de diisocianatos y triisocianatos de fórmula general (I)

en la que

R representa un resto hidrocarburo (ciclo)alifático o aromático con hasta 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 13 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos NCO estén dispuestos al menos 2 átomos de carbono y

n representa el número 2 ó 3,

mediante fosgenación de las diaminas y/o triaminas correspondientes de fórmula general (II)

$R(NH_2)_n$, (II),

en la que

R representa un resto hidrocarburo (ciclo)alifático o aromático con hasta 15, preferiblemente 4 a 13 átomos de carbono, con la condición de que entre dos grupos amino estén dispuestos al menos dos átomos de carbono y

n representa el número 2 ó 3,

en fase gaseosa en un reactor tubular, que presenta un tubo guía de doble pared que se extiende centralmente en dirección del eje de rotación del reactor tubular, en donde entre la pared interior y la exterior del tubo guía de doble pared está configurado un paso anular concéntrico, y en donde la relación de la superficie transversal del reactor tubular que está delimitada por la pared interior del tubo guía de doble pared, respecto a la superficie transversal del reactor tubular que está delimitada por la pared del reactor tubular y la pared exterior del tubo guía de doble pared, es de 1:0,5 a 1:4,

en el que las diaminas y/o triaminas en forma de vapor y fosgeno se calientan por separado unas del otro a temperaturas de 200°C a 600°C.

y las diaminas y/o triaminas en forma de vapor se alimentan al reactor tubular por el paso anular concéntrico con una velocidad de corriente media de 20 a 150 m/s y se alimenta fosgeno al reactor tubular por las superficies trasversales que quedan del reactor tubular con una velocidad de corriente media de al menos 1 m/s.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la velocidad de corriente media de las diaminas y/o triaminas en forma de vapor es de 40 a 100 m/s.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la velocidad de corriente media del fosgeno es de 5 a 15 m/s.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que como diaminas se usan isoformodiamina, hexametilendiamina o bis(p-aminoclohexil)metano.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que como triaminas se usan 1,8-diamino-4-(aminometil)octano o triaminononano.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la fosgenación se lleva a cabo en un reactor tubular en el que la relación de la superficie transversal del reactor tubular que está delimitada por la pared interior del tubo guía de doble pared, respecto a la superficie transversal del reactor tubular que está delimitada por la pared del reactor tubular y la pared exterior del tubo guía de doble pared, es de 1:1 a 1:3.

FIG: 1

