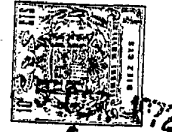


407977



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Le A 11 671/Sp.

40

Memoria Descriptiva

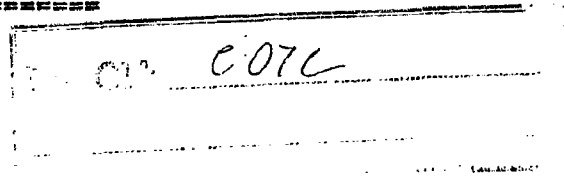
sobre:

Procedimiento para la prefosgenación continua de
aminas primarias orgánicas.

=====

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

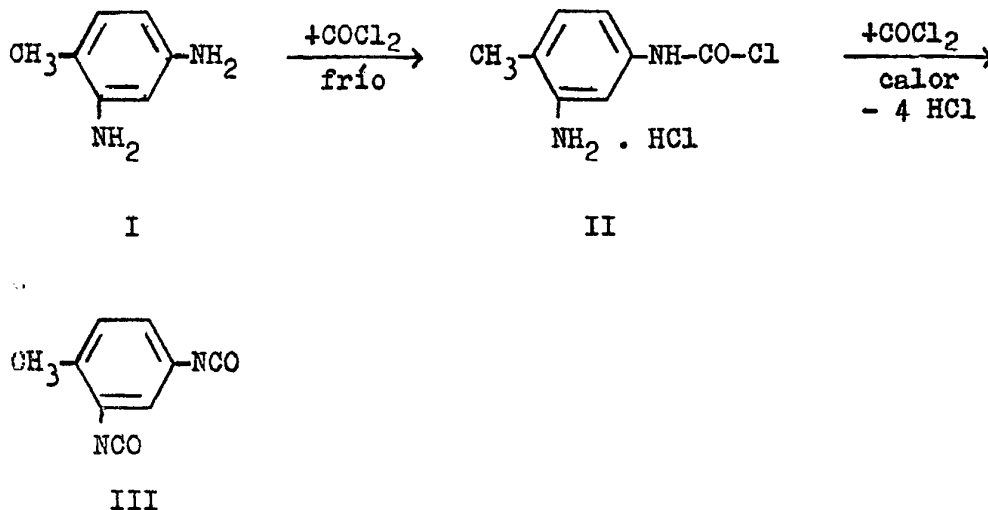


La realización en forma continua de reaccio-
nes químicas, en las cuales dos o más participantes
de la reacción en forma líquida, disuelta, suspendi-
da y/o gaseosa se han de reunir para reaccionar a un
5. producto final o intermedio, sólido, está sujeta a



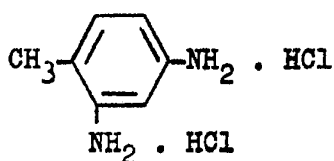
considerables dificultades en la técnica debido a los atascamientos que se presentan.

5. Entre tales reacciones propensas a atascamientos se encuentra, por ejemplo, la obtención continua de isocianatos orgánicos por reacción de aminas con fosgeno en presencia de disolventes orgánicos. Por esta razón, el procedimiento de obtención se realiza en dos etapas de procedimiento independientes. En la primera etapa, así llamada de "prefosgenación" o de "fosgenación en frío" (véase W-Siefken, Liebigs Annalen der Chemie 562 (1949) pág. 96) se hace reaccionar la solución de la base, la suspensión de la base ó su producto de carboxilación, con fosgeno o con una solución de fosgeno en un disolvente inerte, formándose una suspensión que se compone de cloruro de carbamilo, hidrocioruro de amina y reducidas cantidades de isocianato libre. En la segunda etapa, la así llamada "fosgenación en caliente" se agrega el fosgeno a temperatura elevada hasta que se haya terminado la reacción al isocianato. Para la 1,2,4-toluilendiamina (I) se puede suponer el siguiente curso de la reacción: (véase W.Siefken, l.c.)

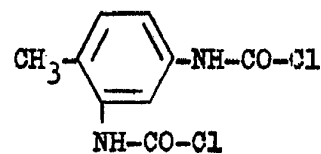




5. Primeramente reacciona (I) en la etapa de prefosgenación a una fina suspensión que posiblemente representa el hidrocioruro del cloruro de carbamilo (II), siendo de suponer, sin embargo, que simultaneamente también se forman el bis-hidrocioruro (IV) ó cloruro de bis-carbamilo (V), siendo ambos asimismo cuerpos sólidos.



IV



V

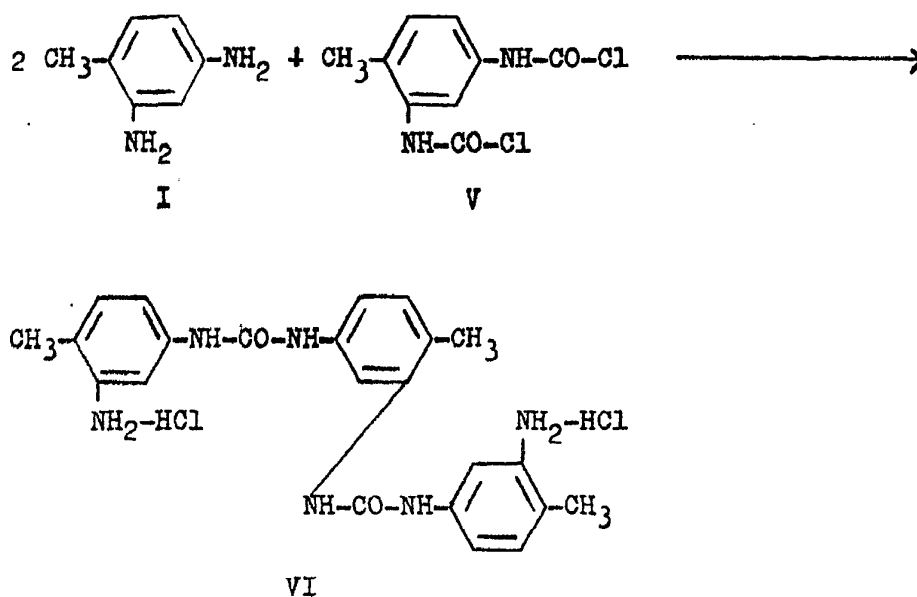
10. En la etapa de fosgenación en caliente se reaccionan entonces (II), (IV) y (V) con fosgeno, que convenientemente se emplea en exceso, al toluilen-2,4-diisocianato (III). En cualquiera de los casos se necesitan, por lo tanto, según este método de trabajo, dos operaciones independientes para la obtención de isocianatos. Por esta razón no han faltado intentos para evitar la etapa de fosgenación en frío, por decir así, de saltárselas. Según un procedimiento conocido, la
15. prefosgenación se efectúa en una cámara de mezcla en contracorriente cerrada y la suspensión obtenida se alimenta directamente a la etapa de fosgenación en caliente. Una cámara de mezcla en contracorriente de esta clase no posee ninguna pieza móvil ni tampoco propiedades impulsoras. La mezcla de los
20. componentes se produce, mediante una disposición geométrica adecuada, solo con ayuda de la presión previa bajo la cual se impulsan la solución amínica y el fosgeno o bien la solución de fosgeno en la zona de mezcla. Una desventaja de esta realización de la prefosgenación de aminas sin embargo
25. está, siempre dada cuando los productos de prefosgenación tie



- nen la tendencia a suministrar productos de reacción insolubles o de peso molecular más elevado que se adhieran firmemente a las paredes de la cámara mezcladora y formen allí gruesas capas y de esta manera produzcan atascos. La cámara mezcladora ha de ser entonces desmontada y limpiada lo que, aparte de la interrupción de la producción, es extremadamente indeseable debido a la toxicidad y fácil volaticidad del fosgeno y las propiedades tóxicas de la mayoría de las aminas empleadas, ya que por parte del personal de servicio se han de tomar considerables medidas de precaución, por ejemplo, al abrir las uniones de brida que están bajo presión. Otra desventaja de la cámara de mezcla en contracorriente descrita es su limitado margen de aplicación para la mezcla de líquidos, ya que las cantidades de los componentes a mezclar entre sí han de estar en una determinada proporción que no se debe sobrepasar esencialmente ni en exceso ni en defecto, ya que entonces se pierde la zona óptima para una buena mezcla. Como los líquidos son incompresibles, una alimentación de energía para producir una turbulencia más fuerte con miras a lograr una mezcla más íntima suficiente, también bajo proporciones cuantitativas desfavorables de los componentes de reacción, solo es limitadamente posible. Si al reunir los componentes líquidos se forman productos sólidos se han de mantener, en todos los casos, unas proporciones cuantitativas determinadas que están dadas por la construcción y la forma de la correspondiente cámara de mezcla en contracorriente. Entre las aminas en cuya fosgenación previa, a través de una cámara mezcladora, se pueden presentar fácilmente atascamientos, se encuentran especialmente las poliaminas tales como (I), 4,4'-diaminodifenilmetano ó 1,6-hexametilendiamina, ya que sus bis-hidrocloruros,



5. cloruros de bis-carbamilo o clorohidratos de cloruro de carbamilo, a la temperatura de prefosgenación, solo de muy difícil solubilidad en los disolventes empleados y ya que, por el carácter polifuncional, por ejemplo de las diaminas mencionadas, durante la prefosgenación se pueden formar productos de mayor peso molecular debido a una insuficiente mezcla local, lo que se puede explicar mediante la siguiente ecuación de reacción:



10. Debido a las desventajas expuestas, la cámara de mezcla en contracorriente no se ha podido imponer en la industria, tampoco, por ejemplo, para la prefosgenación de 1,2,4-toluilendiamina (I).

15. Otro procedimiento para la obtención continua de isocianatos orgánicos consiste en reunir una solución de una amina orgánica con una solución de fosgeno en una corriente turbulenta en un reactor que es pasada en circuito cerrado o en lazadas cerradas. Trabajando de esta manera es muy grande el peligro de un atasco en el lugar en el cual la solución de amina



na se reune con la solución de fosgeno, razón por la que no han faltado intentos para mejorar este procedimiento.

- Una de las posibles mejoras de este procedimiento se caracteriza porque se emplean dispositivos mezcladores especiales para la reunión de la solución de amina y la solución de fosgeno o de la solución de amina y la solución de fosgeno junto con la solución de isocianato conducido en circuito. El verdadero proceso de mezcla se desarrolla en una capa muy delgada bajo elevadas solicitudes de cizallamiento de las soluciones alimentadas independientemente. Debido a las velocidades de cizallamiento de como mínimo 700 segundos recíprocos, que se logran por presiones previas correspondientes, bajo las cuales se impulsan los participantes en la reacción, así como por correspondiente construcción del dispositivo mezclador, se evitan ampliamente los atascos. Una desventaja de este procedimiento es, sin embargo, que para el proceso de mezcla se ha de emplear mucha energía. Además, y justamente debido a las elevadas solicitudes de cizallamiento de la parte del dispositivo mezclador en el cual se desarrolla la reacción propiamente dicho, que es una reacción formadora de cuerpos sólidos y que transcurre en parte bajo desarrollo de gas, se ha de fabricar de un material de muy alta calidad, y en especial resistente a la erosión, si se quiere lograr una suficiente duración del dispositivo mezclador y aprovechar las ventajas del procedimiento. Otra desventaja de estos dispositivos mezcladores es que no se pueden cargar entre amplios límites, por lo que se disponen expresamente aberturas de alimentación independientemente graduables entre sí para una alimentación radial o tangencial del líquido.
- Otro procedimiento para lograr en la obtención de iso



- cianatos durante la primera reacción de una amina orgánica o de una solución de amina con fosgeno o una solución de fosgeno que no se formen atascos se caracteriza porque para el proceso de mezcla se emplea un mezclador venturi en el cual se
5. han de alimentar los participantes de reacción con alta presión, para que en la zona de reacción exista una velocidad de corriente tal, de manera que se eviten atascos. Para este procedimiento valen asimismo las desventajas que se mencionan en la discusión de los procedimientos acabados de mencionar,
10. tales como un modo de trabajo energéticamente desfavorable, una reducida posibilidad de carga, ya que una realización óptima solo está dada al alimentar los participantes de reacción en proporciones cuantitativas determinadas, así como la realización constructiva con costosos materiales especiales
15. de las piezas de los aparatos expuestas a las elevadas velocidades de corriente bajo las cuales se pueden evitar los atascamientos.

- Se conoce otro procedimiento según el cual, en la obtención de isocianatos, la reacción de una amina orgánica con
20. fosgeno se efectúa en un disolvente inerte en forma continua en un reactor tubular. Los participantes de reacción se mezclan aquí entre sí bajo alta presión. Para que no se presente ningún desmezclamiento de los componentes, que pueda conducir a atascamientos, se ha de desarrollar el reactor tubular
25. de manera que en él exista un flujo que se pueda caracterizar por un índice según Reynold de 2100 como mínimo, preferentemente 5000 a 2.000.000 ó más. Para lograr tales condiciones de flujo se ha de emplear una energía relativamente alta. Otra desventaja es que los reactores tubulares descritos
30. solamente trabajan óptimamente entre un margen de temperatu-



ras determinado. Problemáticos resultan además el margen de la carga y la cuestión de los materiales.

- Sease mencionado, además, un procedimiento para la obtención de poliisocianatos orgánicos que se caracteriza porque una solución de una amina orgánica se trata en un reactor de capa delgada con cloruro de hidrógeno clorado o con una mezcla de cloruro de hidrógeno y fosgeno y porque la mezcla de reacción, que así se forma, compuesta principalmente de hidrocloreto de amina, fluye a un dispositivo de fosgenación dispuesto a continuación. Una desventaja de este procedimiento consiste en que el calor de la reacción se evacua total o parcialmente por un medio de refrigeración que fluye a través de un envolvente dispuesto alrededor del reactor de capa delgada. La cantidad de calor evacuada se pierde y no se puede aprovechar en el dispositivo de fosgenación dispuesto a continuación. Además, es desventajoso de que los hidrocloreto de amina formados se precipiten en forma sólida cristalina y, por esta razón, den en la zona de reacción del reactor de capa delgada motivo a una considerable erosión.
- La fosgenación en frío o prefosgenación se efectúa, también ya en forma continua y en un tiempo muy breve, mediante un procedimiento según el cual una solución o suspensión de la amina en un disolvente inerte se reúne en forma continua y sin refrigeración exterior en un dispositivo mezclador, que puede ser un turbomezclador o una bomba centrífuga, bajo intensa agitación, y la mezcla de reacción obtenida de esta manera se somete entonces en la forma usual a una fosgenación en caliente. Las ventajas del procedimiento consisten en que los componentes se reúnen entre sí sin enfriamiento, con lo cual se logra una simplificación técnica y un considerable ahorro en



- energía, y en que, debido a la intensa mezcla mecánica de los participantes de reacción de finísima particulación de los productos de prefosgenación, la fosgenación en caliente se puede realizar en un periodo de tiempo más corto a como es el caso
5. en los usuales procedimientos de dos etapas, sin que esto aporte desventajas en la pureza y el rendimiento de los productos del procedimiento. Los turbomezcladores empleados se han podido implantar, gracias a las ventajas del procedimiento mencionado, en la industria química para la realización de
10. las reacciones de prefosgenación, si bien considerado desde el lado de la energía, no representan un óptimo. En ellos se efectúa la mezcla íntima de los participantes de reacción mediante piezas movidas mecánicamente. La impulsión de la masa de reacción se vence por la presión previa bajo la cual se
15. alimentan los componentes al turbomezclador. Las bombas centrífugas empleadas, en cuyas tubuladuras de aspiración se alimentan en forma continua, a través de tuberías, los participantes de reacción no se han podido imponer sin embargo a pesar de unir al efecto de la mezcla la ventaja de que simultáneamente pueden realizar la impulsión de la masa de reacción
20. a la etapa de fosgenación en caliente dispuesta a continuación, lo que es favorable desde el punto de vista energético. Esto se debe a que no se puede evitar que, en el lugar en el cual a través de tuberías independientes se reúne la amina o
25. la solución amina, o bien suspensión de amina, con el fosgeno o la solución de fosgeno, en la tubuladura de aspiración, se sedimenten productos insolubles y después de un periodo de tiempo de servicio más o menos largo den unos atascos que conducen a las mismas dificultades de servicio que se han descrito para la cámara de mezcla en contracorriente. Mientras
- 30.



- las aminas monofuncionales tales como la anilina, α -naftilamina, estearilamina, fenetidina o ciclohexilamina y sus productos de prefosgenación no gan origen, o solo en escala muy reducida, a atascos y se pueden fosgenar en la forma indicada
5. a los isocianatos correspondientes, no es posible fosgenar previamente en forma económica las aminas polifuncionales, tales como tolulendiamina (I), 4,4'-diaminodifenilmetano o 1,6-hexametilendiamina durante un periodo de tiempo largo a través de una bomba centrífuga, ya que, después de un periodo
10. de marcha de unas 5 a máximo unas 20 horas, la tubuladura de aspiración de la bomba está tan atascada que tampoco un enjuague con disolvente caliente puede ya ayudar a la bomba y en la mayoría de los casos también las tuberías conectadas se han de desmontar y limpiar. Pero como justamente los poliisocianatos derivados de aminas polifuncionales, tales como el
15. tolulendisocianato (III), 4,4'-disocianatodifenilmetano ó 1,6-hexametilendisocianato, son desde el punto de vista comercial unos productos muy importantes, estaba dado el cometido de eliminar las desventajas de los procedimientos de pre-
20. fosgenación conocidos y descritos, al mismo tiempo que se mantienen las ventajas de un tiempo de fosgenación en caliente mas breve, un menor consumo de energía y un rendimiento más elevado.
25. El objeto de la presente invención es un procedimiento mejorado para la fosgenación previa en forma continua de aminas primarias orgánicas, que se caracteriza porque una solución de la base en un disolvente inerte se reune con una disolución de fosgeno en un disolvente inerte, en forma continua y sin refrigeración desde el exterior, en el interior
30. de una bomba centrífuga de varias etapas en un lugar en el



- cual, sin la graduación de determinadas condiciones de presión o de flujo, ya existe una fuerte turbulencia. La mezcla de reacción así obtenida se somete entonces, en la forma usual a la fosgenación en caliente. En la ulterior elaboración se
5. ha demostrado que en la prefosgenación a través de una bomba centrífuga, tampoco después de un largo periodo de servicio, se presentan atascos de clase alguna si se emplea una bomba centrífuga de varias etapas y la solución de fosgeno se alimenta a través de la tubuladura de aspiración y la solución
10. de la base a través de un acceso lateral adicional en la parte de aspiración de la segunda etapa en la bomba centrífuga de varias etapas. Las bombas centrífugas de varias etapas, usuales en el mercado, se deberán dotar para la realización del procedimiento de la presente invención primeramente de tal tubuladura lateral, Aquí es de importancia decisiva el lugar
15. en el cual se aplique la tubuladura adicional. Este lugar se deberá encontrar lo más exactamente posible entre los rodetes de la primera y de la segunda etapa donde aún existe la turbulencia generada en el primer rodete en la solución de fosgeno, que entra a través de la tubuladura de aspiración, pero donde,
20. sin embargo, ya se aprecia un cierto efecto de succión de la segunda etapa. La solución de la base que entra a través del acceso lateral encuentra, en la parte de succión de la segunda etapa, una solución de fosgeno que se encuentra en fuerte turbulencia. También es posible introducir la solución de
25. amina a través de varias tubuladuras laterales dispuestas adicionalmente en el interior de la bomba centrífuga de varias etapas, pero este modo de trabajo no ofrece ventajas debido al problema de una repartición igualada de la solución de amina.
30. Por la reacción se forman los productos de prefosgenación, de



bido al intenso arromolinamiento mecánico, en una forma muy finamente particulada, son desmenuzados adicionalmente por la succión de la segunda etapa y se expulsan como tales o, en caso dado, a través de ulteriores etapas a la zona de fosgenación en caliente.

5.

Una reunión de los participantes de reacción, la solución de fosgeno y la solución de base, ya en la parte de succión o aspiración de la primera etapa, donde se introduce la solución de fosgeno, a través de la tubuladura de succión de la bomba y la solución de base, a través de un acceso lateral

10.

adicional, en la parte de succión de la primera etapa no da el efecto deseado ya que los productos de fosgenación previa, debido a una turbulencia insuficiente en la parte de succión de la primera etapa, se precipitan en forma compacta y, ya después de un periodo de servicio muy breve, especialmente al emplear aminas polifuncionales, conducen a un atascamiento.

15.

Si la tubuladura lateral adicional no se dispone exactamente en el centro, en el espacio más bien en dirección hacia el primero de los rodetes, entonces sucede muy facilmente que la solución de fosgeno se impulse hacia la tubería lateral, a través de la cual se ha de impulsar la solución de la base al interior de la bomba, produciendo allí una precipitación de los productos de fosgenación previa y con ello un atasco. Lo mismo sucede cuando la tubuladura lateral adicional se dirige

20.

directamente sobre un rodete. Si, por el contrario, la entrada lateral para la solución de la base se dispone en el espacio entre el primero y el segundo rodete, ampliamente dirigida

25.

hacia el segundo de los rodetes, entonces los productos de pre fosgenación no tienen oportunidad de repartirse en forma suficientemente fina antes de ser aspirados por la segunda etapa

30.



- y también aquí pueden presentarse atascos. Lo acabado de exponer y las experiencias relativas a la posición óptima del acceso lateral adicional para la solución de amina valen en forma correspondiente también para los espacios entre el segundo y el tercer rodete, el tercero y cuarto rodete, etc. Pero también es posible alimentar, a través de una tubuladura lateral exactamente en el centro del recinto entre el segundo y el tercero o el tercero y un cuarto rodete, la solución de amina a la solución de fosgeno tal y como es posible en el centro entre el primer y el segundo rodete. Como sin embargo debido a la mayor presión que allí tiene la solución de fosgeno ésta, después de un periodo de tiempo mas o menos largo, puede impulsar hacia la entrada lateral de la amina, lo que puede producir un atasco, este modo de trabajo es menos seguro en el servicio. Para eliminar estas dificultades se ha de impulsar la solución de la base con una presión definida más elevada al interior de la bomba, a la que corresponde exactamente a la solución de fosgeno en el lugar donde la solución de amina y de fosgeno se han de reunir. Esto resulta por una parte técnicamente costoso y tiene además la desventaja de que con las más pequeñas variaciones u oscilaciones de presión se pueden volver a presentar atascos. Por el contrario, el modo de trabajo de reunir la solución de fosgeno y la solución de la base según el procedimiento de la presente invención en la parte de aspiración o succión de la segunda etapa tiene la ventaja de que las presiones, bajo las cuales se impulsan la solución de fosgeno y de la base en la bomba de fosgenación previa no deben estar ajustadas exactamente entre sí, sino que solamente deben encontrarse en la misma magnitud. Por esta razón tiene el procedimiento de fosgenación mixta, según la presente
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- invención, a través de una bomba centrífuga de varias etapas, una gran margen de variación, también con respecto a las proporciones cuantitativas de los componentes de reacción. El margen de aplicación se puede aumentar adicionalmente seleccionando una bomba centrífuga de varias etapas que pueda impulsar un mayor volumen al que corresponde a la suma de la solución de fosgeno y la solución de la base. Contrario a una cámara de mezcla en contracorriente, un reactor tubular, un mezclador venturi o un dispositivo mezclador similar, en los que una alta velocidad de flujo tiene un papel importante, existe aún en la zona de depresión de la bomba centrífuga de varias etapas con seguridad la turbulencia necesaria para generar la mezcla óptima deseada de los participantes de reacción. Esto implica que tales bombas centrífugas de varias etapas se puedan cargar entre muy amplios límites sin que, para la finalidad deseada de la mezcla de los componentes de reacción e impulsión de la masa de reacción, pierdan en eficacia, tampoco después de un largo periodo de servicio.
- Para la realización del procedimiento de prefosgenación de la presente invención son adecuadas en principio todas las bombas de dos a seis etapas, no autoaspirantes, que se encuentran en el mercado y cuya forma de construcción permita disponer en el centro entre el primero y el segundo rodete una tubuladura lateral adicional para la alimentación de la solución de amina. Ventajosamente se emplearán aquellas bombas que, en su interior, poseen pasos suficientemente amplios de manera que se puede impulsar bien una suspensión de partículas sólidas en un líquido. Han demostrado ser especialmente adecuadas las bombas centrífugas de dos a seis etapas, tal y como se ilustran en sección en el folleto Nr. S-4400-12



- de la fábrica de bombas Ritz & Schweiser, Schwäbisch Gmünd. Una velocidad de trabajo ventajosa de los rodetes se encuentra entre 1000 y 3500 revoluciones por minuto. Es conveniente alimentar los componentes de reacción, el fosgeno y base,
5. a la bomba en forma de una solución en un disolvente inerte, adecuado para la reacción de fosgenación. Como disolventes se pueden emplear, ante todo, los hidrocarburos (clorados) aromáticos y alifáticos. Sean mencionados, como ejemplo, el tetraclorocarbono, el dicloroetano, el benceno, el tolueno,
10. el xileno, el clorobenceno, los diclorobencenos, los dicloro toluenos, los triclorobencenos, las fracciones de bencina y los difenilos clorados. También se pueden emplear, sin embargo, disolventes tales como acetato de etilo, 1,4-dioxano, tetrametilensulfona, dimetilsulfona o benzonitrilo así como
15. mezclas de disolventes. Preferentemente se emplean los disolventes clorobenceno y o-diclorobenceno introducidos en la técnica de las reacciones de fosgenación. La realización del procedimiento de prefosgenación según la presente invención no está sin embargo obligada a un disolvente determinado.
20. Los componentes de reacción, la solución de fosgeno y la solución de la base se pueden reunir entre sí sin refrigeración en la parte de succión de la segunda etapa de una bomba centrífuga de dos a seis etapas, con lo cual se logra una gran simplificación técnica y un considerable ahorro de energía. Las concentraciones y las cantidades de ambas soluciones se pueden variar entre amplios límites bajo la condición
25. de que la cantidad de fosgeno, en todos los casos, habrá de ser suficiente para la reacción. Convenientemente la solución de fosgeno se emplea en exceso. Por lo general se emplea una solución de amina al 5 - 40 % en peso aproximada-
- 30.



- mente y una solución de fosgeno al 20 - 65 % en peso aproximadamente. La cantidad de fosgeno se deberá dimensionar de manera que por val de amina exista como mínimo 1 mol de fosgeno. Se recomienda emplear, por val de amina, aproximadamente
5. te 1,5 a 3 moles de fosgeno. La realización del procedimiento de prefosgenación según la presente invención no está sin embargo limitada a determinadas concentraciones en la solución de amina o en la solución de fosgeno o a un determinado exceso de fosgeno.
10. Debido al calor de reacción se presenta en la mezcla de la solución de fosgeno y la solución de la base un aumento de la temperatura que, sin embargo, no es crítico para la realización del procedimiento de prefosgenación según la presente invención. Sin desventaja alguna para el rendimiento
15. y la pureza de los productos del procedimiento se puede encontrar la temperatura de salida de la mezcla de prefosgenación de la bomba centrífuga de varias etapas entre +50 y unos +100°. No es necesario enfriar la solución de fosgeno o la solución de la base antes de su entrada en la bomba mezcladora de prefosgenación, tal y como sucede con la prefosgenación según el procedimiento de dos etapas. Convenientemente se emplea la solución de fosgeno y la solución de las bases con las temperaturas bajo las cuales se encuentran en el servicio, esto es, unos -10 a +25° para la solución de fosgeno
20. y unos +50 a +110°C para la solución de las bases. Los productos de prefosgenación se impulsan entonces por la misma bomba de mezcla a la etapa de fosgenación en caliente dispuesta a continuación donde, en caso dado bajo alimentación de ulterior fosgeno, se realiza la reacción al isocianato de
25. seado. Debido a la muy fina particulación de los productos
- 30.



- de fosgenación previa se realiza esto en un tiempo más breve y con menos reacciones secundarias a como es el caso en los procedimientos hasta ahora usuales y conduce a un mayor rendimiento en isocianato. No es necesario emplear materiales especiales para la fabricación de las bombas mezcladoras adecuadas. Las bombas centrífugas de dos etapas usuales en el mercado, de fundición gris, se han acreditado excelentemente en un servicio continuo después de dotarlas de una alimentación lateral para la solución de amina.
- 5.
10. La etapa de fosgenación en caliente conectada a continuación del procedimiento de prefosgenación según la presente invención puede corresponder a cualquier estado de la técnica y no es crítica para la realización del procedimiento de prefosgenación según la presente invención. La fosgenación en
15. caliente se puede realizar con y sin la adición de fosgeno adicional o de una solución de fosgeno bajo presión mas elevada, ligera sobrepresión o presión normal en forma continua o discontinua. Para hacer valer totalmente las ventajas del procedimiento según la presente invención se deberá realizar
20. la fosgenación en caliente, a ser posible, en forma continua en calderas o torres bajo presión normal o ligeras sobrepresiones hasta unas 1,5 atmósferas. Es especialmente ventajoso que la mezcla de fosgenación previa, que abandona la bomba centrífuga, pase en forma continua desde arriba o desde
25. abajo a través de una caldera o torre calentable y terminar la reacción bajo alimentación de calor. Pero también se pueden conectar varias calderas o torres una detrás de la otra o emplear combinaciones de calderas y torres si para optimar la reacción en la etapa de fosgenación en caliente se ha de
30. mantener un perfil de temperatura determinado.

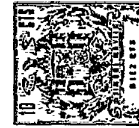


El procedimiento de prefosgenación según la presente invención se puede emplear para aminas arbitrarias mono- y polifuncionales, alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas o aromáticas.

5. Aminas adecuadas son, por ejemplo: metilamina, propilamina, cetilamina, estearilamina, hexametilendiamina, butanodiol-1,4-bis- γ -aminopropiléter, ciclohexilamina, 1,4-bis-aminometilciclohexano, 4-aminobencilamina, anilina, o-, m-, p-cloroanilina, 3,4-dicloroanilina, anisidina, o-, m-, p-nitranilina, m-, p-xililendiamina, m-, p-fenilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, 2,4-, 2,6-toluilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, tiofosfato de 4,4',4"-triaminotrifenilo. Es de destacar, sin embargo, que el procedimiento de prefosgenación continuo según
10. la presente invención tendrá siempre preferencia sobre los procedimientos usuales cuando se trata de la prefosgenación continua, frecuentemente a realizar solo bajo dificultades, de aminas polifuncionales, especialmente de la prefosgenación continua de 2,4-toluilendiamina, 2,6-toluilendiamina o mezclas de 2,4- y 2,6-toluilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano así como las mezclas de isómeros obtenida por condensación de anilina con formaldehído ó la 1,6-hexametilendiamina.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1

25. Para la obtención de toluilendisocianato en escala industrial se efectuó la prefosgenación de la toluilendiamina destilada, en bruto, empleada (composición aprox. 1 - 4 % de 1,2,3-toluilendiamina y 1,3,4-toluilendiamina, aprox. 78-82 % de 1,2,4-toluilendiamina y aprox. 17 - 22 % de 1,2,6-toluilendiamina) de la manera siguiente: En la tubuladura de succión de una bomba centrífuga de cinco etapas, no autoaspirante, cu
- 30.



- yo rendimiento de impulsión para el agua se indica con 100 m^3 por hora a una altura superior a 100 m, se alimentaron por hora 2.200 l de una solución de fosgeno al 40 % en clorobenceno y a través de una tubuladura dispuesta adicionalmente en posición lateral se alimentaron a la parte de succión de la segunda etapa de la bomba por hora 1.166 l de solución de toluidiamina que se ha obtenido por disolución de 230 kg de toluidiamina en 1.155 kg de clorobenceno. La mezcla y la reacción de la solución de fosgeno con la solución de toluidiamina se efectuó en la parte de succión de la segunda etapa de la bomba y se desarrolló libre de perturbaciones en forma continua durante un periodo de 400 horas. La masa de reacción formada (suspensión de los productos prefosgenizados en clorobenceno) se bombeó a una temperatura de unos 65°C por la bomba de cinco etapas a una etapa de fosgenación en caliente conectada a continuación y se elaboró en la forma usual a toluidisocianato. El rendimiento se encontró en un 6 % superior al de la teoría que en la fosgenación convencional de la misma toluidiamina según el procedimiento de dos etapas.
20. Ejemplo 2
- En un segundo ensayo en escala industrial se comprobó el margen de variación de la fosgenación previa. La solución de fosgeno en clorobenceno alimentada a través de la tubuladura de succión de una bomba centrífuga de dos etapas, no autoaspirante, cuyo rendimiento de impulsión para agua se indica con 100 m^3 por hora a una altura de 56 m, se varió en su cantidad entre 2.000 kg/h y 3.940 kg/h y en su concentración entre un 40 y 50 % en peso. La solución alimentada adicionalmente a través de la tubuladura dispuesta lateralmente en la parte de succión de la segunda etapa de la bomba centrífuga, de toluí



5. lendiamina de la misma calidad como en el ejemplo 1 en cloro benceno, se varió en su cantidad entre 850 kg/h y 1.700 kg/h y en su concentración entre un 16 y 25 % en peso. La masa de reacción se bombeó a una temperatura de 65 - 80°C desde la bomba de dos etapas durante 1.270 horas en forma continua y libre de perturbaciones a una etapa de fosgenación ulterior en caliente dispuesta a continuación y se elaboró, en la forma usual, a toluilendiisocianato. El rendimiento obtenido se aumentó en un 5 % de la teoría en comparación con un procedimiento de dos etapas convencional. La cantidad de solución de fosgeno y la cantidad de solución de base, así como los tiempos de servicio se aprecian en la tabla a continuación:

Duración	Solución de fosgeno kg/h	%	Solución de bases		%
			Toluilendi- diamina kg/h	Coloroben- ceno kg/h	
8 días	2.810	40	208	1.120	15,7
4 días	2.000	40	150	700	17,7
2 días	2.740	45	260	1.300	16,7
3 días	3.300	50	350	1.050	25,0
5 días	2.730	45	275	1.170	19,0
4 días	3.940	40	327	1.450	18,5
6 días	3.020	50	327	1.450	18,5
2 días	2.515	45	260	1.300	16,7
7 días	2.730	45	275	1.170	19,0
3 días	2.515	45	260	1.300	16,7
4 días	3.020	50	327	1.350	19,5
5 días	2.015	50	222	900	19,8

15. Una vez terminada la primera etapa del ensayo industrial se conectó la misma bomba centrífuga de dos etapas con otro sistema de aparatos de fosgenación en caliente que se



- componía de dos torres de acero calentables, conectadas una detrás de la otra, de 1 m de diámetro y 9 m de longitud. Se volvió a disolver toluidiamina de la calidad indicada en el ejemplo 1 en o-diclorobenceno y se reaccionó con fosgeno en la forma indicada. En servicio continuo se hicieron reaccionar entre sí las siguientes cantidades: A través de la tubuladura de succión en promedio 16.700 kg/h de una solución al 40 % de fosgeno en o-diclorobenceno y, a través de la tubuladura lateral, en promedio 8.000 kg/h de una solución al 25 % de toluidiamina en o-diclorobenceno. La masa de reacción se impulsó a una temperatura de 84 - 89 °C por la bomba centrífuga de dos etapas en forma continua y sin perturbaciones hacia la cascada de torre. El rendimiento obtenido se aumentó en comparación con el procedimiento convencional de dos etapas en un 4 % de la teoría.

Ejemplo 3

- A través de la tubuladura de succión de una bomba centrífuga de dos etapas, no autoaspirante, cuyo rendimiento de impulsión para agua se indica con 100 m³ por hora a una altura de 56 m, se introducen 2.230 kg/h de una solución al 50 % de fosgeno en clorobenceno y a través de una tubuladura dispuesta lateralmente en la parte de succión de la segunda etapa, por hora, una solución de 600 kg de p-cloroanilina en 885 kg de clorobenceno. La masa de reacción se impulsó a una temperatura de 60 - 65°C por la bomba centrífuga de dos etapas durante 365 horas en forma continua y libre de perturbaciones hacia una etapa de fosgenación en caliente dispuesta a continuación y en la forma usual se elaboró a p-clorofenilisocianato. Se obtuvo un rendimiento en p-clorofenilisocianato en un 4 % de la teoría superior al que se puede lograr si



la fosgenación previa de la p-clorocanilina se efectúa en una cámara de mezcla en contracorriente.

Ejemplo 4

5. A través de la tubuladura de succión de una bomba centrífuga de dos etapas, no autoaspirante, cuyo rendimiento de impulsión para agua se indica con 100 m^3 por hora a una altura de 56 m, se introducen 3.360 kg/h de una solución al 45 % de fosgeno en clorobenceno y a través de una tubuladura dispuesta adicionalmente en un lado en la parte de succión de la
10. segunda etapa, por hora, una solución de 600 kg de un producto de condensación de anilina y formaldehído que se componía de aproximadamente un 60 % de poliaminas. La masa de reacción se impulsó a una temperatura de $65 - 70^\circ\text{C}$ por la bomba centrífuga de dos etapas en forma continua y libre de perturbaciones a una etapa de fosgenación en caliente dispuesta a continuación y se elabora en la forma usual a isocianato polímero.
15. Para la realización de la reacción de fosgenación en caliente se necesitó solamente $2/3$ del tiempo de residencia necesario en comparación con el periodo de reacción que se necesita para completar la formación de isocianato después de la fosgenación previa con una cámara de mezcla en contracorriente.
- 20.

En el dibujo se han representado en forma esquemática dos ejemplos de ejecución de la invención que se explican más adelante. Muestran:

25. la figura 1 una bomba centrífuga de dos etapas y la figura 2 una bomba centrífuga de cinco etapas.
- En la figura 1 se introduce la solución de fosgeno A delante del primer rodete 10. La solución de amina B se alimenta entre el primer rodete 10 y el segundo rodete 11. La
30. mezcla de fosgenación previa C se alimenta, después de salir



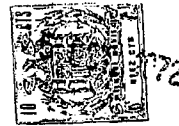
de la bomba centrífuga, a una etapa de fosgenación en caliente.

En la figura 2 se alimenta la solución de fosgeno A delante del primer rodete 20. La solución de amina B se alimenta también aquí entre el primer rodete 20 y el segundo rodete 21. Los rodetes 22, 23 y 24 sirven para la ulterior mezcla íntima. La mezcla de fosgenación previa llega, después de abandonar la bomba centrífuga a una etapa de fosgenación en caliente dispuesta a continuación.

- 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 Alemania, con fecha 26 de octubre de 1971, bajo el número P 21 53 268.3, acogiéndose 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 PREFOSGENACION CONTINUA DE AMINAS PRIMARIAS ORGANICAS; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la prefosgenación continua de aminas primarias orgánicas, mediante reacción de una solución de fosgeno en un disolvente inerte con una solución de una poliamina orgánica en un disolvente inerte; caracterizado porque la solución de fosgeno, que se encuentra en turbulencia, y la solución de amina se mezclan y se hacen reaccionar, sin enfriamiento desde el exterior, en la parte de succión de



5. la segunda etapa de una bomba centrífuga de varias etapas, no autoaspirante, de manera que la solución de fosgeno se alimenta a través de la tubuladura de succión de la bomba centrífuga de varias etapas y la solución de amina se alimenta a través de un acceso lateral dispuesto adicionalmente en el centro entre el primero y el segundo rodete y la mezcla de prefosgenación, así obtenida, se impulsa por la bomba centrífuga de varias etapas a una etapa de fosgenación en caliente dispuesta a continuación.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la reacción de prefosgenación continua se emplea una monoamina primaria aromática.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la reacción de prefosgenación continua se emplea una poliamina orgánica poliprimaria.

20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 3ª caracterizado porque como poliaminas orgánicas poliprimarias para la reacción de prefosgenación continua se emplean 2,4- y/o 2,6-toluilendiamina así como 4,4'-diaminodifenilmetano, mezclas de isómeros obtenidas por condensación de anilina con formaldehído ó 1,6-hexametilendiamina.

25. 5ª.- Procedimiento para la prefosgenación continua de aminas primarias orgánicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

25 OCT. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
I. GÓMEZ ACEBO Y MOJER

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández

407977

BAIER LEITENGÖSSELSCHAF.

Hoja única.

25 027 1972

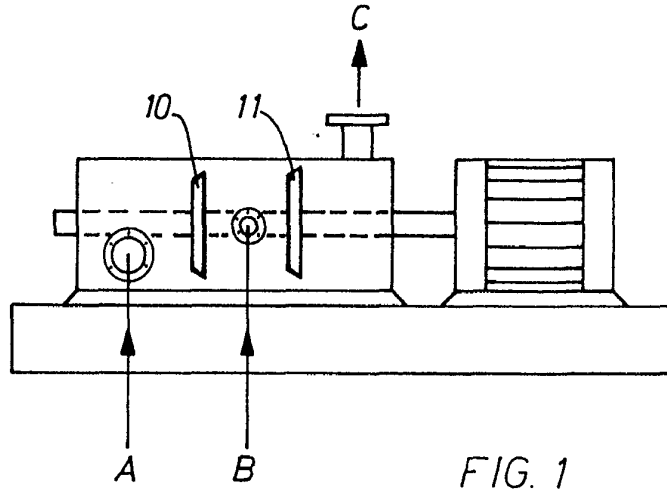


FIG. 1

ESCALA VARIABLE

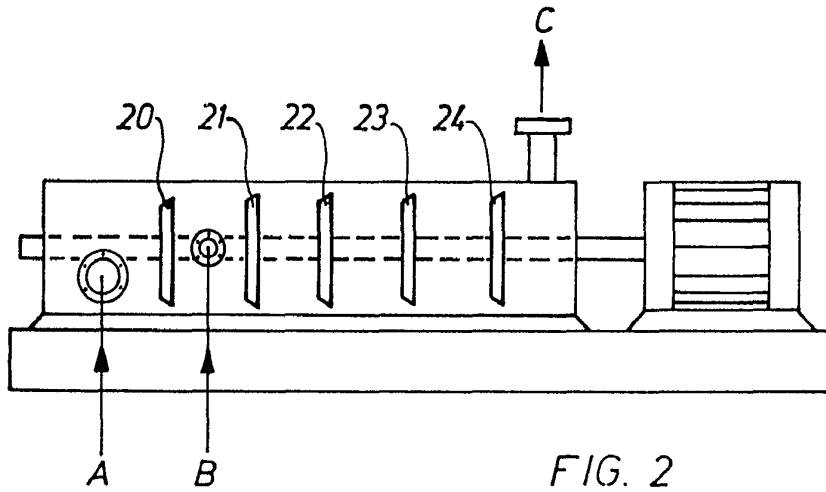


FIG. 2

Madrid 25 027 1972

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. p. Firmado: L. Gesta Fernández