

372303



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

PATENTE DE INVENCION

ICI Case D21414.

Memoria Descriptiva
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE ISOCIANATOS ORGANICOS.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con la preparación de mono- y poliisocianatos orgánicos a partir de aminas y poliaminas orgánicas mediante un proceso de fosgenación.

La producción de isocianatos orgánicos por fosgenación de aminas y poliaminas ya es muy conocida y aunque pue-

BAD ORIGINAL

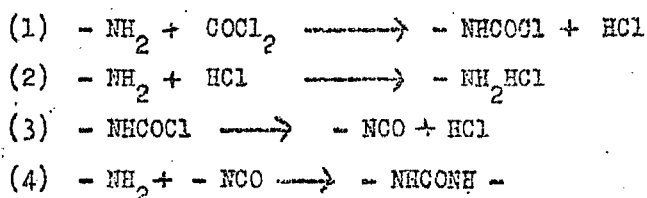


de realizarse tanto en forma continua como en forma discontinua, ambos procesos involucran una etapa inicial en la que la amina o poliamina y fosgeno se ponen en contacto entre si. En esta etapa inicial o primera pueden verificarse a la vez muchas reacciones influenciándose considerablemente el rendimiento final en isocianato o poliisocianato por las reacciones que ocurren en la primera etapa.

5.

Las siguientes reacciones son típicas del grupo amina que pueden tener lugar durante la etapa inicial de mezcla.

10.



15.

La reacción (1) de formación de cloruro de carbamilo y la reacción (3) de descomposición de cloruro de carbamilo para dar isocianato, son ambas reacciones rápidas y de hecho tienen lugar lo suficientemente rápido para que las reacciones (2) y (4), las cuales hacen uso de los productos de las reacciones (1) y (3), tengan lugar casi inmediatamente después de mezclar la poliamina y el fosgeno.

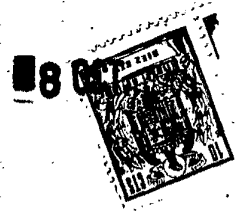
20.

La reacción (2) es en algún grado indeseable, ya que aunque el grupo hidrocloreto de amina puede convertirse al grupo isocianato mediante fosgenación en caliente, es esencial que el hidrocloreto de la amina se encuentre en una forma física fina o la fosgenación se hará indebidamente prolongada, siendo esto particularmente importante en el caso de un proceso continuo.

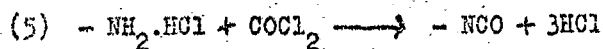
25.

No solamente se produce un fosgenato del hidrocloreto de amina basto como resultado de la lentitud de la etapa caliente del proceso, sino que aquél puede tomar parte, a temperaturas elevadas, en otra reacción indeseable que implica la for-

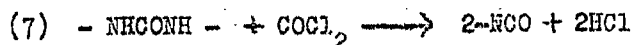
30.



mación de grupos urea, por ejemplo:



Las reacciones (4) y (6) son muy indeseables ya que los grupos urea sustituidos una vez formados reaccionan solamente de forma muy lenta e incompleta con fosgeno para rendir isocianatos, en el modo que se indica:



Las ureas sustituidas reaccionan también con fosgeno y cloruro de hidrógeno para formar pequeñas pero significativas cantidades de productos que contienen cloro. Estas impurezas pueden persistir en el producto final de isocianato y ser responsables de una alta acidez y un elevado contenido en cloro hidrolizable, que pueden influenciar de forma adversa las aplicaciones técnicas del producto de isocianato.

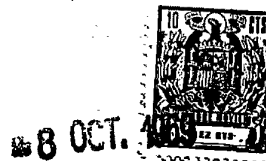
Por consiguiente, la formación de grupos urea es indeseable desde el punto de vista de rendimiento y calidad del producto deseado.

Así, con el fin de obtener las condiciones óptimas para la formación de poliisocianato, en un buen rendimiento, es esencial que en la etapa inicial de mezcla de la fosgenación se satisfagan las siguientes condiciones.

a) Deberá estar presente en la zona de reacción una elevada concentración de fosgeno con el fin de aumentar al máximo la reacción (1) y reducir al mínimo la reacción (4).

b) Cualquier hidrocloreuro de amina producido como resultado de la reacción (2) deberá encontrarse en una forma física satisfactoria para permitir que reaccione rápidamente con el fosgeno en cualquier etapa caliente ulterior.

Se ha encontrado que el hidrocloreuro de amina re-



(2) proporciona al hidrocloreuro en una forma física muy fina eminentemente adecuada para la fosgenación. La reacción en una película en corriente progresiva tiende a transportar cualquier isocianato formado lejos de la amina fresca y de esta forma evita la reacción de estos dos, según la reacción (4), para dar ureas indeseables.

Igualmente, se ha encontrado posible, al utilizar el presente proceso, el empleo de altas concentraciones de poliamina que hasta el presente han resultado útiles, habiéndose encontrado además que el proceso es adaptable para poliaminas que, mediante métodos previos, proporcionan lechadas prácticamente inagitables después del tratamiento de la primera etapa con fosgeno.

De esta forma, y de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la producción continua de isocianatos orgánicos mediante fosgenación de aminas o poliaminas orgánicas, en el que la primera etapa comprende hacer reaccionar un exceso de fosgeno con una amina o poliamina en solución en un disolvente inerte, encontrándose la amina o poliamina en forma de una película agitada en corriente progresiva de una solución de la amina o poliamina en un disolvente inerte, descargándose directamente en un reactor caliente el producto de esta primera etapa.

La película agitada en corriente progresiva de la solución de amina o poliamina puede producirse por diversos métodos. Así, la solución puede dejarse fluir descendientemente por una superficie inclinada o puede hacerse fluir a lo largo de una superficie horizontal mediante empuje por un líquido por detrás de la misma. La película se agitará en algún grado mediante el simple movimiento de flujo, pero podrá



agitarse adicionalmente en forma mecánica o mediante la creación de turbulencia en la atmósfera existente por encima de la superficie.

5. Se ha encontrado que la superficie interna de un tubo cilíndrico constituye una superficie particularmente adecuada sobre la que se puede formar la película de la solución de amina, pudiendo ser el tubo horizontal o diseñado con un determinado ángulo con respecto a la horizontal, prefiriéndose un ángulo que sea inferior a 30° .

10. La solución de amina o poliamina puede alimentarse en un extremo del tubo cilíndrico y mantenerse la película descada por flujo a lo largo de la pared interna del tubo mediante agitación dentro del mismo, de esta forma la solución puede alimentarse sobre la pared del tubo y avanzarse a lo

15. largo del mismo, en una trayectoria helicoidal, mediante paletas, brazos o rastrillos montados sobre un árbol de rápida rotación, alineado centralmente en el tubo. Las paletas, brazos o rastrillos pueden ajustarse de forma que pasen a

20. través de la película de líquido, lo cual es lo preferido, o pueden ajustarse en forma tal que agiten simplemente la superficie mediante paso estrecho con la misma. Con el fin de obtener cualquier hidrócloruro de amina formado en un estado de subdivisión muy fino, es preferible agitar en el interior de la película líquida para homogeneizar las partículas de la

25. misma. La fuerza ejercida por un conjunto rotativo de esta naturaleza retorna automáticamente a la película cualesquiera partículas de solución o lechada que abandonaran dicha película. La solución una vez efectuada la reacción con el fosgeno, se convierte en una lechada de finas partículas y se descarga

30. directamente en un reactor caliente una vez finalizada esta



primera etapa.

El tubo cilíndrico puede encañarse para permitir el enfriamiento o calentamiento durante la reacción fosgeno/amina o poliamina. Alternativamente la reacción que es exotérmica puede dejarse continuar adiabáticamente.

5.

Además de como mínimo una entrada para la amina y disolvente inerte, se deberá proporcionar por lo menos una entrada para la alimentación del fosgeno, pudiéndose encontrar éste en forma de gas, licuado o en solución en un disolvente inerte. Adicionalmente, el tubo puede proporcionarse con una salida para el fosgeno de reflujo herbido en la reacción y reciclarlo directamente al reactor.

10.

Con el fin de facilitar la descarga directa del producto de la primera etapa en un reactor caliente, con preferencia el tubo cilíndrico se encuentra terminalmente abierto en el extremo más lejano de las entradas.

15.

Cuando el tubo cilíndrico es inclinado, la solución de amina fluye descendentemente por la superficie interna del tubo bajo la fuerza de gravedad, y cuando aquél se encuentra en una posición horizontal la alimentación de amina puede bombearse en su interior y la presión de alimentación utilizada empujará la película a lo largo del tubo.

20.

Pueden utilizarse también tubos con lados cónicos, por ejemplo, en forma de un tronco de cono.

25.

Un tipo de aparato comercialmente disponible que puede adaptarse para llevar a cabo la primera etapa del presente proceso, consiste en el generalmente conocido como un procesor de película delgada, si bien en el presente caso no es esencial que la película de solución de amina o poliamina consista en una película delgada.

30.



5. Los procesores de este tipo que pueden utilizarse en la primera etapa del presente proceso incluyen el procesor de película delgada horizontal de concidad invertida, manufacturado por Kontro Company Inc., de Petersham, Massachusetts, U.S.A.

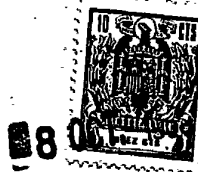
La reacción entre el fosgeno y la amina o poliamina en la primera etapa puede tener lugar a cualquier temperatura pero es conveniente llevarla a cabo a una temperatura comprendida entre 8 y 100°C.

10. La primera etapa puede realizarse bajo presión atmosférica o a presiones superatmosféricas y con el fin de incrementar la solubilidad del fosgeno en el disolvente se prefiere operar con presiones del orden de 0,17 a 17,5 Kg/cm². El resto de la fosgenación puede realizarse a presión atmosférica o superior pero como resultará obvio el reactor caliente en el cual es descargado el producto de la primera etapa deberá operarse a la misma presión que el recipiente en el que se ha llevado a cabo la citada primera etapa.

15. El tiempo de residencia en el recipiente de la primera etapa puede ser variable pero con preferencia se ajusta para obtener el rendimiento total más elevado después de que toda la amina alimentada ha sido dispersada y reaccionada con anterioridad a la descarga del producto en el reactor caliente. Los tiempos de residencia apropiados oscilan entre 2 y 10 minutos.

20. La descarga directa del producto de la primera etapa en el reactor caliente puede conseguirse teniendo al tubo cilíndrico abierto directamente en el lado del reactor ó conectándolo a este último mediante un tubo ancho vertical por el cual puede descender la lechada al interior del reactor cu-

30.



5. liente, ayudándose, si es necesario, debido a la viscosidad de la lechada, por medio de un dispositivo de tornillo transportador. Constituye una característica esencial de la invención el que el citado paso deberá efectuarse mediante conexión directa y el que la lechada no deberá pasar por conexiones de tuberías ordinarias al reactor caliente.

10. El reactor caliente será de tal capacidad que a medida que se añade al mismo el producto de la primera etapa, éste sea inmediatamente calentado a la temperatura del reactor caliente.

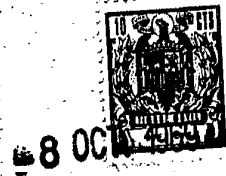
15. El reactor caliente puede ser de cualquier tipo normal de recipiente de fosgenación calentado, tales como los ya bien conocidos en la técnica para procedimientos de fosgenación continuos o semi-continuos. El reactor caliente puede operarse a cualquier temperatura en exceso a los 80°C aproximadamente y puede ser el reactor en el cual se completa la fosgenación ó puede ser el primero de un tren de reactores operados a temperaturas superiores a 80°C.

20. De esta forma, después de la primera etapa, la fosgenación puede completarse por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica para los procedimientos continuos de fosgenación, determinándose el tamaño y número de reactores principalmente en función del rendimiento total deseado y del tiempo de residencia requerido.

25. Si se desea, puede añadirse más fosgeno al reactor caliente o en cualquier etapa.

Una vez completada la fosgenación, el producto final puede aislarse en estado bruto o puro mediante métodos conocidos.

30. Los dibujos adjuntos ilustran un aparato que ha



resultado adecuado para llevar a cabo el proceso de la presente invención.

5. La invención se describirá ahora con referencia particular a los dibujos adjuntos, en los cuales las figuras 1 y 2 muestran el aparato apropiado para la realización del presente proceso a pequeña escala y las figuras 3 y 4 muestran los recipientes adecuados para una operación a gran escala.

10. La figura 1 es una vista en alzado de un reactor de etapa en frío (primera) con un reactor de etapa en caliente anexo.

La figura 2 es una vista en perspectiva y en alzado de un agitador para el reactor de etapa en frío mostrado en la figura 1.

15. Las figuras 3 y 4 son representaciones gráficas de reactores adecuados para llevar a cabo el presente proceso a gran escala.

20. En la figura 1, el reactor de etapa en frío (o primera) comprende el brazo Q del recipiente de configuración cruciforme, cuyo brazo Q está directamente conectado a un reactor caliente I mediante el brazo inferior del recipiente cruciforme. El brazo Q porta dos entradas A y B adaptadas para la admisión de solución de amina y fosgeno respectivamente. La provisión (no mostrada en la figura) puede hacerse también en la superficie superior del brazo Q por una entrada/salida adicional conectada a un condensador de reflujo para permitir el reflujo del fosgeno desde el reactor inicial, brazo Q. Los ejes verticales de los brazos Q y R se encuentran de forma conveniente ligeramente compensados, tal como se muestra en la sección transversal a lo largo de la línea XX, para facilitar la fijación de los agitadores en cada brazo.

25.

30.

- Un agitador del tipo mostrado en la figura 2 es llevado con su eje a lo largo del eje horizontal del brazo Q, siendo las paletas del agitador de tal longitud que se extiendan desde el punto X al punto J. El agitador, tal como se muestra en la figura 2, comprende un árbol de acero inoxidable, preferentemente del tipo conocido por resistir la corrosión bajo las condiciones de fosgenación, para lo cual se acoplan 2 cruces de soporte G, portando las 2 cruces de soporte entre las mismas 4 paletas de acero inoxidable en-
5. goznadas H. Las paletas H se encuentran montadas de tal forma que cuando se hace girar el árbol, las 4 paletas oscilan por rotación para frotar la pared del reactor inicial Q promoviendo un buen mezclado en la película de líquido del mismo y una turbulencia en la área central de Q.
10. En el brazo R puede montarse verticalmente otro agitador, el cual puede ser del tipo ilustrado en la figura 2; alternativamente, puede montarse verticalmente en el brazo R una espiral. El fin del agitador o espiral consiste en facilitar el transporte del producto de la reacción inicial en Q directamente al reactor caliente I. El producto inicial que abandona Q es muy espeso y este segundo agitador o es-
15. piral evita los posibles bloqueamientos en la alimentación directa.
20. Cuando el aparato indicado en la figura 1 se encuentra en funcionamiento, el fosgeno y la solución de amina se alimentan en su interior mediante las entradas respectivas girando el agitador del brazo Q a 250-950 rpm aproximadamente y a 100-250 rpm el agitador vertical situado en el brazo R. La reacción entre el fosgeno y la amina tiene
25. lugar a medida que la solución de amina fluye a lo largo de
- 30.



- 8 OCT. 1969

- la superficie interna del brazo Q hacia el extremo J, ajustándose la velocidad de flujo de forma tal que la etapa inicial de reacción (o primera) se complete al mismo tiempo que la solución, o la suspensión como es entonces, pasa directamente desde el reactor inicial en el interior del reactor caliente por vía del brazo R. La fosgenación se completa entonces en el reactor caliente y el producto se extrae continuamente por vía de un sifón (no mostrado) a través de uno de los cuellos C, D o F. Si se desea, el producto procedente del reactor caliente puede pasarse a uno o más reactores calientes adicionales para completar la fosgenación en una serie de etapas.
- 5.
- 10.

- Con referencia ahora a las figuras 3 y 4, el reactor de la etapa inicial comprende un recipiente cónico L acoplado con un agitador que incluye paletas o rastrillos M movidos por el motor N. En la superficie superior del recipiente cónico L se proporcionan entradas para el fosgeno P y para la solución de amina S. El recipiente cónico puede ensamblarse pudiendo proveerse, si se desea, un orificio adicional en la superficie superior de L para permitir el reflujó de fosgeno.
- 15.

- En la figura 3 el recipiente cónico L se encuentra montado en un fosgenador caliente O y la salida del recipiente cónico desemboca directamente en un saliente superior sobre el fosgenador caliente. En la variación mostrada en la figura 4, el recipiente cónico se encuentra montado en el lado de un fosgenador caliente y la salida desemboca directamente en el fosgenador caliente.
- 20.
- 25.

- Con preferencia, se proporciona una multiplicidad de entradas para el fosgeno y solución de amina en el recipiente cónico y aunque no es esencial se prefiere que las entradas para el fosgeno se encuentren lo más lejos posible de la
- 30.



salida al fosgenador caliente.

Los recipientes L y M y aparatos auxiliares están contruidos de aquellos materiales conocidos por poseer resistencia a la corrosión en las condiciones de fosgenación.

5. El fosgenador caliente M se proporciona con un orificio de descarga T en el fondo o alternativamente con una salida lateral (no mostrada). El material que se extrae del fosgenador caliente puede elaborarse y aislarse el producto de forma convencional si la fosgenación se ha completado o por el contrario puede pasarse continuamente a otro fosgenador si se desea.

10. El aparato a gran escala ilustrado en las figuras 3 y 4 se opera de forma análoga al aparato a pequeña escala anteriormente descrito.

15. El presente proceso está dirigido para una operación continua pero puede también operarse semi-continuamente, es decir, la primera etapa se opera continuamente hasta que el último reactor caliente se ha cargado por completo, entonces se suspende la operación de la primera etapa y el material en el último reactor caliente se fosgena discontinuamente hasta su completación, se descarga el producto y se vuelve a repetir la operación completa. Los isocianatos y poliisocianatos orgánicos que pueden producirse mediante el presente proceso, incluyen mono- y poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y alicíclicos y comprenden por ejemplo isocianatos de hexilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, clorofenilo y naftilo, tolueno-diisocianato, en particular mezclas de los isómeros 2,4 y 2,6, difenilmetano-4,4'-diisocianato y mezclas del mismo que contienen poliisocianatos de funcionalidad superior, 3-metil-difenilmetano-4,4'-diisocianato, meta y pa-

20.

25.

30.



- ra fenilen- diisocianatos, difenil-4,4'-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, clorofenilen-2,4-diisocianato, tetrametilen-diisocianato, pentametilen-diisocianato, hexametilen-diisocianato, heptametilen-diisocianato, octametilen-diisocianato, nonametilen-diisocianato, decametilen-diisocianato, dodocametilen-diisocianato, m-xililen-diisocianato, p-xililen-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, metilciclohexano-2,4- y 2,6-diisocianato y mezclas de los mismos, 1,3- y 1,4-bis (isocianatometil) ciclohexano, diisocianato-diciclohexilmetano, isocianato de β -isocianatoetilfenil, isocianato de α -isocianatobencilo y tetrametil-p-xililen-diisocianato.

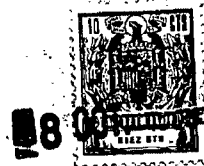
5. Los isocianatos anteriormente indicados se preparan usando como materiales de partida las aminas primarias correspondientes bien conocidas.

10. Se ha encontrado que el presente proceso es aplicable particularmente a la producción de poliisocianatos orgánicos tanto de naturaleza aromática como de naturaleza alifática, proporcionando sorprendentemente altos rendimientos y cortos tiempos de fosgenación.

15. El disolvente inerte empleado en el presente proceso puede ser cualquiera de los disolventes que con anterioridad ya han sido propuestos para su utilización en las reacciones de fosgenación. El término "inerte" quiere dar a entender que el disolvente es inerte bajo las condiciones de reacción y de esta forma el disolvente deberá ser inerte al cloruro de hidrógeno, al fosgeno y a la amina bajo las condiciones de reacción empleadas.

20. Los disolventes inertes incluyen disolventes de caracteres tales como acetato de n-butilo, acetato de n-hexilo, car-

30.



bonato de dimetilo y carbonato de dietilo, y de hidrocarburos tales como tolueno y xileno e hidrocarburos halogenados tales como mono-, di- y triclorobencenos, clorotoluenos, tetracloruro de carbono y triclorofluorometano.

5. La resistencia de la solución de amina en el disolvente inerte, anteriormente referida como la solución de amina, puede variar ampliamente, pero se refiere la utilización de una solución que contenga entre 4 y 16% en peso de amina. Sin embargo, en el presente proceso se ha encontrado que pueden utilizarse convenientemente soluciones de amina y poliamina que contengan hasta un 10% en peso de amina y poliamina.

10. En la primera etapa se encuentra siempre presente un exceso de fosgeno, entendiéndose por tal un exceso sobre el estequiométricamente requerido para la reacción con todos los grupos amina presentes en aquél momento particular.

15. A continuación la invención se ilustra, pero no se limita, por vía de los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso.

EJEMPLO I

20. Preparación de la poliamina

- Se mezclaron conjuntamente, con buena agitación, 465 partes de anilina, 300 partes de agua y 499,5 partes de ácido clorhídrico (36%). La temperatura ascendió de 20 a 60°C aproximadamente. A la solución clara se añadieron 242,4 partes de formaldehído (36,5%) durante 30 minutos, ascendiendo la temperatura a 90°C aproximadamente. La suspensión obtenida se calentó a 95 ± 2°C en 1 hora, manteniéndose a esta temperatura durante 3 horas. La solución clara se enfrió a 60°C, neutralizándose a continuación. Después de agitar durante 30 minutos la capa acuosa superior se desechó y la capa del fondo de poli-



amina se lavó con 3 cantidades sucesivas de 350 partes de agua a 60°C. El producto lavado se calentó a 115°C bajo presión reducida (20 mm) hasta sequedad. El rendimiento fúé de 460 partes aproximadamente.

5. Fosgenación

Se disolvieron 400 partes de poliamina en 600 partes de monoclorobenceno a 60°C. A la solución se añadieron 4.000 partes de monoclorobenceno a 30°C y una vez efectuada la mezcla completa, la solución se filtró y bombeó continuamente a un régimen de 13 g/minuto a la entrada A del brazo horizontal del reactor de la etapa en frío, como se muestra en la figura 1. El brazo horizontal del reactor se acopló con agitación eficiente, utilizandose un agitador del tipo mostrado en la figura 2. Este se operó a 800 rpm. Inicialmente, el fosgeno líquido se alimentó a la entrada B a un régimen de 4,5 g/minuto y cuando se establecieron las condiciones de operación permanente, la alimentación de fosgeno fresco se redujo a 3,5 g/minuto. La temperatura del reactor era de 30-35°C.

La suspensión espesa de mezcla de reacción fluyó descendentemente por el brazo vertical del reactor de la etapa en frío, el cual se equipó con un tipo similar de agitador al del brazo horizontal pero operándose a 200 rpm, en el interior de un recipiente de 1.000 cc de capacidad y de 750 cc aproximadamente de volumen de trabajo. Este recipiente se acopló con agitación moderada, (200 rpm) y se mantuvo a 85°C. El contenido de este reactor rebosó a un recipiente de depósito el cual ha sido omitido de la figura.

Los gases salientes del reactor de la etapa en caliente pasaron a través de un condensador de reflujo refrigerado con agua, el cual recicló disolvente al citado reactor de



5. la etapa en caliente y a continuación a la base de un condensador que operaba a -50°C . Este condensador separó gas de HCl del fosgeno, el cual se licuó. El fosgeno se hizo fluir, conjuntamente con el fosgeno fresco alimentado, a la entrada B situada en el brazo horizontal del reactor de la etapa en frío.

El producto bruto diluido que fluía del reactor de la etapa en caliente era claro y libre de sedimento. Este se elaboró por medios convencionales, evaporándose el disolvente bajo presión reducida a temperaturas no superiores a 140°C .

10. El rendimiento consistió en 500 g de un líquido claro marrón pálido que contenía difenilmetano-4,4'- y 2,4'-diisocianato junto con poliisocianatos con puentes de polifenileno metileno, homólogos, superiores.

15. El producto resultó adecuado para la fabricación de espumas rígidas de poliuretano, elastómeros, obturadores, plásticos, revestimientos superficiales, adhesivos y para otros muchos fines.

EJEMPLO II

20. En la entrada B del brazo horizontal del reactor de la etapa en frío mostrado en la figura 1, se alimentó una solución al 8% p/p de tolilendiamina en o-diclorobenceno, a 70°C . La diamina consistía en una mezcla de isómeros comprendiendo aproximadamente 80% de 2,4-, 19,6% de 2,6- y 0,4% de 3,4-tolilendiamina. El reactor se operó de forma análoga al procedimiento descrito en el ejemplo I. La velocidad inicial de alimentación de fosgeno fresco era de 4,5 g/minuto, pero

25. cuando se establecieron las condiciones operatorias permanentes y se obtuvo un reciclo constante de fosgeno desde el reactor de la etapa en caliente, la velocidad de alimentación fresca de fosgeno se redujo a 3,5 g/minuto. La temperatura del

30.



reactor era de 25-30°C.

5. La mezcla de reacción de la etapa en frío fluyó al reactor de la etapa en caliente descendientemente por el brazo vertical, evitándose cualquier bloqueamiento mediante la acción del agitador vertical. Desde el reactor de la etapa en caliente que poseía un volumen de trabajo de 750 cc, se hizo fluir el tolileno-diisocianato bruto diluido a un recipiente de depósito, no mostrado en la figura. Después de filtrar para eliminar una pequeña cantidad de residuo insoluble, el isocianato bruto se desgasificó para eliminar fosgeno y cloruro de hidrógeno. El disolvente se eliminó bajo presión reducida de forma convencional y se destiló el isocianato para dar un producto incoloro que contenía aproximadamente 80% de tolileno-2,4-diisocianato y 20% de totileno-2,6-diisocianato.

10. El rendimiento consistió en 93 % y el producto resultó adecuado de todas formas para la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, revestimientos superficiales y otros productos.

EJEMPLO III

20. Preparación de la poliamina

Se mezclaron conjuntamente, con buena agitación, 1116 partes de anilina, 160 partes de agua y 367 partes de ácido clorhídrico (36,5%). La temperatura ascendió desde 20 a 53°C aproximadamente. A la mezcla acuosa de anilina e hidrocloruro de anilina, se añadieron 556 partes de formaldehído (36,0%) durante 30 minutos. La temperatura se elevó durante la adición y se controló en 75-80°C mediante la aplicación de refrigeración exterior. Después de que se completó la adición del formaldehído, la suspensión obtenida se calentó a 95 ± 2°C, manteniéndose a esta temperatura durante 90 minutos. La solución clara se neu-



5. tralizó por adición de una solución de 150 partes de sosa cáustica en 300 partes de agua. Después de agitar durante 30 minutos, la capa superior acuosa se desechó como desperdicio y la capa del fondo de poliamina se lavó con 3 cantidades sucesivas de 800 partes de agua a 80°C.

El producto lavado se trató a 115°C bajo presión reducida (20 mm) en un evaporador de película descendente para eliminar el agua y anilina en exceso.

10. El rendimiento consistió en 1.025 partes aproximadamente.

Fosgenación

15. Se disolvieron 960 partes de la poliamina anterior en 7.040 partes de monoclорobenceno, a 60°C. La solución clara se enfrió a 30°C y se fosgenó continuamente de forma análoga a la descrita en el ejemplo I.

El producto diluido se desgasificó y el producto se elaboró por medios convencionales, eliminándose el disolvente bajo presión reducida.

20. El material concentrado se calentó a 195°C, manteniéndose a esta temperatura durante 15 minutos, y se enfrió rápidamente por debajo de 100°C.

El producto consistía en un líquido marrón claro que tenía las siguientes características analíticas:

25. Índice de isocianato (como MDI): 89,2% (calculado para PM 250).

Contenido en 4,4'-difenilmetanodisocianato: 42,3%

" " 2,4'- " " " : 2,3%

Contenido en cloro hidrolizable: 0,27%

Acidez (como HCl): 0,086%

30. Contenido en dimero soluble: 1,1%



28 OCT. 1968

viscosidad: 281 c/s

- El producto resultó adecuado para la fabricación de espumas rígidas, flexibles y semi-flexibles, elastómeros, sellantes, plásticos, revestimientos superficiales, adhesivos y para otros muchos fines.
- 5.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra nº 47587/68 de fecha 8 de octubre de 1.968, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE ISOCIANATOS ORGANICOS, caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

- 1º.- Procedimiento para la producción continua de isocianatos orgánicos, mediante fosgenación de aminas o poliaminas orgánicas, caracterizado porque la primera etapa comprende reaccionar un exceso de fosgeno con una amina o poliamina en solución en un disolvente inerte, encontrándose la amina o poliamina en forma de una película agitada en corriente progresiva de una solución de la amina o poliamina en un disolvente inerte, descargándose el producto de esta primera etapa directamente en un reactor caliente.
- 25.

30. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado porque la película agitada en corriente progresiva de una solución de la amina o poliamina en un disolvente inerte, se forma sobre la superficie interior de un tubo cilíndrico.

5. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución de amina o poliamina se alimenta en un extremo de un tubo cilíndrico, manteniéndose la película deseada mediante flujo a lo largo de la pared interna del tubo.

10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los medios de agitación comprenden paletas, brazos o rastrillos montados en un árbol dotado de rápida rotación y alineado centralmente en el tubo.

15. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque las paletas, brazos, o rastrillos se ajustan de tal forma que pasen a través de la película de líquido.

20. 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el tubo cilíndrico se encuentra terminalmente abierto en el extremo más lejano de las entradas.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera etapa se lleva a cabo a una presión superior a la atmosférica.

25. 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una poliamina .

30. 9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de amina o poliamina en el disolvente inerte contiene entre 4 y 16% en peso de amina o poliamina.

8 OCT.



10º.- Procedimiento para la producción continua de isocianatos orgánicos, tal y como queda descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

5. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

8 OCT. 1969

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MODET
Firmado: F. Hernández Rala

ESCALA
VARIABLE

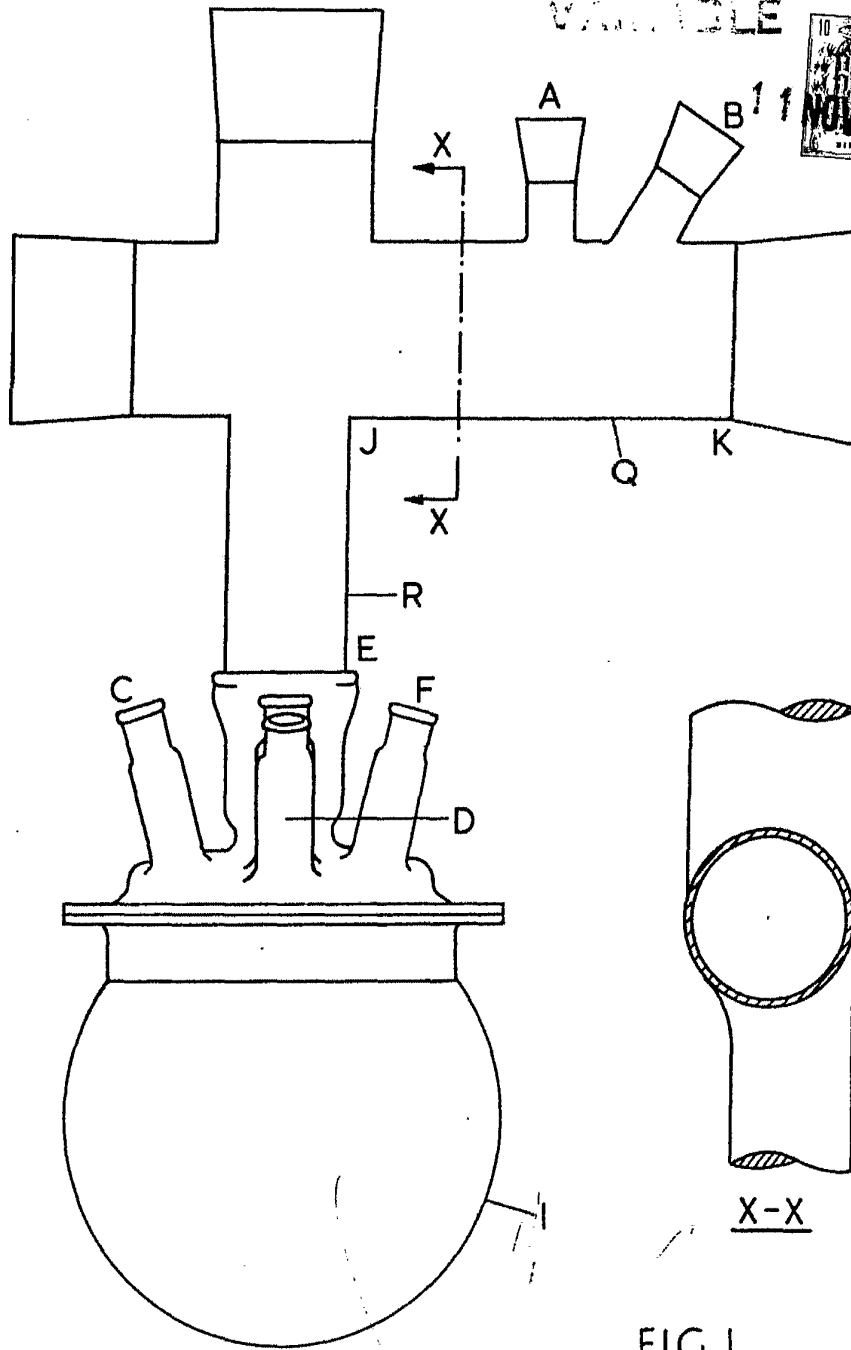


FIG. 1

Madrid 11 NOV 1969

J. GÓMEZ ATEBO Y CIA.
Firmado. E. Hernández Ruiz

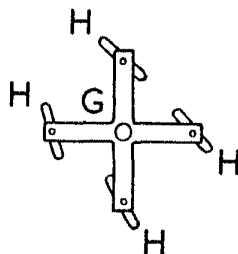
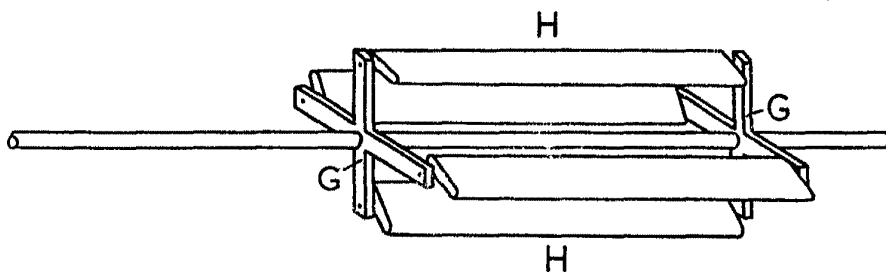


FIG. 2

~~SECRET~~
GOMEZ ACEDO Y PAOL
e. s. Firmado: F. Hernández Ruiz

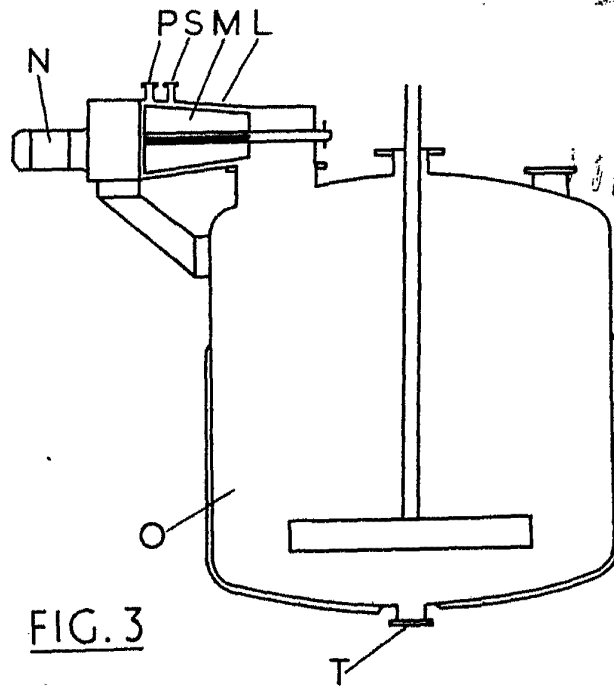


FIG. 3

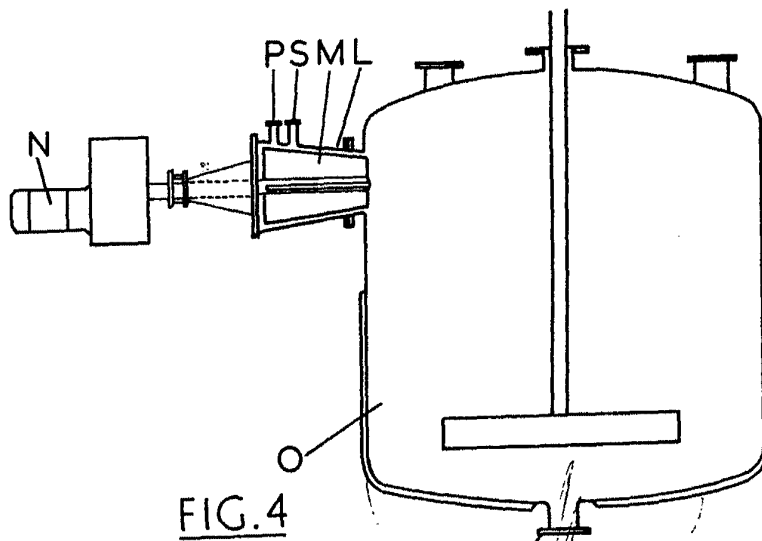


FIG. 4

11 NOV. 1969