

372799

23



372799

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE LAS TASAS DE DI-ISOCIANATO AROMATICO DE LOS RESIDUOS DE DESTILACION".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense No. 784.220 del 16-12-1968.

ES

372799

23



1 RESUMEN DE LA MEMORIA

Un procedimiento para la recuperación de las  
tasas de di-isocianato aromático de los residuos de  
destilación obtenidos en la manufactura de di-isocia-  
5 natos aromáticos, cuyo procedimiento comprende las  
operaciones de: (1) añadir una solución de los resi-  
duos del calderín en un disolvente orgánico inerte,  
como ortodichlorobenceno, a una solución acuosa de áci-  
do clorhídrico o bromhídrico a unos 25-150°C, de for-  
10 ma que los isocianatos, biurets y carbo-di-imidas pre-  
sentes en dichos residuos sean hidrolizados por lo me-  
nos parcialmente, (2) fosgenar la mezcla resultante a  
unos 150-200°C en presencia de menos del 10 % en peso  
de agua, calculado sobre el peso de los residuos del  
15 calderín y (3) recuperar el di-isocianato aromático de  
la mezcla fosgenada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los di-isocianatos aromáticos, tales como di-  
20 isocianato de metafenileno, 4,4'-metilen-bis(isociana-  
to de fenilo), di-isocianatos de xileno y di-isociana-  
tos de tolileno (TDI), se preparan convenientemente so-  
metiendo las aminas aromáticas al contacto con fosge-  
no a temperaturas y/o presiones elevadas y destilando  
25 el di-isocianato correspondiente. Las reacciones, es-

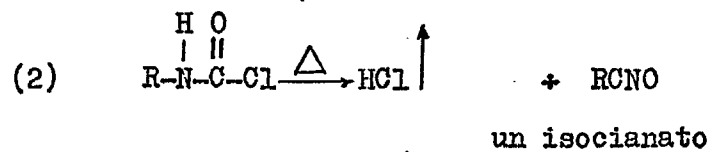
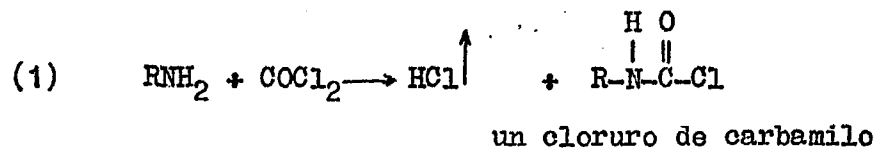


1969

1

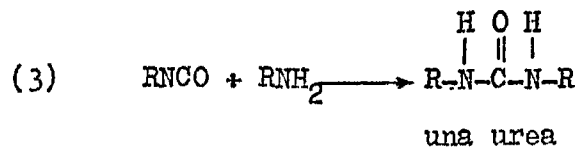
critas para las especies monofuncionales por razones de sencillez, son las siguientes:

5

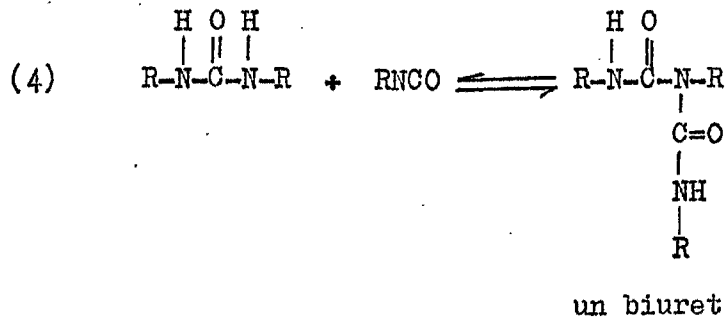


10

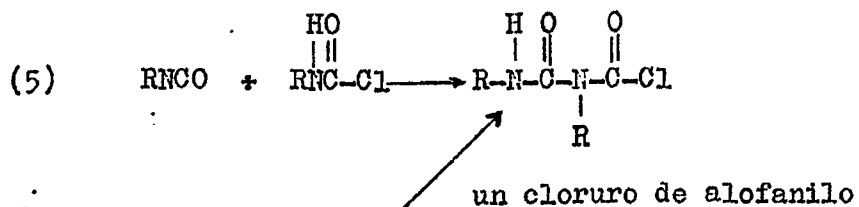
Las reacciones secundarias, que son indeseables y conducen a la formación de residuos en el calderín, se producen de la siguiente forma:



15



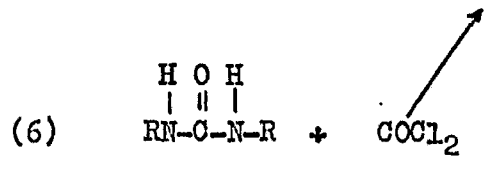
20



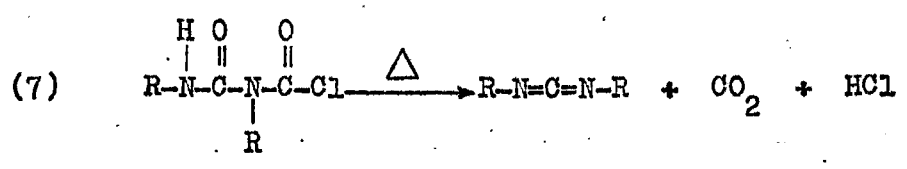
25

372799

1

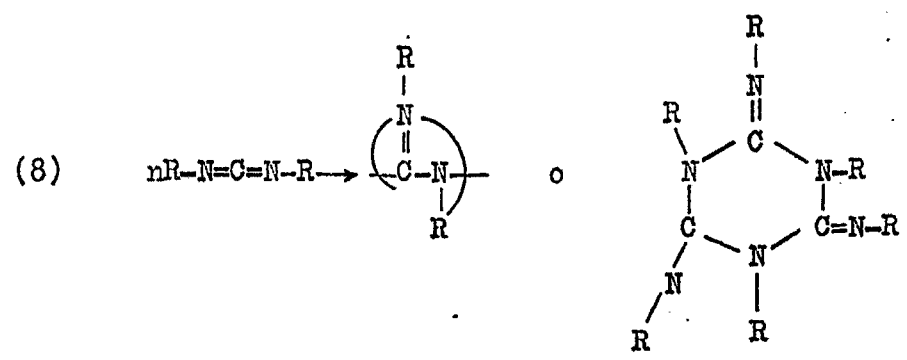


5



una carbo-di-imida

10



15

una carbo-di-imida polimérica

20

25

Las reacciones secundarias reducen apreciablemente el rendimiento de di-isocianato aromático que es posible obtener a partir de la reacción deseada y es evidentemente deseable un aumento. El problema de aumentar los rendimientos es complicado además por el hecho de que una importante cantidad del di-isocianato aromático potencial permanece retenido en los residuos del calderín no solamente como di-isocianato sino también como biurets, carbo-di-imidas, etc., y

372799



1969

1           los esfuerzos para recuperar di-isocianato adicional  
aumentando la temperatura de destilación sirven con  
frecuencia solamente para aumentar la proporción de  
subproductos.

5           Se han propuesto numerosos expedientes para re-  
cuperar las tasas de los residuos de isocianato en el  
calderín. Según la patente estadounidense 3.128.310,  
concedida el 7 de Abril de 1964 a Hans-Joachim Koch,  
se recuperan las aminas aromáticas calentando los re-  
10           suidos con agua a temperaturas comprendidas entre  
160° y 250°C bajo presión, preferiblemente en presen-  
cia de una pequeña cantidad de álcali. En la patente  
estadounidense 3.225.094, concedida el 21 de Diciem-  
bre de 1965 a Herbert Otto Wolf, se describe un proce-  
15           dimiento en el que se recuperan las poliaminas ponien-  
do en contacto los residuos con vapor de agua sobre-  
calentado a 200-400°C. En la patente estadounidense  
3.184.493, concedida el 18 de mayo de 1965 a Kunze  
et al., se describe un método en el que las partícu-  
20           las de poliurea en los residuos se ponen en contacto  
con fosgeno a una temperatura comprendida entre 100°  
y 300°C, mientras que las partículas están suspendidas  
en un líquido inerte con un punto de ebullición supe-  
rior al punto de ebullición del poli-isocianato resul-  
25           tante de la reacción de la poliurea con fosgeno. En

372799



1969

1 la patente estadounidense 3.331.876, concedida el 18  
de Julio de 1967 a Van Horn et al., se reivindica un  
procedimiento para obtener tolilendiamina a partir  
del alquitrán de fosgenación por tratamiento del mis-  
5 mo con agua y un hidróxido de metal alcalino a 260-  
350°C.

Puede observarse que no han faltado propuestas  
de métodos para recuperar las tasas de los restos de  
fosgenación en el calderín, pero todos estos métodos  
han dejado mucho que desear, ya sea en lo que se re-  
10 fiere a su practicabilidad o a los rendimientos obte-  
nibles.

Se han realizado intentos para recuperar TDI por  
fosgenación de los residuos de TDI en el calderín di-  
15 rectamente, pero mediante este procedimiento la canti-  
dad de residuo que se convierte en TDI es pequeña, ya  
se emplee en disolventes o no. El uso de agua sólo no  
produce la hidrólisis de los residuos del calderín si-  
no que más bien da lugar a una suspensión que es semi-  
20 sólida y no manejable. El uso de dimetiletanolamina en  
solución acuosa para hidrolizar los residuos del cal-  
derín produce la recuperación de menos TDI que el con-  
tenido real en TDI de los residuos antes de intentar  
la hidrólisis.

25

- 6 - 372799



1969

RESUMEN

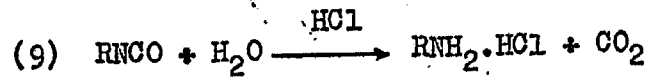
Ahora, de acuerdo con el presente invento, se ha encontrado que un procedimiento muy práctico para obtener altos rendimientos de tasas recuperadas de los residuos de fosgenación en el calderín y recuperar estas tasas directamente en forma del di-isocianato aromático deseado, consiste en: (1) añadir una solución de los residuos del calderín en un disolvente orgánico inerte a una solución acuosa de ácido clorhídrico o bromhídrico, a unos 25-150°C, para realizar la hidrólisis parcial de las tasas recuperables en el mismo, (2) poner en contacto la mezcla resultante con fosgeno a unos 150-200°C, en presencia de menos del 10 % en peso de agua, calculado sobre el peso de los residuos del calderín, separándose el agua preferiblemente hasta que su proporción es prácticamente 0, con lo que se produce una reacción de fosgenación y (3) recuperar el di-isocianato aromático de la mezcla fosgenada.

Las reacciones que se producen en las etapas 2 y 3 están indicadas mediante las siguientes ecuaciones, debiéndose entender que también tienen lugar otras reacciones no ilustradas.

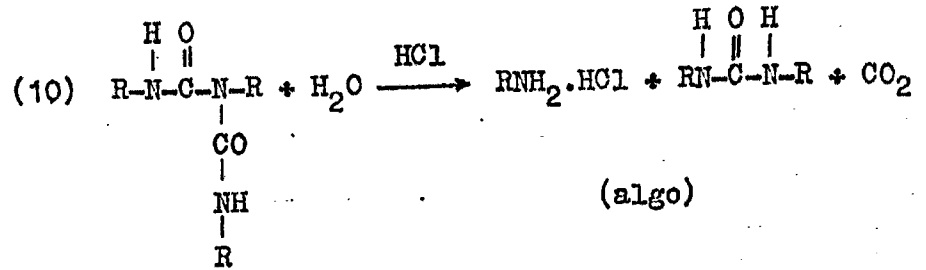
372799



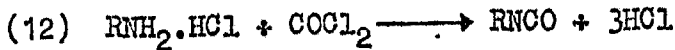
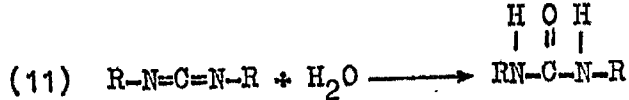
1



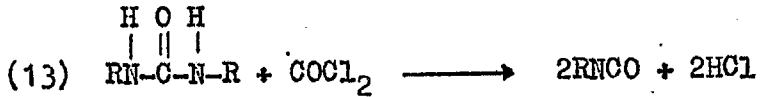
5



10



15



DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20

Los procedimientos del presente invento son aplicables a la recuperación de las tasas de los residuos convencionales del calderín, resultantes de la fosgenación de aminas aromáticas a di-isocianatos aromáticos. Estos residuos están descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense 3.225.094 de Wolf y en las otras patentes antes mencionadas y puede utilizarse cualquier-

25



1969

1 ra de estos residuos. Algunas veces los residuos se  
denominan alquitranes.

5 Aunque los alquitranes contenidos en los pro-  
ductos de fosgenación crudos exentos de disolvente pue-  
den ser concentrados para uso en el presente procedi-  
miento separando los isocianatos volátiles en un equi-  
po de destilación convencional, se prefiere utilizar  
un equipo de destilación que reduzca al mínimo la ex-  
posición del producto crudo a las temperaturas eleva-  
das. Como es sabido por los expertos en la manufactu-  
10 ra de isocianatos, la calefacción prolongada de los pro-  
ductos de fosgenación crudos que contienen subproduc-  
tos de fosgenación alquitranosos aumenta considerable-  
mente su viscosidad, especialmente cuando la concentra-  
ción de alquitranes es elevada. Por esta razón, es po-  
sible una separación más completa del isocianato volá-  
til de los subproductos no volátiles en un equipo de  
destilación que proporcione unos tiempos de permanencia  
cortos pero manteniendo una fluidez suficiente en el  
alquitrán concentrado para permitir su manipulación en  
20 bombas y conductos. Son representativos de los tipos  
adecuados de equipo que proporcionan un tiempo de per-  
manencia limitado los evaporadores de película ascen-  
dente, descritos en la patente inglesa 835.645, los  
evaporadores de película descendente, descritos en la  
25



1 patente estadounidense 3.198.241 de Baird, los evapo-  
radores de película de contacto descritos en la paten-  
te estadounidense 2.927.634 de Gudheim y los evaporado-  
res de disco giratorio, descritos en la patente estado-  
5 unidense 2.210.928 de Hichman.

En la concentración de los alquitranes conteni-  
dos en el di-isocianato de tolileno crudo, se ha en-  
contrado especialmente ventajoso el uso de dos evapora-  
dores de película ascendente en serie, esencialmente  
10 como se describe en la patente inglesa 835.645, debido  
a la baja inversión inicial, a los bajos costes de ope-  
ración y a las elevadas recuperaciones de di-isocianato  
de tolileno. Ambos evaporadores están provistos de una  
doble pared y se calientan con vapor de agua a 100-150  
15 psig (7-10,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). La mayor parte del  
di-isocianato de tolileno volátil contenido en el crudo  
exento de disolvente se separa en el primer evaporador  
que funciona a una presión de unos 5-45 mm de mercurio,  
medida en la parte superior del tubo evaporador. El lí-  
quido sin destilar recogido del primer evaporador se  
20 concentra de nuevo en el segundo evaporador a unos  
1-5 mm de mercurio en la cima del tubo. Por este pro-  
cedimiento se puede obtener un alquitrán de di-isocia-  
nato de tolileno concentrado y bombeable, que contiene  
25 menos del 25 % de di-isocianato volátil. El concentrado



1969

1 es muy adecuado para el tratamiento químico en el procedimiento del presente invento.

5 En la realización del procedimiento de este invento, en primer lugar se disuelven los alquitranes o residuos en un disolvente orgánico inerte. Por "inerte" se entiende que el disolvente no reacciona con los grupos funcionales de los residuos y no es hidrolizado fácilmente. Es conveniente que el disolvente disuelva al residuo completamente pero, siempre que los componentes se disuelvan en un disolvente parcial, puede obtenerse algún beneficio de los nuevos procedimientos. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno, diclorobencenos, tetrahidro-naftaleno, clorotoluenos, hidrocarburos aromáticos clorados, nitrobenzeno, ciclohexano, queroseno, bencina, 15 tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, tricloroetileno, amilbenceno, o-, m- y p-cimeno, dodecilmbenzeno, naftaleno, heptilciclopentano, difenilo, difenilos clorados, heptano, dioxano, éter dibutílico y di-isobutil-cetona. De estos disolventes, es especialmente 20 preferido el orto-diclorobenceno.

25 La solución de residuos del calderín se agrega a una solución acuosa de ácido clorhídrico o bromhídrico. De preferencia, el ácido es concentrado (v.g. HCl al 37 %), pero se pueden utilizar soluciones diluidas

372799



1969

1 (v.g. 5 %). La temperatura de la mezcla durante la  
adición se mantiene entre 25° y 150°C aproximadamen-  
te. El efecto de la adición al ácido fuerte es hidro-  
lizar parcialmente o hidratar las tasas recuperables  
5 en el residuo. Durante esta operación del procedimien-  
to, se mantiene una agitación eficaz.

De preferencia, se separa de la mezcla de re-  
siduo-ácido todo el agua de la fase separada, o por  
lo menos el contenido en agua se limita a menos del  
10 % en peso, calculado sobre el peso de los residuos  
del calderín. Pueden utilizarse métodos de separación  
como centrifugación o decantación, pero se prefiere  
eliminar el agua por destilación, ya que mediante los  
otros métodos se pierden algunas tasas recuperables.  
15 En el caso más práctico, se destila a la presión atmos-  
férica una porción del agua, por ejemplo hasta el 50 %  
(temperatura máxima en el calderín, 140°C) y el resto  
se destila a presión reducida (v.g. 55 mm de mercu-  
rio, temperatura máxima en el calderín, 105°C).

20 Habiendo separado el agua, la mezcla resultan-  
te se fosgena poniéndola en contacto con fosgeno, por  
ejemplo burbujeando el fosgeno gaseoso a través del  
residuo del calderín. La temperatura de los medios  
reaccionantes se mantiene entre 150° y 200°C. A tem-  
25 peraturas superiores o inferiores, la conversión a los

372799



OCT. 1969

1            productos recuperables deseados disminuye, aunque  
pueden utilizarse con ciertos beneficios temperatu-  
ras tan bajas como 125°C o tan altas como 210°C.

5            La reacción de fosgenación convierte las ta-  
sas recuperables parcialmente hidrolizadas de los  
residuos del calderín en los di-isocianatos aromáti-  
cos deseados. Estos son recuperables, por ejemplo por  
destilación, preferiblemente a presión reducida tal  
como a vacío. Esta etapa del proceso es similar a la  
10           destilación original que formaba los residuos del  
calderín original que después son tratados.

Los procedimientos del invento pueden ser pueg  
tos en práctica en forma continua o discontinua. Son  
ampliamente aplicables a la recuperación de di-isocia-  
natos aromáticos, incluidos los compuestos específi-  
cos di-isocianato de meta-fenileno, 4,4'-metilen-bis-  
15           (isocianato de fenilo) di-isocianato de xileno y di-  
isocianato de tolileno, siendo especialmente ventajo-  
sos los procedimientos en la recuperación del compues-  
to citado en último lugar.

20           El invento será mejor comprendido remitiéndose  
a los siguientes ejemplos ilustrativos:

EJEMPLO 1

Una porción (99,0 g) de residuo de destilación  
25           obtenido en la manufactura de una mezcla 80:20 de di-

372799



OCT. 1969

1 isocianato de 2,4-tolileno y di-isocianato de 2,6-  
tolileno, cuyo residuo contiene 43,7 % de di-isocia-  
nato de tolileno destilable, se disuelve en 300 ml  
de orto-diclorobenceno y se agrega a lo largo de un  
5 periodo de 1 hora sobre un matraz de resina de 1000 ml  
agitado, que contiene 100 ml de solución acuosa al  
37 % de HCl y 50 ml de orto-diclorobenceno, manteni-  
dos a 100°C. Una porción del agua se separa por des-  
tilación a la presión atmosférica (temperatura máxi-  
10 ma del calderín, 140°C) y el resto del agua se separa  
a presión reducida (aproximadamente 55 mm de mercurio;  
temperatura máxima del calderín, 105°C). El pro-  
ducto es una suspensión de sólidos finamente dividi-  
dos, de color pardo rojizo. La suspensión se calienta  
15 a 170°C y se hace pasar fosgeno (COCl<sub>2</sub>), a razón de  
139 g/hora durante un periodo de 2 horas. Los sólidos  
desaparecen en 1½ horas aproximadamente. El producto  
se desgasifica calentando a reflujo durante media ho-  
ra una pequeña purga de nitrógeno, una parte alicuota  
20 se destila a sequedad a una presión de 0,2 mm de mer-  
curio aproximadamente y en el destilado se analiza el  
di-isocianato de tolileno.

El contenido en di-isocianato de tolileno del  
alquitrán original ha aumentado al 67,9 %, lo que  
25 corresponde al 43,0 % de conversión del residuo ori-

- 14 - 372799



1969

1 ginalmente no destilable en di-isocianato de toli-  
leno. En el cálculo de la conversión, se supone que  
el 100 % del di-isocianato de tolileno presente en el  
alquitrán antes de la hidrólisis es convertido de nue  
5 vo en di-isocianato de tolileno mediante la fosgena-  
ción subsiguiente.

#### EJEMPLO 2

Una porción (98,3 g) del mismo residuo de des-  
tilación utilizado en el Ejemplo 1 se disuelve en  
10 300 ml de orto-diclorobenceno y se añade durante un  
periodo de 50 minutos a una mezcla de 100 ml de solu-  
ción acuosa al 37 % de HCl y 50 ml de orto-dicloroben-  
ceno, mantenidos a 100°C. Durante la adición del resi-  
duo de destilación, se hace burbujear HCl anhidro a  
15 través de la mezcla de reacción, a razón de 50 g/hora.  
La suspensión se seca en la forma descrita en el Ejem-  
plo 1, se calienta a 170°C y se añade COCl<sub>2</sub> a razón de  
179 g/hora, durante un periodo de 3 horas. Los sólidos  
desaparecen en 2½ horas aproximadamente. El producto  
20 se desgasifica en la forma descrita en el Ejemplo 1  
y una parte alicuota se destila a sequedad. El análi-  
sis del destilado indica que el 50,0 % del residuo ori-  
ginalmente no destilable ha sido convertido en di-iso-  
cianato de tolileno.

25

372799



1969

EJEMPLO 3

1 Otra porción del residuo de destilación obtenido en la manufactura de una mezcla 80:20 de di-isocianato de 2,4-tolileno y di-isocianato de 2,6-tolileno (104,4 g, conteniendo 49,2 % de di-isocianato de 5 tolileno destilable) se disuelve en 300 ml de ortodichlorobenceno y se agrega a lo largo de un periodo de 40 minutos a una mezcla de 50 ml de solución acuosa al 37 % de HCl y 50 ml de orto-dichlorobenceno, mantenidos 10 a 25-30°C. Se requiere cierta refrigeración para mantener la temperatura dentro de este intervalo. La mezcla de reacción se mantiene a 25-30°C durante 1 hora y después se calienta a la presión atmosférica a aproximadamente 140°C para separar parte del agua. El resto 15 del agua se separa a presión reducida, la suspensión se calienta a 170°C y se hace pasar COCl<sub>2</sub> a razón de 182 g/hora, durante un periodo de 2 horas. Transcurrido este tiempo, ha desaparecido la totalidad de los sólidos. El producto se desgasifica en la forma descrita en el Ejemplo 1 y una parte alicuota se destila 20 a sequedad.

El análisis del destilado indica que el 27,2 % del residuo originalmente no destilable ha sido convertido en di-isocianato de tolileno. Con fines comparativos, una muestra del mismo alquitrán tratada de 25

372799





OCT. 1969

1

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

1. Un procedimiento para la recuperación de las tasas de di-isocianato aromático de los residuos de destilación obtenidos en la manufactura de di-isocianatos aromáticos por fosgenación de aminas aromáticas, caracterizado por las operaciones que consisten en: (1) añadir una solución de los residuos en un disolvente orgánico inerte sobre ácido clorhídrico o ácido bromhídrico a unos 25-150°C de forma que los isocianatos, biurets y carbo-di-imidas de dichos residuos sean hidrolizados por lo menos parcialmente, (2) efectuar el contacto de la mezcla resultante con fosgeno a unos 150-200°C, en presencia de menos del 10 % en peso de agua, calculado sobre el peso de los residuos del calderín, con lo que se produce una reacción de fosgenación y (3) recuperar el di-isocianato aromático de la mezcla fosgenada.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la separación de agua se realiza por destilación por lo menos antes de que la operación de fosgenación se haya completado.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la recuperación de di-isocianato de la etapa (3) se efectúa por destilación a vacío.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1,

372799



1969

1 en el que los residuos del calderín utilizados en  
la solución de la etapa (1) se obtienen de un pro-  
ceso de evaporación de película ascendente.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
en el que el di-isocianato aromático recuperado en la  
etapa (3) es un di-isocianato de tolueno.

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
en el que el disolvente orgánico inerte de la etapa  
(1) es orto-diclorobenceno.

7. Se reivindica por último como objeto so-  
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que  
se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION  
DE LAS TASAS DE DI-ISOCIANATO AROMATICO DE LOS RESI-  
DUOS DE DESTILACION".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente Memoria descriptiva, que consta de -  
diecinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de octubre 1969

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

372799