



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 421**

51 Int. Cl.:
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07000740 .6**
96 Fecha de presentación : **16.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1808430**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isocianatos claros.**

30 Prioridad: **17.01.2006 DE 10 2006 002 157**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.03.2011

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Wershofen, Stefan;**
Bolton, Jeffrey;
Steffens, Christian y
Hagen, Torsten

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos claros por reacción de una amina o una mezcla de dos o más aminas con fosgeno, caracterizado porque el fosgeno usado contiene menos de 100 ppm de azufre de forma elemental o ligada.

5 Los isocianatos y las mezclas de isocianatos se preparan de acuerdo con el estado de la técnica por fosgenación de las correspondientes aminas. Para las espumas de poliuretano, se usan, por ejemplo, isocianatos aromáticos di- o polifuncionales de la serie del difenilmetano (MDI). Condicionado por el proceso de preparación, se obtienen después de la fosgenación y la posterior elaboración (separación del disolvente; separación de MDI monomérico) productos
10 frecuentemente de color oscuro, que, a su vez, dan como resultado espumas poliuretánicas de color amarillento u otros materiales de poliuretano (PUR) también coloreados. Esto no es deseable porque tal coloración perjudica el aspecto visual general y permite la aparición de ligeras inhomogeneidades, por ejemplo, como estrías en las espumas obtenidas. Los isocianatos claros, o bien isocianatos, que contienen una reducida cantidad de componentes
15 colorantes, se prefieren por ello como materias primas.

Por ello, no faltaron intentos por hallar isocianatos y en especial los di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano (MDI) con color claro. Para aclarar el color de MDI empíricamente, se conocen numerosos métodos. Sin embargo, la naturaleza de los cuerpos de color perturbadores sólo ha sido aclarada de forma insuficiente.

20 Los procedimientos conocidos hasta ahora se pueden clasificar en cuatro grupos:

1. Procedimientos en los que las di- y poliaminas usadas como materia prima de la serie de los difenilmetanos (MDA) se sometieron a un tratamiento y/o purificación.

El documento EP-A 0 546 398 describe un procedimiento para la preparación de MDI, en el que el MDA usado como educto se acidifica antes de la fosgenación.

25 El documento EP-A 0 446 781 se refiere a un procedimiento para la preparación de MDI, en el que el MDA primero se trata con hidrógeno y luego se somete a una fosgenación, en la que se obtiene un MDI claro. Los procedimientos antes mencionados sólo dan como resultado una leve mejora del color, ya que los cuerpos de color en el MDI según la experiencia no están compuestos solamente de determinados componentes secundarios de la preparación de MDA,
30 sino también de precursores del color, que se forman por reacciones secundarias durante la fosgenación.

2. Soluciones técnicas de procedimiento en el proceso de fosgenación

El documento US-A 5 364 958 se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos, en el que después de la fosgenación se elimina de manera total el fosgeno a
35 temperatura baja y luego se trata bajo calor con el gas HCl.

En el documento DE-A-1981 7691, se describe un procedimiento para la preparación de MDI con menor contenido de subproductos clorados y menor índice de coloración de yodo manteniendo los parámetros definidos en la reacción de fosgenación. En especial, aquí se requiere mantener determinadas relaciones de fosgeno/HCl en la etapa de reacción. Este procedimiento tiene la desventaja de que se dificulta una variación de los parámetros en la fosgenación y, de esta manera, se vuelve susceptible la calidad de la fosgenación. Por la falta de flexibilidad de los parámetros en la fosgenación también se hace difícil una realización práctica de la fosgenación y requiere de un gran gasto técnico.

Otra posibilidad de la mejora del color de los isocianatos es, según el documento EP-B 1 187 808, el uso de fosgeno con bajos contenidos de bromo y/o yodo. Los procedimientos del tipo mencionado intentan separar en el lugar correcto los componentes que provocan la coloración, pero son menos eficaces tanto debido al alto gasto técnico como también en su efecto de aclaramiento del color, ya que la degradación de los precursores del color se realiza sólo en menor medida por reacciones químicas incompletas.

3. Adición de aditivos de aclaramiento del color al producto crudo de isocianato después de producida la fosgenación y antes del procesamiento, por ejemplo, por destilación.

El documento EP-A 0 581 100 se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos, en el que después de la fosgenación se añade un agente de reducción químico antes de la separación del disolvente, en donde según este documento también se pueden obtener productos claros.

De acuerdo con el documento US-A 4 465 639, se añade agua al producto crudo que se obtiene después de la fosgenación para el aclaramiento del color. Para el mismo fin, los documentos EP-A 538 500, EP-A 0 445 602 y EP-A 0 467 125 describen la adición de ácidos carboxílicos, alcanoles o bien polieterpolioles después de la fosgenación. Los procedimientos antes descritos para el aclaramiento del color son eficaces, pero presentan las desventajas de que, además del aclaramiento del color, los aditivos adicionados producen reacciones con los isocianatos generados como productos y, de ello, por ejemplo, resulta por lo general una reducción no deseada del contenido de isocianato. Además, existe el peligro de la formación de subproductos no deseados en el MDI.

4. Tratamiento posterior del producto final

El documento EP-A 0 133 538 describe la purificación de isocianatos por extracción, con lo cual se obtienen fracciones de un MDI claro.

El documento EP-A 0 561 225 se refiere a un procedimiento para la preparación de isocianatos o mezclas de isocianatos, que no presentan según este documento ningún componente que dé color, en donde los isocianatos se someten después de la fosgenación de

las correspondientes aminas a un tratamiento con hidrógeno a una presión de 100 a 15.000 kPa y una temperatura de 10 a 180 °C. En este caso, se hidrogenan según los ejemplos allí descritos productos finales de isocianato como tales o en forma de sus soluciones en disolventes apropiados. Estos tratamientos posteriores que mejoran el color de los productos
5 finales de isocianato después de la separación completa del disolvente a alta temperatura también son menos eficaces, ya que por las altas temperaturas que aparecen en la elaboración, en especial la destilación del disolvente y eventualmente MDI monomérico (diisocianatos), se producen cuerpos de color estables que sólo se pueden degradar químicamente con dificultad.

El objeto de la presente invención consiste en facilitar un procedimiento para la
10 preparación de isocianatos claros, simple y rentable que no contienen o que sólo contienen bajas cantidades de componentes colorantes. En este caso, el procedimiento se puede realizar sin las etapas de tratamiento antes mencionadas y, sin embargo, pueden llevar a isocianatos claros que son apropiados para la preparación de poliuretanos o sus precursores (por ejemplo, prepolímeros).

El objeto según la invención se pudo resolver sorprendentemente usando fosgeno en la
15 preparación de los isocianatos que presenta menos de 100 ppm, con preferencia, menos de 60 ppm, con preferencia especial, menos de 20 ppm de azufre en forma elemental o ligada. En este caso, la indicación de rango "menos de 100 ppm de azufre" significa que en el fosgeno usado están contenidos menos de 100 ppm de azufre respecto del peso del fosgeno usado.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de isocianatos
20 por reacción de una amina o una mezcla de dos o más aminas con fosgeno, caracterizado porque el fosgeno usado contiene menos de 100 ppm, con preferencia, menos de 60 ppm, con preferencia especial, menos de 20 ppm de azufre en forma elemental o ligada.

El azufre en forma elemental es azufre que está presente en forma de moléculas que
25 contienen exclusivamente azufre. Por azufre en forma ligada se entienden compuestos o moléculas que, además de azufre, también contienen otros átomos distintos de azufre como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno.

El fosgeno usado en el marco de la presente invención contiene así menos de 100 ppm, con preferencia, menos de 60 ppm, con preferencia especial, menos de 20 ppm de azufre en
30 forma de azufre elemental o en forma de compuestos con contenido de azufre.

El procedimiento según la invención lleva así a isocianatos que se pueden usar sin etapas de procedimiento adicionales para la preparación de compuestos de uretano como poliuretanos o sus precursores (por ejemplo, prepolímeros) y que no presentan o que sólo presentan una escasa coloración.

El procedimiento según la invención lleva sorprendentemente a isocianatos claros, ya
35

que hasta ahora no se conocía que son suficientes trazas extremadamente escasas de azufre elemental o ligado en el fosgeno para influir de manera no deseada sobre el color del producto de los isocianatos preparados con ellos.

5 El fosgeno usado para la preparación de isocianatos presenta por lo general un contenido determinado de azufre elemental o ligado. El contenido de azufre en el fosgeno resulta en este caso esencialmente del monóxido de carbono (CO) usado para la preparación de fosgeno que presenta según el origen un porcentaje determinado de azufre. El contenido de azufre resulta nuevamente de modo preponderante del contenido de azufre de la materia prima usada para la preparación de CO.

10 El fosgeno usado en el procedimiento según la invención con bajo contenido de azufre se puede preparar de formas distintas conocidas por el experto. Una posibilidad de garantizar un bajo contenido de azufre en el fosgeno es, por ejemplo, el uso de compuestos de partida en la preparación de fosgeno, que presentan ya un contenido de azufre correspondientemente bajo. En especial, aquí se ofrece el uso de CO con un contenido correspondientemente bajo de
15 azufre. Los procedimientos para la preparación de CO con un bajo contenido de azufre se conocen en el mundo especializado.

De esta manera, por ejemplo, se puede usar CO que se obtuvo por gasificación de carbón, reforma con vapor, reforma con CO₂, oxidación parcial de hidrocarburos u otros procedimientos. El CO también se puede obtener por separación de mezclas gaseosas con
20 contenido de CO.

Tales procedimientos para la preparación o bien la obtención de CO se describen, por ejemplo, en *Chemische Technik* (ed.: Dittmeyer, Keim, Kreysa, Oberholz), 5. ed., vol. 4, páginas 981–1007.

25 Básicamente, en el marco de la presente invención se puede usar cualquier CO que satisfaga la especificación antes mencionada, es decir, que presente menos de 100 ppm, con preferencia, menos de 60 ppm, con preferencia especial, menos de 20 ppm de azufre.

El bajo contenido de azufre necesario en el CO se logra usando para la preparación o la obtención de CO materias primas que prácticamente están libres de azufre o presentan un contenido suficientemente bajo de azufre. En este caso, no es importante cómo se logre la
30 liberación de azufre o el contenido de azufre suficientemente bajo de las materias primas usadas en la preparación o la obtención de CO.

Otra posibilidad de lograr el contenido de azufre bajo necesario en el CO consiste en la eliminación de azufre presente en forma elemental o ligada del CO que hay que usar. En la literatura, se describen numerosos procedimientos que sirven para esta finalidad. A modo de
35 ejemplo, se ha de mencionar, por ejemplo, la eliminación de impurezas con contenido de azufre

como, por ejemplo, H_2S según el documento US-A1-2005/0025693 al poner en contacto la corriente gaseosa con contenido de CO con carbón activado que se impregnó con un óxido metálico. Otra posibilidad es, por ejemplo, según el documento DE-A1-103 01 434 la conversión de compuestos de azufre inorgánicos y orgánicos en presencia de vapor de agua en contacto con óxido de aluminio a temperatura elevada y conducción de la mezcla gaseosa obtenida a través de una masa con contenido de hidróxido de hierro en presencia de hidrógeno y cantidades definidas de oxígeno. El documento DE-A1-103 01 434 también cita otras posibilidades para liberar el CO de impurezas con contenido de azufre.

El CO en gran medida sin azufre que se puede obtener de esta manera se puede hacer reaccionar luego para dar fosgeno en el marco de procesos usuales y conocidos tal como se describen, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3. ed., vol. 13, páginas 494–500.

Otra vía para obtener fosgeno con un bajo contenido de azufre elemental o ligado consiste en separar azufre elemental o ligado del fosgeno en sí. También aquí se pueden usar nuevamente en principio todos los procedimientos usuales de separación, por ejemplo, destilación, adsorción y similares. Para el procedimiento según la invención, es decisivo por último mantener el límite superior antes mencionado para la concentración de azufre elemental o ligado.

La preparación de isocianato que tiene lugar según el procedimiento de la invención se lleva a cabo por reacción de una amina o una mezcla de dos o más aminas con fosgeno, con preferencia en exceso de fosgeno. Se pueden usar básicamente todos los procedimientos conocidos por el especialista, en los que se hace reaccionar una amina primaria o una mezcla de dos aminas primarias con fosgeno con la formación de uno o varios grupos isocianato.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la reacción de la amina o la mezcla de dos o más aminas se lleva a cabo con el fosgeno en un disolvente o una mezcla de dos o más disolventes.

Como disolventes se pueden usar todos los disolventes apropiados para la preparación de isocianatos. Con preferencia, son hidrocarburos aromáticos, alifáticos o alicíclicos inertes o bien sus derivados halogenados. Los ejemplos de tales disolventes son compuestos aromáticos como mono- o diclorobenceno, por ejemplo, o-diclorobenceno, tolueno, xilenos, derivados de naftalina como tetralina o decalina, alcanos con aproximadamente 5 a aproximadamente 12 átomos de C tales como hexano, heptano, octano, nonano o decano, cicloalcanos tales como ciclohexano, ésteres inertes y éteres inertes tales como acetato de etilo o de butilo, tetrahidrofurano, dioxano o éter difenílico.

Como aminas son apropiadas en principio todas las aminas primarias que pueden

reaccionar de manera apropiada con fosgeno para dar isocianatos. En principio, son apropiadas todas las mono-, di- o poliaminas lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, alifáticas o cicloalifáticas o aromáticas, siempre que puedan reaccionar con fosgeno en isocianatos. Los ejemplos de aminas apropiadas son 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina y los correspondientes homólogos superiores de esta serie, isofofondiamina (IPDA), diaminodiclohexilmetano, ciclohexildiamina, ciclohexilamina, anilina, fenilendiamina, p-toluidina, naftalendiamina y en especial, 1,5-naftilendiamina, tolulendiamina y en especial 2,4- o 2,6-tolulendiamina o sus mezclas, di- y poliaminas de la serie de difenilmetano y en especial 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetandiamina o sus mezclas, así como derivados isoméricos, oligoméricos o poliméricos de mayor peso molecular de las aminas y poliaminas antes mencionadas. En el marco de una forma de realización preferida de la presente invención, se usa como amina una amina de la serie del difenilmetano o una mezcla de di- y/o poliaminas de la serie del difenilmetano.

Después de realizar el procedimiento según la invención, los compuestos antes mencionados están presentes en forma de los correspondientes isocianatos, por ejemplo, como diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofofona, diisocianato diciclohexilmetano, isocianato de ciclohexilo, diisocianato de ciclohexilo, isocianato de fenilo, diisocianato de fenileno, isocianato de 4-toluido, diisocianato de naftalina y en especial diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de toluleno y en especial diisocianato de 2,4- o 2,6-toluleno o sus mezclas correspondientes, di- y poliisocianatos de la serie de los difenilmetanos y en especial diisocianato de 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetano o mezclas de dos o más de ellos, así como derivados oligoméricos o poliméricos de mayor peso molecular de los isocianatos antes mencionados o como mezclas de dos o más de los isocianatos mencionados o mezclas de isocianatos.

En una forma de realización preferida de la presente invención, se usan como aminas las difenilmetandiaminas isoméricas primarias (MDA) o bien sus derivados oligoméricos o poliméricos, es decir, las di- y poliaminas de la serie de los difenilmetanos, difenilmetandiamina, cuyos oligómeros o polímeros se obtienen, por ejemplo, por condensación de anilina con formaldehído. Incluso se usan aquellas oligo- o poliaminas o sus mezclas en el marco de una forma de realización preferida de la invención.

La reacción del fosgeno pobre en azufre o sin azufre con una de las aminas antes mencionadas o una mezcla de dos o más de tales aminas en el procedimiento según la invención se puede realizar de modo continuo o discontinuo en una o en varias etapas. Si se lleva a cabo una reacción de una etapa, entonces esta reaccionar se realiza, con preferencia, de 60 a 200 °C, por ejemplo, de 130 a 180 °C.

En otra forma de realización de la invención, la reacción se puede llevar a cabo en dos etapas. En este caso, se realiza en una primera etapa la reacción del fosgeno con la amina o la mezcla de dos o más aminas preferentemente a una temperatura de entre 0 y 130 °C, con especial preferencia, de 20 a 110 °C, con preferencia muy especial, de 40 a 70 °C, en donde para la reacción entre amina y fosgeno hay un lapso de 1 min a 2 h. Luego, en una segunda etapa preferentemente durante un lapso de 1 min a 5 h, con preferencia especial de 1 min a 3 h, la temperatura se eleva preferentemente a 60–190 °C, con preferencia especial, a 70–170 °C.

En una forma de realización preferida de la invención, la reacción se lleva a cabo en dos etapas.

Durante la reacción, se puede aplicar preferentemente una presión absoluta elevada que es preferentemente de 10.000 kPa o menos, con preferencia especial, de 100 kPa a 5.000 kPa, con preferencia muy especial, de 200 kPa a 2.500 kPa, en especial de 300 kPa a 1.200 kPa. Sin embargo, la reacción también se puede llevar a cabo sin presión.

En otra forma de realización preferida de la invención, se trabaja por ello a presión ambiente, es decir, por lo general, se trabaja a aproximadamente 100 kPa absolutos. En otra forma de realización preferida, también se puede trabajar a presión reducida respecto de la presión ambiente.

El fosgeno excedente se elimina preferentemente a continuación de la reacción a una temperatura preferida de 50 a 200 °C. La eliminación de las trazas restantes del disolvente se realiza, con preferencia, a presión reducida. Con preferencia, la presión absoluta es de 50 kPa o menos, con preferencia especial, de menos de 10 kPa. En general, en este caso se separan los distintos componentes en la serie de los puntos de ebullición, en donde también es posible la separación de mezclas de los distintos componentes en una única etapa de procedimiento.

La invención se explica con mayor detalle a continuación por medio de ejemplos.

Ejemplos:

Procedimiento general de trabajo:

Materiales de partida:

- MDA, obtenido por condensación de anilina catalizada con ácido con formaldehído, compuesto esencialmente de 4,4'–MDA, 2,4'–MDA, 2,2'–MDA (MDA de 2 núcleos), así como homólogos superiores e isómeros, contenido de MDA de 2 núcleos 61,0 % en peso
- clorobenceno anhidro
- fosgeno

Se disuelven 50 g de MDA en 255 ml de clorobenceno, se calientan hasta 55 °C y en un lapso de 10 s bajo agitación intensa, se añaden a una solución atemperada a 0 °C de 105 g de

fosgeno en 310 ml de clorobenceno. El contenido de azufre del fosgeno usado se puede extraer de la siguiente tabla. La suspensión se calienta por introducción de fosgeno en un lapso de 45 min hasta 100 °C y luego durante 10 min a temperatura de reflujo. Después de otros 10 min a esta temperatura, se destila el disolvente a presión reducida hasta una temperatura de la base de 100 °C. El isocianato crudo se calienta luego en un aparato de destilación a una presión de 0,4 a 0,6 kPa por medio de un ventilador de aire caliente hasta el primer pasaje de producto y luego en un lapso de 5 a 10 min a temperatura ambiente. Del isocianato obtenido de esta manera, se disuelve 1,0 g en clorobenceno y se diluye con clorobenceno hasta 50 ml. La extinción de la solución así obtenida se determina en ambas longitudes de onda 430 nm y 520 nm. Como medidor se usa un fotómetro Dr. Lange LICO 300. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

De la comparación de los ejemplos 1 a 4 con los ejemplos comparativos 1 y 2, se puede observar que el uso de fosgeno pobre en azufre lleva a isocianatos con bajos valores de cloro.

	ppm S	E 430	E 520
Ejemplo 1	0	0,100	0,008
Ejemplo 2	20	0,105	0,016
Ejemplo 3	60	0,116	0,024
Ejemplo 4	80	0,130	0,030
Ejemplo comparativo 1	250	0,162	0,060
Ejemplo comparativo 2	500	0,241	0,121

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isocianatos por reacción de una amina o una mezcla de dos o más aminas con fosgeno, caracterizado porque el fosgeno usado contiene
5 menos de 100 ppm de azufre en forma elemental o ligada.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el fosgeno usado contiene menos de 60 ppm de azufre en forma elemental o ligada.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el fosgeno usado contiene menos de 20 ppm de azufre en forma elemental o ligada.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se usan di- y poliaminas de la serie del difenilmetano.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado
15 porque se usa toluilendiamina.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se usa hexametilendiamina o isofofondiamina o diaminodiclohexilmetano.