



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0906533-4 B1



(22) Data do Depósito: 02/04/2009

(45) Data de Concessão: 09/07/2019

(54) Título: PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ISOCIANATOS

(51) Int.Cl.: C08G 18/18; C07D 251/34; C08G 18/02; C08G 18/09.

(52) CPC: C08G 18/1875; C07D 251/34; C08G 18/02; C08G 18/022; C08G 18/092.

(30) Prioridade Unionista: 03/04/2008 FR 0852233.

(73) Titular(es): VENCOREX FRANCE; CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.); INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE.

(72) Inventor(es): HOCINE KABIR; CHRISTOPHE GOURDON; JOHANNES SCHWARZ; SÉBASTIEN ELGUE.

(86) Pedido PCT: PCT FR2009050562 de 02/04/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/136032 de 12/11/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/10/2010

(57) Resumo: PROCESSO CONTÍNUO DE OLIGOMERIZAÇÃO DES ISOCIANATOS" A presente invenção trata de um processo contínuo de oligomerização de isocianatos que compreende uma etapa de transformação de um monômero isocianato em poliisocianato que contém grupos carbamatos e/ou alofanatos em presença de um catalisador, no qual a etapa transformação é efetuada em um reator cujo coeficiente específico de troca térmica é superior ou igual a aproximadamente 200 kW/m³rc .

“PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ISOCIANATOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção tem por objeto um processo contínuo de oligomerização de isocianatos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Diversos processos de preparação de poli-isocianatos são conhecidos e compreendem o uso de diversos catalisadores.

[003] Assim, o pedido de patente EP 0003765 descreve a ciclotrimerização parcial de di-isocianato de isoforona (IPDI ou 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclo-hexano), através da realização de um processo descontínuo (ou processo em batelada) utilizando como catalisador um hidróxido de um hidroxialquilamônio quaternário.

[004] O pedido de patente DE 102004060131 descreve um processo de preparação contínuo de poli-isocianatos que compreende o uso de um catalisador, em particular, escolhido entre os sais de amônios quaternários. Foi especificado que a temperatura no reator varia de 40°C a 110°C, mas essa temperatura não é uniforme no interior do reator em virtude da existência de diferentes zonas de temperatura no referido reator (zonas de preaquecimento, de reação e de resfriamento). Finalmente, esse documento menciona apenas o uso de um reator tubular.

[005] O pedido de patente EP 0927731 descreve um processo contínuo de preparação de um poli-isocianato a partir do IPDI em presença de hidróxido ou de carboxilato de amônio quaternário, e a uma temperatura de 40 a 120°C, mas essa temperatura não é uniforme no interior do reator em virtude da existência de diferentes zonas de temperatura no referido reator (zonas de preaquecimento, de reação e de resfriamento). Finalmente, esse documento trata do uso de um reator tubular.

[006] De modo geral, os catalisadores, sobretudo aqueles à base de um hidróxido de amônio quaternário tal como a colina, possuem uma reatividade muito alta, o que dificulta o controle da reação de trimerização, em particular quando o isocianato de partida é um isocianato alifático.

[007] Assim, o uso de catalisadores muito ativos desse tipo requer um controle da temperatura no interior do reator.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção tem por finalidade fornecer um novo processo de preparação de poli-isocianatos utilizando catalisadores de reatividade muito alta, em particular hidróxidos de amônio quaternário como a colina, fácil de realizar apesar da reatividade muito alta dos catalisadores empregados.

[009] A presente invenção tem igualmente por finalidade fornecer tal processo durante o qual a temperatura no interior do reator utilizado é controlada.

[010] A presente invenção tem igualmente por finalidade fornecer um novo processo de preparação de poli-isocianatos utilizando catalisadores de reatividade muito alta, em particular hidróxidos de amônio quaternário como a colina, em um reator que permite a evacuação do calor da reação.

[011] A presente invenção tem igualmente por finalidade fornecer tal processo que permite a adição simultânea do catalisador e do monômero de isocianato.

[012] A presente invenção concerne um processo de oligomerização de isocianatos que compreende uma etapa de conversão contínua de um monômero de isocianato em um poli-isocianato que contém grupos carbamatos e/ou alofanatos em presença de um catalisador, em que a etapa de conversão é efetuada em um reator cujo coeficiente específico de troca

térmica é superior ou igual a aproximadamente $200 \text{ kW/m}^3/^{\circ}\text{C}$, e é de preferência de aproximadamente $500 \text{ kW/m}^3/^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente $4\,000 \text{ kW/m}^3/^{\circ}\text{C}$.

[013] O processo da presente invenção caracteriza-se, portanto, por seu caráter contínuo e por uma manutenção da temperatura no reator em uma faixa determinada. O processo da presente invenção permite assim manter ao longo de toda a reação uma temperatura constante e controlada no interior do reator por uma transferência eficaz e controlada das calorias.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[014] De modo vantajoso, o reator utilizado na presente invenção apresenta um coeficiente específico de troca térmica de aproximadamente $200 \text{ kW/m}^3/^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente $14\,000 \text{ kW/m}^3/^{\circ}\text{C}$.

[015] O processo de acordo com a presente invenção caracteriza-se pelo fato de que a etapa de conversão supramencionada é vantajosamente efetuada de modo contínuo em um reator mantido a uma temperatura de aproximadamente 65°C a aproximadamente 180°C , em particular de aproximadamente 65°C a aproximadamente 130°C , de preferência de aproximadamente 80°C a aproximadamente 100°C , e mais particularmente a uma temperatura de aproximadamente 90°C a aproximadamente 95°C .

[016] Assim, a utilização de um processo contínuo permite um melhor controle da reação em relação à utilização de um processo descontínuo (processo em batelada), bem como um controle da taxa de conversão.

[017] Essa utilização do processo contínuo permite igualmente reduzir o volume do equipamento utilizado e obter um ganho de produtividade. Além disso, o processo contínuo aumenta a segurança de condução.

[018] Os reatores utilizados na presente invenção apresentam um volume menor em relação aos reatores utilizados nos processos em batelada.

[019] Assim, em caso de perda de controle do processo, como o volume reacional introduzido é muito menor, a gestão do processo em termos de segurança é muito mais fácil.

[020] O processo da presente invenção permite modular e controlar a taxa de conversão. O controle da taxa de conversão, e mais particularmente sua manutenção, permite controlar as propriedades físico-químicas do produto obtido (trímero), tais como a viscosidade ou a taxa de funções NCO.

[021] O termo oligomerização designa um processo de conversão de um monômero, ou de uma mistura de monômeros, em um oligômero, que é uma substância composta de moléculas de massa molecular intermediária essencialmente constituída pela repetição em pequeno número de átomos ou de grupos de átomos, denominados “unidades constitutivas” e que derivam de moléculas de baixa massa molecular.

[022] O coeficiente específico de troca térmica é designado por US/V , em que U representa o coeficiente de troca térmica, S representa a superfície do reator e V representa o volume do reator.

[023] O coeficiente U está ligado à condutividade térmica do material do reator e, portanto, à natureza do material do reator, bem como ao tipo de processo utilizado, ou seja, por exemplo, em função da agitação e da turbulência dos fluidos ou da natureza dos fluidos utilizados.

[024] O coeficiente de troca térmica U entre dois fluidos ‘a’ e ‘b’ de cada lado de uma placa de espessura ‘e’ é definido como a soma das resistências à transferência térmica tal que: $1/U = 1/h_a + e/\lambda + 1/h_b$, e h_a e h_b representam as resistências de convecção de cada um dos fluidos e λ a condutividade térmica do material que os separam.

[025] Designando $\Delta T_a = (T_a)^e - (T_a)^s$ e $\Delta T_b = (T_b)^e - (T_b)^s$ respectivamente a variação de temperatura entre a entrada e a saída do fluido quente e do fluido frio, a temperatura logarítmica média é definida por:

$$\Delta T_{ml} = (\Delta T_a - \Delta T_b) / \ln[((T_a)^e - (T_b)^e) / ((T_a)^s - (T_b)^s)]$$

A energia, ou o fluxo térmico, (Φ), transferida do fluido quente 'a' para o fluido frio 'b' é então expressa por: $\Phi = US \Delta T_{ml}$

Essa energia transferida corresponde:

- à energia fornecida pelo fluido quente e que se resfria de ΔT_a :

$$W = Q_a C_{p_a} \Delta T_a$$

- à energia recebida pelo fluido frio e que se esquentava de ΔT_b :

$$W = - Q_b C_{p_b} \Delta T_b,$$

[026] Q e Cp sendo respectivamente a vazão e a capacidade calorífica dos fluidos que atravessam o processo.

[027] A verificação de conservação da energia conduz às seguintes relações de conservação:

$$\Phi = US \Delta T_{ml} = Q_a C_{p_a} \Delta T_a = - Q_b C_{p_b} \Delta T_b$$

[028] As medidas das temperaturas dos dois fluidos na entrada e na saída do processo e a superfície de troca S permitem, portanto, medir o coeficiente de troca térmica U, característico do sistema.

[029] Assim, o coeficiente de transferência térmica é calculado tal como indicado a seguir, no caso do fluido frio (ou fluido 'utilidade') e do fluido quente que se deseja resfriar (ou fluido 'processo') serem ambos água.

[030] A experiência é realizada com duas placas: uma placa 'utilidade' que recebe o fluido frio e uma placa 'processo' que recebe o fluido quente. As duas placas são unidas de modo estanque para permitir a transferência de calor do fluido quente para o fluido frio. O fluido 'utilidade' é enviado para placa 'utilidade' a uma vazão $Q_b = 0,02867 \text{ kg/s}$ e a uma temperatura de entrada de $(T_b)^e = 9,8^\circ\text{C}$. O fluido 'processo' é enviado para a

placa 'processo' a uma vazão $Q_a = 0,00213 \text{ kg/s}$ e a uma temperatura de entrada $(T_a)^e = 69,6^\circ\text{C}$. A temperatura do fluido 'utilidade' na saída da placa 'utilidade' é medida a $(T_b)^s = 11,5^\circ\text{C}$. A temperatura do fluido 'processo' na saída da placa 'processo' é medida a $(T_a)^s = 46^\circ\text{C}$. A variação de temperatura do fluido 'utilidade' é, portanto, $\Delta T_b = -1,7^\circ\text{C}$. A variação de temperatura do fluido 'processo' é, portanto, $\Delta T_a = 23,6^\circ\text{C}$. A capacidade calorífica média do fluido 'utilidade' entre a entrada e a saída da placa 'utilidade' é igual a $C_{pb} = 4201 \text{ J/kg/}^\circ\text{C}$. A capacidade calorífica média do fluido 'processo' entre a entrada e a saída da placa 'processo' é igual a $C_{pa} = 4179 \text{ J/kg/}^\circ\text{C}$. A energia recebida pelo fluido 'utilidade' é, portanto: $W = -0,02867 \times 4201 \times (-1,7) = 205 \text{ watt}$. A energia perdida pelo fluido 'processo' é, portanto: $W = 0,00213 \times 4179 \times 23,6 = 210 \text{ watt}$. A diferença entre as duas energias calculadas é atribuída à precisão das sondas de temperatura e das medidas de vazão. Nesse exemplo, será tomado como valor da energia trocada a média das duas calculadas acima, ou seja, $W = (210 + 205)/2 = 207,5 \text{ watt}$.

[031] A temperatura logarítmica média é calculada pela relação indicada acima e dá numericamente:

$$\Delta T_{ml} = [23,6 - (-1,7)] / \ln[(69,6-9,8) / (46-11,5)] = 46^\circ\text{C}$$

$$\text{Deduz-se portanto: } US = 207,5 / 46 = 4,51 \text{ W/}^\circ\text{C}$$

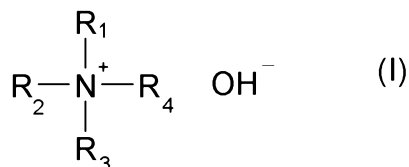
[032] Conhecendo a superfície de troca 'S', deduz-se o coeficiente de troca térmica de troca 'U' expresso em $\text{W/m}^2/^\circ\text{C}$.

[033] No processo da presente invenção, é essencial controlar a temperatura a fim de limitar a variação da taxa de conversão.

[034] As reações utilizadas na presente invenção são geralmente exotérmicas.

[035] Entre os catalisadores utilizados no processo da presente invenção, podem ser citados em particular os catalisadores tais como os descritos nas publicações WO 02/53614 ou WO 01/49766.

[036] De acordo com um modo de realização preferido, o processo tal como definido acima compreende o uso de um catalisador escolhido entre os hidróxidos de amônio quaternário de fórmula (I) indicada a seguir:



na qual:

- R_1 representa um grupo alquila, saturado ou não, que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arila que compreende de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila que compreende de 5 a 12 átomos de carbono ou um sistema heterocíclico com 5 ou 6 membros que comporta um átomo de nitrogênio, um átomo oxigênio ou um átomo de enxofre,
- R_2 , R_3 e R_4 representam, independentemente um do outro, um grupo alquila, saturado ou não, que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arila que compreende de 6 a 12 átomos de carbono, e os grupos R_2 , R_3 e R_4 podem ser, se for preciso, substituídos por pelo menos um grupo hidroxila ou um grupo tiol.

[037] A noção de domínio térmico é essencial para o uso desses hidróxidos de amônio quaternário, que são sensíveis à temperatura, a fim de evitar a degradação desses catalisadores.

[038] O controle da temperatura para processo da presente invenção é essencial a fim de poder dominar a evolução da reação.

[039] Se a temperatura no reator for inferior a 65°C, a reação não evolui com a velocidade suficiente.

[040] Quando a temperatura no reator for superior a 180°C, a reação se torna muito rápida e, portanto, não controlável. Não é então mais possível controlar a taxa de conversão ligada à evolução da reação.

[041] A presente invenção permite encontrar um compromisso entre a velocidade de reação, que deve ser rápida (de 1 a 3 minutos), e a degradação do catalisador.

[042] De acordo com um modo de realização vantajoso, o processo da presente invenção caracteriza-se pelo fato de que a etapa de conversão é efetuada em um reator tipo reator-trocador de placas ou reator multitubular com chicana.

[043] Para os reatores de placas, pode ser citada a tecnologia de Alpha Laval tal como descrita nos pedidos de patente FR 2823995, US 2004/0109798, FR 2880967, WO 02/85511, US 2006/0159600, EP 1562699, e a de Chart e BRH Group com a tecnologia Marbond™ Hex Reactor (tal como descrita nas publicações WO 02/37047 e WO 02/58840).

[044] Entre os reatores multitubulares com chicana, podem ser citados os reatores intensificados de tipo FlexReactor de BHR Group.

[045] A presente invenção trata igualmente de um processo tal como definido acima no qual a etapa de conversão é efetuada durante um tempo de permanência no reator inferior a 1 hora, de preferência inferior a 30 minutos, e mais preferencialmente inferior a 10 minutos, e particularmente durante aproximadamente 3 minutos.

[046] Esse tempo de permanência reduzido é importante a fim de adaptar um processo de tipo batelada em um processo contínuo, em virtude do grande número de calorías a serem evacuadas. Se o tempo de permanência se tornar muito elevado, perde-se então a vantagem de efetuar o processo contínuo.

[047] Os catalisadores utilizados aqui devem ser adequados para ter um tempo de permanência limitado.

[048] Em termos de produtividade, o aumento é, por exemplo, aproximadamente de um fator 20 em relação aos processos descontínuos.

[049] De acordo com um modo de realização vantajoso, o processo da presente invenção é caracterizado pelo fato de que o monômero de isocianato e o catalisador são adicionados simultaneamente no reator.

[050] De modo preferido, o processo da presente invenção caracteriza-se pelo fato de que o monômero de isocianato é escolhido no grupo constituído pelos isocianatos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos.

[051] De acordo com um modo de realização particularmente vantajoso do processo tal como definido acima, o monômero de isocianato é escolhido no grupo constituído por 1,6-hexametileno-di-isocianato (HDI), 1,12-dodecano di-isocianato, ciclobutano-1,3-di-isocianato, 1,3-ciclo-hexano e/ou 1,4-di-isocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforona di-isocianato - IPDI), isocianatometiloctileno-di-isocianato (TTI), dicro-hexil-metano-4,4'-di-isocianato, tolueno di-isocianato (TDI), metileno bis-fenil-isocianato (MDI), 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilenodi-isocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno-di-isocianato (TMDI), 2,4- e/ou 2,6-hexahidrotoluileno di-isocianato (H₆TDI), 2,4- e/ou 2,6-toluileno di-isocianato, 1,3-hexahidro e/ou 1,4-fenileno di-isocianato, 2-metilpentametileno di-isocianato (MPDI), 1,3- e/ou 1,4-fenileno di-isocianato, tetrametilxilileno di-isocianatos (TMXDI), trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, di-isocianato de lisina bem como por ésteres do di- ou tri-isocianato de lisina (LDI ou LTI), 2,4'-difenilmetano e/ou 4,4'-di-isocianato (MDI), 2,4'-perhidro e/ou 4,4'-difenilmetano di-isocianato (H₁₂MDI), e em geral os precursores aromáticos aminados ou os carbamatos perhidrogenados, bis-isocianatometilciclohexanos (BIC), em particular os 1,3-BIC e 1,4-BIC, bis-isocianatometilnorbornanos (NBDI) e oligômeros do MDI ou do TDI.

[052] A presente invenção trata igualmente de um processo tal como definido acima no qual o catalisador é escolhido no grupo constituído pelo

hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) e pelo hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxiethyl)amônio (hidróxido de colina).

[053] De acordo com um modo de realização vantajoso, o processo da presente invenção caracteriza-se pelo fato de que a quantidade de catalisador utilizada é de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,5 % em peso em relação ao peso de monômero.

[054] A presente invenção trata igualmente de um processo tal como definido acima para a preparação de trímero de hexametileno di-isocianato (HDT), que compreende uma etapa de conversão do 1,6-hexametileno-di-isocianato (HDI) em presença de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxiethyl)amônio.

[055] A presente invenção trata ainda de um processo tal como definido acima para a preparação de trímero de hexametileno di-isocianato (HDT) que compreende uma etapa de conversão do 1,6-hexametileno-di-isocianato (HDI) em presença de hidróxido de tetrabutilamônio.

[056] De acordo com outro modo de realização vantajoso, o processo da presente invenção é um processo tal como definido acima no qual o monômero de isocianato contém mais de 30 ppm de cloro hidrolisável.

[057] Essas linhas de cloro hidrolisável constituem uma adicional do processo contínuo em relação ao processo descontínuo.

[058] De fato, em um processo em batelada, uma parte do catalisador é consumida por espécies do tipo "cloro hidrolisável". Por "cloro hidrolisável", entendem-se moléculas para as quais o cloro está ligado de modo covalente e do qual pode ser liberado em forma Cl^- . A análise da taxa de cloro hidrolisável é efetuada por ação de uma mistura água/metanol (2h, refluxo) sobre o monômero em questão e determinação da concentração de Cl^- por meios apropriados. O consumo parcial do catalisador pelas espécies do tipo "cloro hidrolisável" traduz-se por um início de reação retardado e em rendimento menor

para um isocianato que contém uma concentração de aproximadamente 120 ppm de Cl (ver o exemplo 3 a seguir).

[059] Ora, o processo contínuo permite eliminar essa diferença. Não é, portanto, necessário, no processo de acordo com a presente invenção, adaptar as condições operacionais em função das matérias primas utilizadas.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[060] A Figura 1 representa os perfis de temperatura em regime estacionário em presença do catalisador (colina) (curva em traço cheio com os losangos) e em regime estacionário sem catalisador (curva em traço pontilhado com os círculos). Essas curvas representam a temperatura (em °C) em função da variável z/L , sendo que L corresponde ao comprimento total das ranhuras das placas do reator e z/L corresponde à posição das sondas de temperatura ao longo desse comprimento. Assim, o valor $z/L=0$ corresponde à entrada do reator e o valor $z/L=1$ corresponde à saída do reator.

[061] A Figura 2 representa o perfil de temperatura em regime de batelada em presença do catalisador colina. A curva em traço pontilhado representa a evolução da temperatura (°C) em função do tempo (min) e a curva em traço cheio com os círculos pretos representa a taxa de conversão do HDI (%) em função do tempo (min).

[062] A Figura 3 representa o perfil de temperatura em regime em batelada em presença do catalisador TBAOH. A curva em traço pontilhado representa a evolução da temperatura (°C) em função do tempo (min) e a curva em traço cheio com os círculos pretos representa a taxa de conversão do HDI (%) em função do tempo (min).

[063] A Figura 4 representa a superposição dos perfis de temperatura dos ensaios com o HDI de teor elevado de cloro hidrolisável (curva com os círculos brancos) e com o HDI de baixo teor de cloro hidrolisável (curva em traço cheio). Essa figura representa a variação de

temperatura ΔT (°C) em função do tempo (min). "B" indicada o fim da introdução do catalisador.

PARTE EXPERIMENTAL

EXEMPLO 1

ENSAIOS CONTÍNUOS EM UM REATOR DE PLACAS

1 - Características do reator:

[064] O reator de placas utilizado é um reator inox em escala de laboratório que permite tratar vazões de 200 mililitros por hora a 10 litros por hora. Ele é constituído de 3 placas cuja estrutura (ranhuras de aproximadamente 2 mm de diâmetros escavadas na placa) foi concebida para favorecer as turbulências do fluido que a atravessa e oferecer assim desempenhos de transferência térmica ótimas. Para esse reator, os desempenhos foram caracterizados por um coeficiente de troca térmica (U) de 5000 Watt por metro quadrado e por grau Celsius. O coeficiente U foi medido do modo indicado acima utilizando água como fluido. As três placas dispostas em série apresentam um volume global de 37,01 cm³ e uma superfície de troca de 0,074 m². O coeficiente específico de troca térmica (US/V) é, portanto, de 8.020 Kilowatt por metro cúbico e por grau Celsius.

[065] Cada uma das placas está disposta entre duas outras placas nas quais circula o fluido portador de calor para a evacuação das calorias. Várias sondas de temperatura são dispostas ao longo das placas "processo" (placas que recebem a mistura reacional), a fim de medir o perfil de temperatura no reator durante o ensaio.

2 - Ensaio contínuo de trimerização do HDI por catálise com um amônio quaternário:

[066] Os ensaios consistiram em alimentar o reator de placas por co-adição de hexametileno di-isocianato (HDI, Rhodia) e do catalisador (colina

45% em metanol ou tetrabutylamônio hidróxido 40% em metanol, Aldrich) em solução em etil-hexanol (Aldrich).

[067] O reator de placas é levado à temperatura de trabalho desejada, por circulação do fluido portador de calor nas placas correspondentes. Os reagentes são então alimentados com a corrente ou em contracorrente do fluido portador de calor (em particular óleo de silicone aquecido previamente a 90°C) através das placas de processos adjacentes. Nos ensaios descritos a seguir, os reagentes são alimentados em contracorrente. A conversão do HDI em HDT ocorre na microestrutura das placas e conduz a uma liberação de calor que corresponde a 18 kcal/mol de HDI convertido. É essa liberação de calor que convém evacuar eficaz e rapidamente para dominar a química e otimizar a produtividade.

(a) Ensaio contínuo de trimerização do HDI por catálise colina

[068] A avaliação dos desempenhos térmicos do reator de placas é realizada em dois tempos. Primeiramente, ele é alimentado pelo HDI puro sem a solução catalítica e o perfil térmico ao longo do reator é anotado após estabilização. Essa primeira fase permite obter o perfil de temperatura de referência na ausência de reação. A solução catalítica (1,3% em peso de catalisador no etil-hexanol) é então co-alimentada e a vazão total no reator, portanto, o tempo de permanência, é ajustado para obter uma taxa de conversão do HDI compreendida entre 20 e 50%. A reação se estabelece e, depois que o regime estacionário foi atingido (concentração dos produtos na saída de reator estabilizada), o mesmo perfil é anotado. Os dois perfis são comparados na Figura 1.

[069] Constata-se que os dois perfis de temperatura se superpõem perfeitamente. Isso indica que o calor liberado durante a reação é perfeitamente evacuado pelo reator de placas. É, evidentemente, o que se espera dessa tecnologia, mas isso é particularmente importante no caso da

catálise Colina. De fato, a colina tem por característica degradar-se termicamente. Uma temperatura mínima é necessária para ter uma velocidade de reação suficiente para atingir a taxa de conversão desejada para um tempo de passagem estabelecido. Mas essa temperatura não deve ser excessivamente elevada, com o risco de degradar rapidamente o catalisador e de fazer com que ele se torne inativo antes que a reação atinja essa taxa de conversão. Daí o interesse do reator de placas que permite impor a temperatura adequada, evacuando ao mesmo tempo perfeitamente as calorias geradas pela reação.

[070] A tabela a seguir mostra efetivamente a sensibilidade da reação com a temperatura e o efeito citado acima:

Catalisador	Temperatura do reator (°C)	Vazão do catalisador (ml/mn)	Vazão HDI (kg/h)	colina/HDI (% mol)	Tempo de permanência (min)	Taxa de conversão HDI (%)
Colina	97	0,204	0,6	0,065	4,4	25%
Colina	93	0,204	0,67	0,06	3,95	35%
Colina	91	0,18	0,58	0,06	4,5	39%

[071] Foi constatado, portanto, aqui que, quando a temperatura aumenta, a taxa de conversão diminui, em virtude da degradação excessivamente elevada do catalisador.

[072] O domínio da temperatura implica, portanto, um domínio da taxa de conversão.

(b) Ensaio contínuo de trimerização de HDI por catálise hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH)

[073] Esse mesmo reator de placas é testado para a trimerização do HDI utilizando o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) como catalisador. A solução catalítica utilizada nesse ensaio contém 1,3% em peso de catalisador

TBAOH no etil-hexanol. Esse catalisador possui as mesmas propriedades catalíticas que a Colina para a síntese do HDT a partir de do HDI. Ele é em compensação termicamente muito mais estável do que a Colina. Consequentemente, a atividade catalítica da TBAOH é muito maior e a cinética trimerização aumentada.

[074] Esse tipo de catálise é dificilmente dominável em um reator de batelada ou semibatelada, com uma reação que tende à fuga térmica.

[075] Ela é perfeitamente dominada no reator de placas. Na tabela a seguir, a 82°C, pode-se ver o impacto de permanência no reator sobre a taxa de conversão.

Catalisador	Temperatura do reator (°C)	Vazão do catalisador (ml/mn)	Vazão HDI (kg/h)	TBAOH/HDI (% mol)	Tempo de permanência (min)	Taxa de conversão HDI (%)
TBAOH	82	0,218	0,540	0,03	4,9	40,9 %
TBAOH	82	0,224	0,620	0,027	4,3	38,7 %
TBAOH	82	0,224	0,630	0,027	4,25	35 %
TBAOH	82	0,224	0,635	0,027	4,2	33 %

[076] Se o tempo de permanência for imposto, a taxa de conversão pode igualmente ser controlada pela carga catalítica. A tabela a seguir, mostra a sensibilidade da química conduzida de modo contínuo em relação à carga catalítica:

Catalisador	Temperatura reator (°C)	Vazão do catalisador (ml/mn)	Vazão HDI (kg/h)	TBAOH/HDI (% mol)	Tempo de permanência (min)	Taxa de conversão HDI (%)
TBAOH	85	0,102	0,530	0,015	5,05	3,9

TBAOH	85	0,136	0,535	0,020	5	24,7
TBAOH	85	0,170	0,540	0,025	4,9	39

EXEMPLO 2

ENSAIOS COMPARATIVOS EM REATOR EM BATELADA

[077] A título de comparação, esses dois sistemas reacionais (colina/TBAOH) foram testados em um reator agitado com vidro duplo encamisado. A reação é conduzida em condições de batelada, os reagentes são adicionados no reator, e em seguida o fluido portador de calor que atravessa a camisa dupla é levado gradualmente (rampa de temperatura) da temperatura ambiente até 85°C. A temperatura da camisa dupla é mantida em seguida a 85°C até a interrupção da experiência.

1- Características do reator:

[078] O reator de vidro com camisa dupla possui um diâmetro interno de 0,08 m (8 cm). O volume de reagentes adicionados nesse reator representa aproximadamente 0,3 l (300 ml) o que representa uma superfície de contato com a parede de aproximadamente 0,03 m². O coeficiente de transferência térmica do vidro em contato com uma solução orgânica é classicamente estabelecido em aproximadamente 180 W.m⁻².°C⁻¹. O coeficiente específico de troca térmica (US/V) do reator é, portanto, de aproximadamente 18 Kilowatt por metro cúbico e por grau Celsius.

2- Desempenhos em reação em batelada:

[079] Condições operatórias:

Catalisador	Temperatura do Portador de calor	Carga HDI (g)	Carga catalítica (g)	Carga Etil-hexanol (g)	Catalisador/HDI (% mol)
Colina	Tamb → 85°C	316,1	0,065	2,4372	0,03 %
TBAOH	Tamb → 85°C	309,8	0,142	4,925	0,03 %

[080] Os gráficos da Figura 2 e da Figura 3 dão os perfis de temperatura do meio reacional e daquele da conversão do HDI.

[081] Dois comportamentos térmicos diferentes são obtidos com esses dois ensaios.

[082] Ensaio com a colina: A reação inicia-se por volta 70°C e a reação se acelera. O calor gerado não é evacuado eficazmente e se acumula na mistura reacional. Isso tem por efeito a elevação da temperatura do meio que por sua vez acelera novamente a reação. Estamos em presença de uma fuga térmica que leva a rapidamente a temperatura a aproximadamente 135°C. A essa temperatura, o catalisador fica completamente destruído termicamente (a conversão interrompe-se bruscamente), e em seguida o meio reacional resfria lentamente evacuando progressivamente suas calorias através da camisa dupla.

[083] Ensaio com a TBAOH: A reação inicia-se também por volta 70°C com o mesmo fenômeno do que com a colina. A fuga térmica leva a temperatura rapidamente a aproximadamente 230°C. A essa temperatura, o catalisador continua ativo mas a conversão do HDI é total. Essa conversão total levou um a dois minutos, e em seguida, o meio reacional resfria lentamente evacuando progressivamente suas calorias através da camisa dupla. Neste caso, o meio reacional é excessivamente viscoso.

[084] Esses dois exemplos mostram uma fuga térmica que não pôde ser dominada pelo equipamento escolhido (neste caso, o reator agitado). A extrapolação dessa tecnologia será muito delicada e mesmo impossível no caso da catálise TBAOH.

[085] Daí o interesse de dispor de ferramentas e de equipamentos que permitam um controle e um domínio perfeito da térmica. Controle e domínio que são quantificados por um valor elevado de seu

coeficiente específico de calor que os caracterizam. Os reatores de placas oferecem essa propriedade.

EXEMPLO 3

ENSAIOS SOBRE O IMPACTO DO CLORO HIDROLISÁVEL

[086] A título de comparação, o sistema catalítico colina hidróxido foi testado em um reator agitada de vidro com camisa dupla com dois monômeros HDI com teores de cloro hidrolisável diferentes (~25 e 120 ppm expressos em cloreto). A reação foi conduzida em condições de batelada, o monômero foi colocado no reator, e em seguida o fluido portador de calor que atravessa a camisa dupla foi levado a 85°C. A temperatura da camisa dupla é depois mantida a 85°C até a interrupção da experiência. A solução catalítica (1,3% em peso de colina hidróxido no 2-etil-hexanol) é introduzida progressivamente com uma bomba de seringa no meio reacional.

[087] O reator utilizado é idêntico ao do exemplo 2. O volume de reagentes adicionado nesse reator representa aproximadamente 0,8 a 1 l (1 000 ml), o que representa uma superfície de contato com a parede de 0,04 a 0,05 m². O coeficiente de transferência térmica do vidro em contato com uma solução orgânico é classicamente estabelecido em aproximadamente 180 W.m⁻².°C⁻¹. O coeficiente específico de troca térmica (US/V) do reator é, portanto, de aproximadamente 8 a 9 Kilowatt por metro cúbico e por grau Celsius.

[088] Desempenhos em reação em batelada:

[089] Condições operacionais:

HDI – teor de Cl hidrolisável	Temperatura Portador de calor	Carga HDI (g)	Carga da solução catalítica a 1,3% em peso de colina hidróxido (g)	Tempo de introdução [min]	Catalisador/HDI (% mol)	Taxa de conversão (HDI)
25 ppm Cl	85°C	1000 g	8,0	60	0,014%	63%
120 ppm Cl	85°C	800 g	6,4	60	0,014%	53%

[090] Ensaio com um HDI de baixo teor de cloro hidrolisável: A reação começa 10 min aproximadamente após o início da adição do catalisador. O calor gerado na primeira parte não é evacuado completamente o que faz com que temperatura do meio suba. O criotermostato compensa e a temperatura do meio reacional cai antes que o aumento da temperatura se torne linear, sinal do acúmulo do catalisador no meio reacional e da evolução da reação. Após a interrupção da fusão de catalisador, a reação é interrompida lentamente.

[091] Ensaio com um HDI com teor elevado de cloro hidrolisável: A reação começa com uma defasagem de 6 minutos aproximadamente em relação ao HDI com baixo teor de cloro. A quantidade de calor gerada durante essa fase é menor e a temperatura aumenta progressivamente sem sobressaltos.

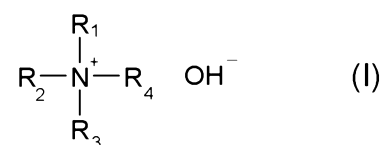
[092] A superposição dos dois perfis de temperatura (Figura 4) mostra uma atividade catalítica mais significativa para o ensaio “HDI – baixo teor de cloro”, desde o início da reação, o que é confirmado pela taxa de conversão (TT) superior (63% contra 53%), devendo ficar claro que os dois ensaios (HDI com baixo teor de cloro hidrolisável ou HDI com teor elevado de cloro hidrolisável) são efetuados em condições e instalações idênticas.

[093] Na presente invenção, a injeção conjunta do monômero HDI e do catalisador permite funcionar com uma razão ótima para a oligomerização o que, associado a um tempo de permanência curto, permite eliminar o impacto do cloro hidrolisável. O uso de um reator de modo contínuo, e mais particularmente do reator descrito acima permite, portanto, maior flexibilidade no que diz respeito à qualidade das matérias primas.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ISOCIANATOS, caracterizado por compreender uma etapa de conversão contínua de um monômero de isocianato em um poli-isocianato contendo grupos carbamato e/ou alofanato na presença de um catalisador, em que a etapa de conversão é efetuada em um reator-trocador de placas cujo coeficiente específico de troca térmica é igual ou superior a 200 kW/m³/°C, o referido reator sendo mantido a uma temperatura de 65°C a 180°C.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador ser escolhido entre os hidróxidos de amônio quaternário de fórmula (I) a seguir:



em que:

- R₁ representa um grupo alquila, saturado ou não, que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arila que compreende de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila que compreende de 5 a 12 átomos de carbono ou um sistema heterocíclico com 5 ou 6 ligações de cadeia que incluem um átomo de nitrogênio, um átomo oxigênio ou um átomo de enxofre,

- R₂, R₃ e R₄ representam, independentemente um do outro, um grupo alquila, saturado ou não, que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arila que compreende de 6 a 12 átomos de carbono, em que os referidos grupos R₂, R₃ e R₄ podem ser opcionalmente substituídos com pelo menos um grupo hidroxila ou um grupo tiol.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pela etapa de conversão ser efetuada durante um tempo de permanência no reator inferior a 1 hora.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo monômero de isocianato e o catalisador serem adicionados simultaneamente no reator.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo monômero de isocianato ser escolhido a partir do grupo que consiste em isocianatos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo monômero de isocianato ser escolhido a partir do grupo que consiste em 1,6-hexametileno-di-isocianato, 1,12-dodecano di-isocianato, ciclobutano-1,3-di-isocianato, 1,3-ciclo-hexano e/ou 1,4-di-isocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano, isocianatometiloctileno-di-isocianatos, diciclo-hexil-metano-4,4'-di-isocianato, tolueno di-isocianato, metileno bis-fenil-isocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno-di-isocianato, 2,4- e/ou 2,6-hexahidrotoluileno di-isocianato, 2,4- e/ou 2,6-toluileno di-isocianato, 1,3-hexahidro e/ou 1,4-fenileno di-isocianato, 2-metilpentametileno di-isocianato, 1,3- e/ou 1,4-fenileno di-isocianato, tetrametilxilileno di-isocianatos, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, di-isocianato de lisina, bem como ésteres de di- ou tri-isocianato de lisina, 2,4'-difenilmetano e/ou 4,4'-di-isocianato, 2,4'-perhidro e/ou 4,4'-difenilmetano di-isocianato, e os precursores aromáticos aminados ou carbamatos perhidrogenados em geral, bis-isocianatometilciclo-hexanos, em particular 1,3-BIC e 1,4-BIC, bis-isocianatometil-norbornanos e oligômeros de MDI ou TDI.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo catalisador ser selecionado a partir do grupo que consiste em hidróxido de tetrabutilamônio e hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)amônio.

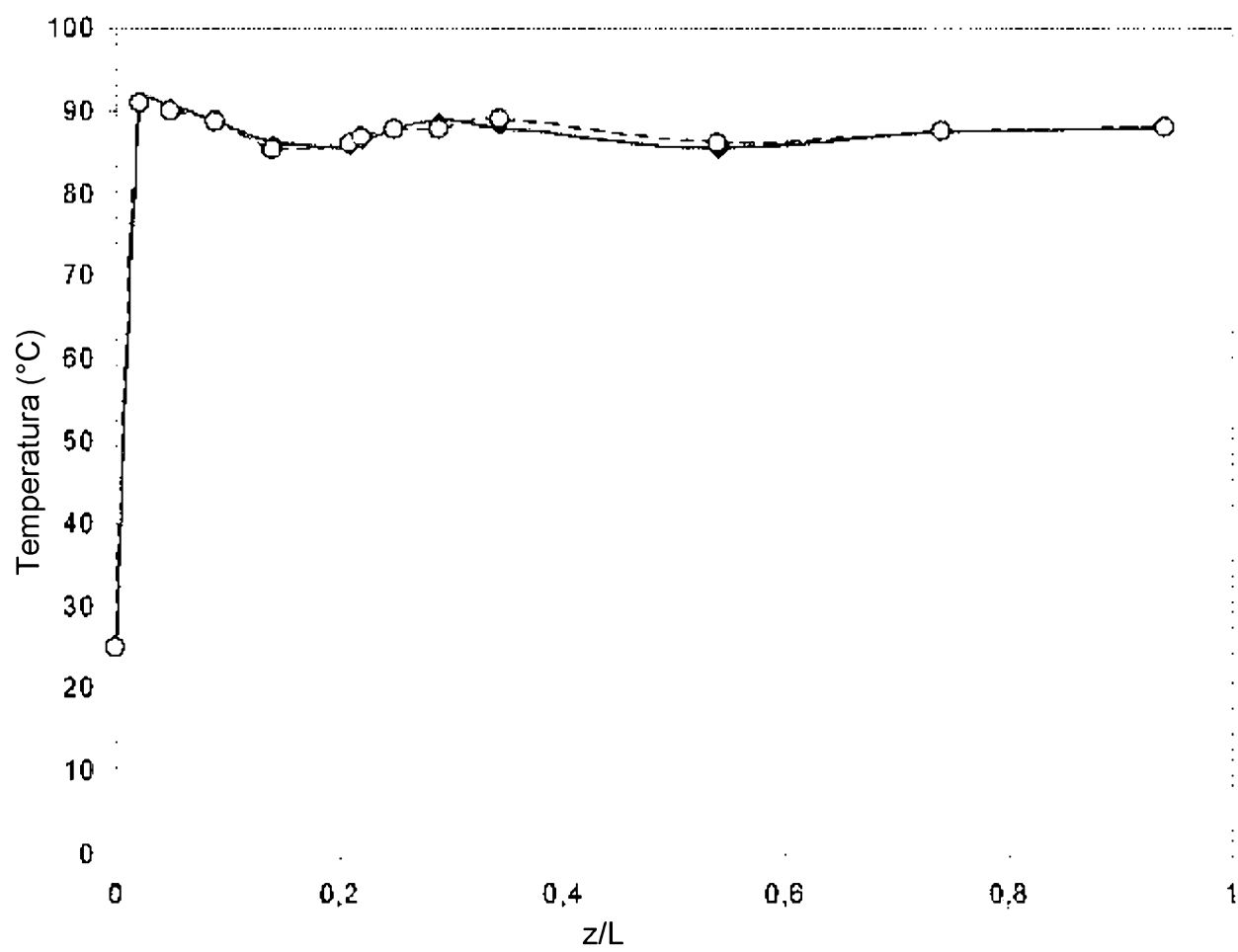
8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das

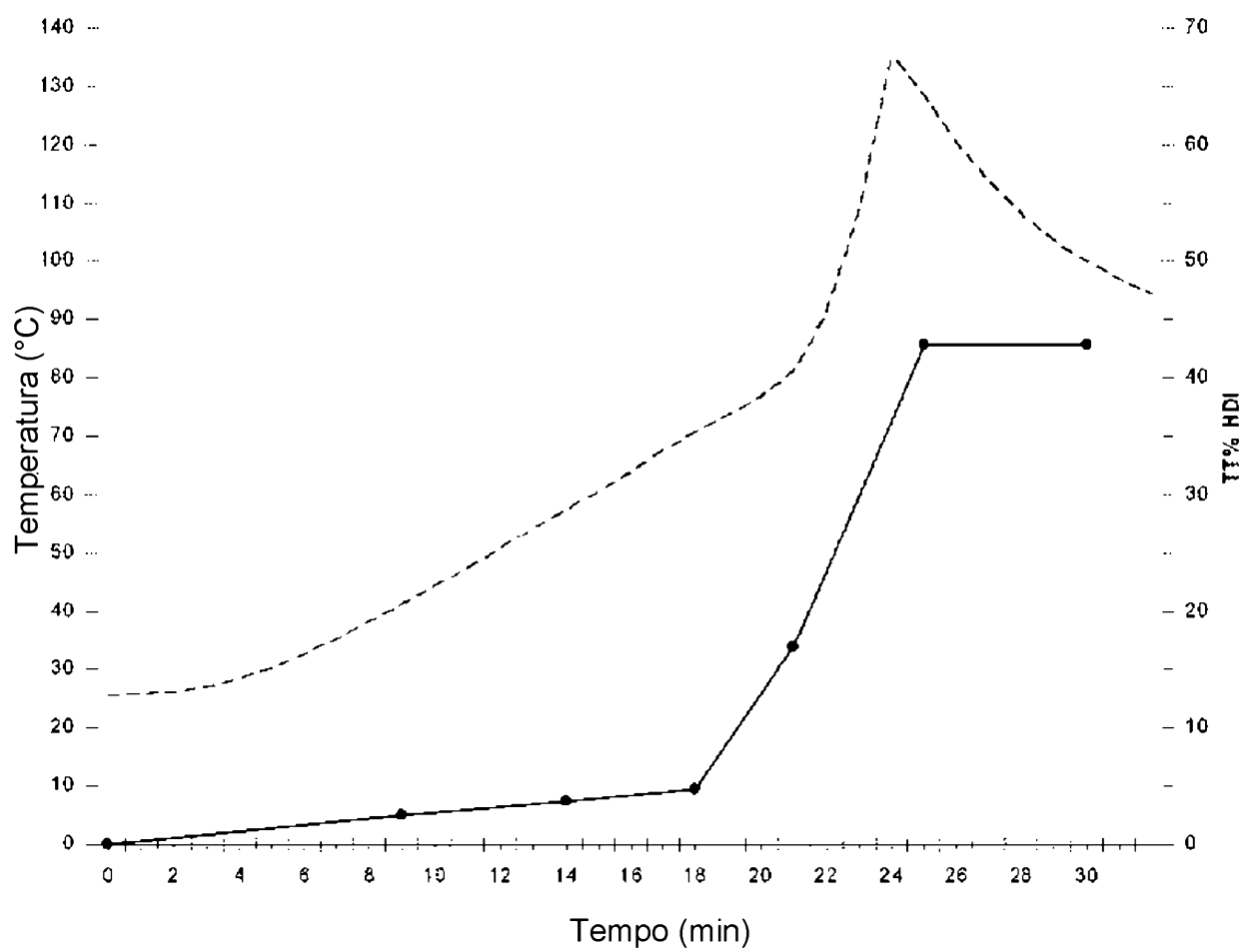
reivindicações 1 a 7, caracterizado pela quantidade de catalisador utilizada ser de 0,01% a 0,5%, em peso, em relação ao peso de monômero.

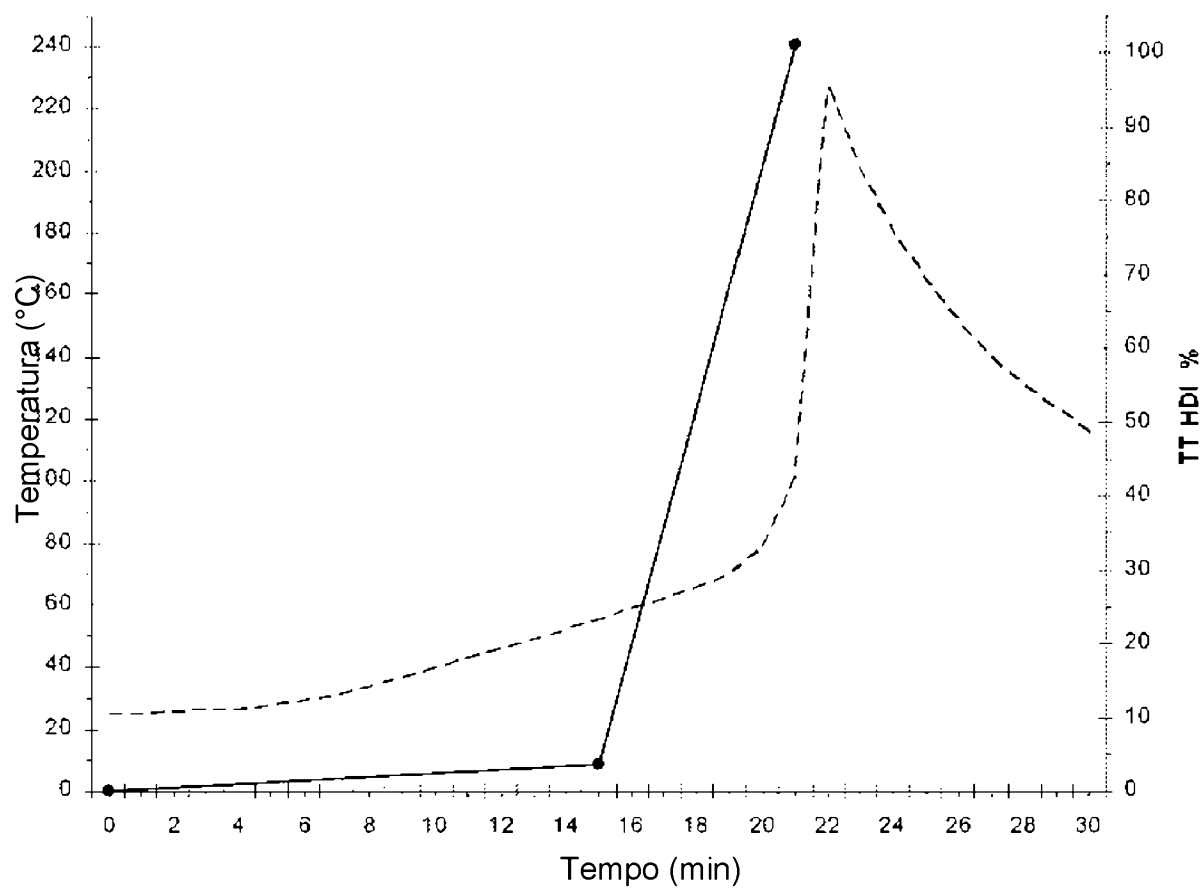
9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser para a preparação de um trímero de hexametileno di-isocianato que compreende uma etapa de conversão de 1,6-hexametileno-di-isocianato na presença de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)amônio.

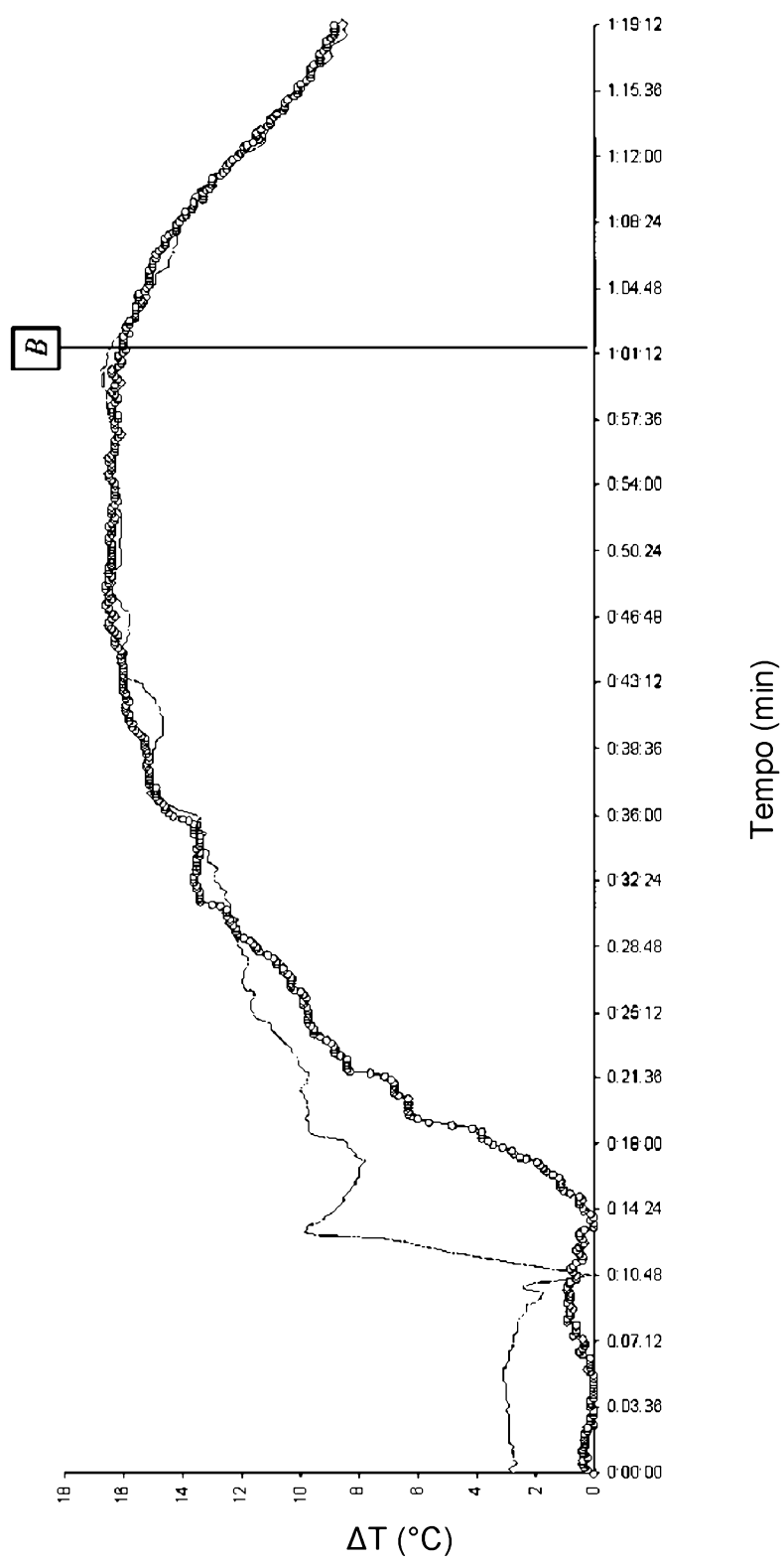
10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por ser para a preparação de um trímero de hexametileno di-isocianato que compreende uma etapa de conversão do 1,6-hexametileno-di-isocianato na presença de hidróxido de tetrabutilamônio.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo monômero de isocianato conter mais de 30 ppm de cloro hidrolisável.

**FIG. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**

**Fig. 4**