



Int. Cl.: C07C

Nº 438.494

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ATLANTIC RICHFIELD COMPANY

RESIDENCIA: Arco Plaza, 515 Flower Street, LOS ANGELES

California, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN METODO MEJORADO PARA PRODUCIR

ISOCIANATOS.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 479.077 del 13.6.1.974



1

El presente invento se refiere a un procedimiento para producir isocianatos.

5

En la solicitud copendiente nº 425.950 del 3 de mayo 1.974 se describe un procedimiento para producir isocianato a partir de uretanos, descomponiendo térmicamente el uretano, mientras se disuelve en un disolvente inerte adecuado, para producir el isocianato correspondiente y el alcohol que se recuperan por separado. La presente solicitud describe el método general aplicable a una gran variedad de ésteres de una extensa variedad de ácidos carbámicos, tanto en operaciones por tandas como continuas.

10

15

Sin embargo, de acuerdo con el presente invento, con el fin de contar con un procedimiento mejorado, y más económico para producir isocianatos partiendo, específicamente, de los ésteres alquílicos inferiores de ácidos carbámicos aromáticos mononucleares, por ejemplo, el tolueno 2,4-dicarbamato de dietilo, es necesario operar de una manera continua mientras se tenga una concentración óptima del éster de dicarbamato y del isocianato (incluyendo los productos secundarios) disueltos en el disolvente inerte que sirve de medio de reacción, y en presencia de una proporción molar apropiada de un agente portador inerte, por ejemplo, un gas o un disolvente portador inerte, con respecto a la alimentación consistente en el éster de dicarbamato, de manera que las concentraciones del isocianato, v.gr.: el diisocianato de tolueno y el alcohol, por ejemplo alcohol etílico, que están en fase de vapor, sean llevadas como corriente elevada y puedan recuperarse por separado, mientras se reduce al mínimo la recombinación. Así pues, es posible obtener grandes conversiones y selectividades a la vez que -

20

25

30



1 la formación del producto secundario se reduce al mínimo.
El presente invento se refiere a un método mejorado para
5 producir isocianatos a partir de los ésteres alquílicos -
inferiores de ácidos carbámicos aromáticos mononucleares,
descomponiendo térmicamente el éster a una temperatura --
comprendida entre 230°C. y 290°C., mientras el éster se -
disuelve en un disolvente inerte, utilizando un sistema
continuo de reacción, y la concentración del éster, del -
10 isocianato y de los productos secundarios en el disolven-
te inerte, se controla de manera que se encuentre en la
escala de 1 a 20 moles por ciento. Además, la descompo-
sición se lleva a cabo en presencia de un agente porta-
15 dor inerte, en una proporción molar entre el agente -
portador inerte y la alimentación de éster, de 3 a 1
cuando menos, para producir el isocianato y el alcohol
correspondiente a concentraciones, en fase de vapor, -
superiores al medio de reacción en fase líquida para -
inhibir de un modo esencialmente completo la recombina-
20 ción del isocianato y del alcohol, así producidos en la
reacción de descomposición.

Los ésteres alquílicos inferiores específicos de los áci-
dos carbámicos aromáticos mononucleares, que pueden utili-
zarse en el método mejorado del presente invento como mate-
25 riales de partida para los isocianatos, son los que tie-
nen la fórmula general $R(NHCOOR')_x$, en la cual: R es un --
anillo de benceno sustituido o no sustituido, y R' es un
radical alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, -
siendo x 1 ó 2, y R' igual o diferente cuando x es 2. Si R
30



1

es sustituido, los sustituyentes se seleccionan, de preferencia, de los grupos alquílicos inferiores que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, nitro o halógeno, en particular - cloro, R' es metilo, etilo, propilo o isopropilo. En particular, se prefieren los ésteres de los ácidos dicarbámicos mononucleares, como son los ésteres dimetílico o dietílico del ácido tolueno dicarbámico. Los compuestos que - más se prefieren son el tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo, el tolueno-2,6-dicarbamato de dietilo y sus mezclas.

5

10

El procedimiento puede efectuarse a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas, según los disolventes que se empleen. Sin embargo y en general, se prefieren presiones ligeramente superatmosféricas para suministrar una circulación orientada hacia adelante en el procedimiento -- continuo.

15

20

Conforme a la mejora del presente invento, para producir isocianatos a partir de ésteres de ácidos carbámicos aromáticos mononucleares, se aplican temperaturas de reacción - que varían entre 230°C. y 290°C. Cuando el carbamato (uretano) de partida es el tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo, las temperaturas de reacción comprendidas entre 250°C. y - 285°C. son los que más se prefieren. El tiempo de permanencia en la zona de reacción puede oscilar entre 1 y 30 horas y, de preferencia, entre 3 y 20 horas.

25

30

Una característica crítica del presente invento estriba en que, para obtener resultados óptimos, la concentración total de uretanos e isocianatos (incluyendo productos secundarios), en el reactor, se mantenga en una escala de concentración relativamente limitada. Se ha descubierto que, en general, cuando las concentraciones de uretanos e iso-

8 AUG 1946

1

cianatos totales en el reactor se mantienen en la escala - del 15 por ciento molar, o menos, particularmente en el caso de la reacción del tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo, las selectividades totales hacia el diisocianato de tolueno, el monocarbamato-monoisocianato de tolueno y el dicarbamato recuperado, son de alrededor de 90 por ciento molar.

5

Con concentraciones de 15 a 20 por ciento molar, ocurre -- una disminución en las selectividades totales a la escala de 80-90 por ciento molar. Una caída adicional de la selectividad se presenta cuando las concentraciones aumentan al nivel de 30 por ciento, con rendimientos menores de 80 por ciento molar, y las selectividades disminuyen aún más en la escala de 40 a 50 por ciento molar, hasta 40-55 por ciento molar.

10

15

Si bien pueden obtenerse rendimientos excesivamente grandes con el método del presente invento, si la concentración en el reactor se mantiene en menos de 1 por ciento molar, es evidente que dichas concentraciones resultan anti-económicas por el rendimiento total tan bajo que se logra.

20

Así pues, la escala de operación preferida de las concentraciones en el procedimiento varía de 1 a 20 por ciento molar, siendo la más preferida, tanto por consideraciones de selectividad como económicas, la de 5 a 15 por ciento molar.

25

Una característica adicional del presente invento, para obtener resultados óptimos y reducir al mínimo la recombinación del isocianato y el alcohol producidos en la fase de vapor, consiste en que la descomposición, combinada con el mantenimiento de la escala de concentración de los uretanos e isocianatos (incluyendo los productos secundarios),

30



1072

1 en el reactor, se lleva a cabo en presencia de un agente --
portador inerte, que puede ser un gas o un disolvente inerte,
te, o una mezcla de éstos. El agente portador se emplea en
una proporción molar, entre el vapor, del agente portador
y la alimentación de uretano, de 3 a 1, cuando menos. Puen-
5 den utilizarse proporciones mucho más grandes entre el --
agente portador y la alimentación de uretano, por ejemplo,
hasta de 110 a 1, o superiores, pero evidentemente se evi-
tan por razones económicas y por la necesidad que se impo-
ne así de recuperar mayores cantidades del agente portador
10 vaporoso. Pueden usarse mezclas del gas portador inerte y
del disolvente portador inerte, por ejemplo, nitrógeno y -
tetrahidrofurano. Los porcentajes de cada uno en la mezcla
pueden variar ampliamente. En general, cuando se emplea --
mezclando un portador gas y solvente en el método de esta
15 invención, el gas inerte puede comprender el mayor porcen-
taje.

El medio solvente inerte de la reacción debe ser capaz de
disolver totalmente el carbamato, i.e., el uretano, a tem-
peraturas de reacción y en concentraciones establecidas y
20 además tener un punto de ebullición superior al producto -
de isocianato. Un segundo criterio del solvente consiste -
en que sea no-reactivo con el uretano o con el isocianato.

Los solventes preferidos son alcanos de elevado peso molecular
25 tales como hexadecano, heptadecano, octadecano y similares así
como alquil aril hidrocarburos de elevado peso molecular por
ejemplo, un benceno monoalquilado en donde el grupo alqui-
lo contiene de 10 a 13 átomos de carbono o mezclas de ta-
les alquil bencenos en donde la mezcla tiene un promedio -
30 de 11 átomos de carbono en el grupo alquilo o se pueden em



plear alquil bencenos de elevado peso molecular.

1 Otra fracción alquil bencénica preferida tiene de 10 a 15 -
átomos de carbono en la cadena lateral alquilo con por enci
ma del 90% en peso de la mezcla que comprende de 12 a 14 --
5 átomos de carbono con una cadena lateral promedio de 13 áto
mos de carbono unidos al anillo bencénico.

Como se indicó anteriormente, después de formarse el alco
hol e isocianato en el medio de reacción son separados en -
la fase vapor ya sea mediante el uso de un gas portador --
10 inerte, un solvente portador inerte o mezclas de gas y sol
vente.

Luego se separan el isocianato y el alcohol por fracciona
miento conveniente y/o condensación parcial. Cuando se em
plea un solvente para portar los destilados, se puede usar
15 para ayudar en la condensación del isocianato o el alcohol.

Los gases inertes que pueden emplearse como agentes portado
res incluyen: nitrógeno, helio, argón, bióxido de carbono,
metano, etano, propano, ya sea solos o en mezclas. Se pre
fiere el nitrógeno por la comodidad para manipularlo.

20 Los disolventes portadores inertes que se emplean para lle
var el o los productos de reacción como corriente elevada
son los que tienen un punto de ebullición inferior al del
producto isocianato, y que no se descomponen a la tempera
tura de reacción que se emplea y, además, estos disolventes
25 no pueden contener hidrógeno activo el cual, desde luego,
reaccionaría con el isocianato obtenido. En general en este
invento, no deben emplearse como disolventes portadores --
compuestos que contengan grupos reactivos que se combinen -
con el isocianato. Como agentes portadores pueden usarse --
30 mezclas de disolventes.

8 AG



1

5

10

15

20

25

30

Los compuestos que pueden usarse como disolventes portadores inertes en este invento son los disolventes de bajo punto de ebullición, o sea, disolventes cuyo punto de ebullición sea menor que el del isocianato producido, el cual con respecto al 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) es de 251°C., e incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o hidrocarburos sustituidos o mezclas de éstos, y también ciertos compuestos oxigenados, como éteres y cetonas. No pueden usarse alcoholes y ácidos por su reactividad con el isocianato generado y, naturalmente, debe excluirse el agua. Pueden emplearse los análogos de azúcre de los éteres y cetonas.

Así pues, los compuestos más específicamente apropiados para usarse como disolventes portadores inertes incluyen alcanos como los pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos y decanos. Los aromáticos como benceno, tolueno, ortoxileno, metaxileno, paraxileno, mezclas de dos o más xilenos, etilbenceno, cumeno, diisopropilbencenos, dibutilbencenos, naftaleno, bencenos sustituidos que no reaccionan con los isocianatos, como los compuestos nitrogenados o halogenados, por ejemplo, clorobencenos, nitrobencenos, etc. pueden usarse. Asimismo, pueden utilizarse como agentes portadores los hidrocarburos cicloalifáticos como el ciclopentano, metilciclopentano, 1,1-dimetil ciclopentano, etil ciclopentano, ciclohexano, metil ciclohexano, etil ciclohexano, cicloheptano y otros que tengan de 5 a 7 átomos de carbono.

Asimismo, pueden emplearse éteres (incluyendo éteres cíclicos), poliéteres y cetonas que no contengan un grupo sustituyente que pudiera reaccionar con un isocianato, por ejemplo

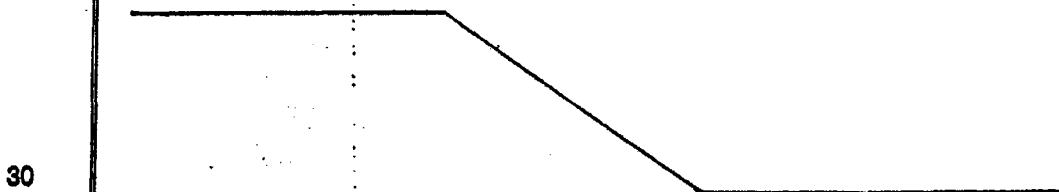


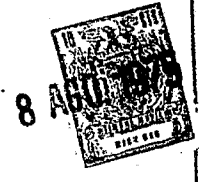
plo; tetrahidrofurano, dioxano y metil etil cetona.

1 En las pruebas de procedimiento continuo que se muestran -
en los ejemplos que se ofrecen más adelante se aplica el -
procedimiento general siguiente:

5 El disolvente denso se coloca en un matraz de fondo redon-
do provisto de dos tubos para la entrada de la alimenta-
ción, un tubo de entrada para el nitrógeno, una columna -
Vigreux de 30.48 cm, un termómetro y un tubo de inmersión
10 del producto. La Tabla I muestra el disolvente y la canti-
dad de éste y, en virtud de que se emplea gas nitrógeno co
mo parte del agente portador, se muestra la cantidad por -
hora. En todas las pruebas, la alimentación de tolueno-2,4-
dicarbamato de dietilo se disuelve en un disolvente porta
dor inerte que consiste en tetrahidrofurano (THF), la con-
centración y la proporción de la alimentación se muestran
15 también en la Tabla I. El disolvente denso se bombea a --
una proporción suficiente para mantener un nivel que sumi-
nistré el tiempo de permanencia conveniente.

20 La Tabla II muestra las condiciones respectivas de reacción
y los resultados obtenidos. Los componentes contenidos en
el reactor, además del disolvente denso, son el dicarbama
to (uretano), el isocianato producido que, en estas prue-
bas, es el 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), junto con -
productos como el monouretano-monodisocianato y materiales
25 más pesados. La concentración de estos materiales combina
dos se muestra en la columna 5 de la Tabla II.

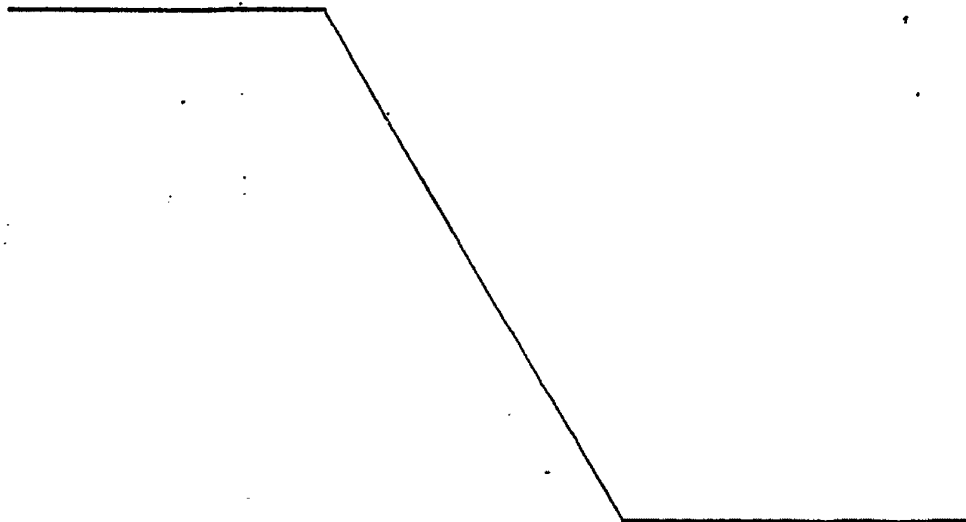




1 TABLA I

Prueba No	Disolvente	Ml de Di solvente	Conc. de Dicarbato gas /ml de solución	Proporción de alimentación de solución/hora	Proporción de alimentación de N ₂ - Litro por hora
5	1 n-hexadecano	80	0.12	32	30
	2 n-hexadecano	80	0.12	32	30
	3 n-hexadecano	80	0.12	32	15
	4 Dodane-S*	100	0.12	32	30
10	5 Dodane-S	80	0.12	32	30
	6 Dodane-S	80	0.12	32	30
	7 Dodane-S	100	0.12	32	30
	8 Dodane-S	100	0.12	32	15
	9 Dodane-S	80	0.24	32	30
15	10 n-hexadecano	60	0.12	32	-
	11 Octadecano	60	0.12	32	15

* El dodane-S es la marca industrial de una mezcla de benceno monoalquilizado, en la cual, los grupos alquilo de cadena recta adheridos al anillo de benceno tienen de 10 a 13 átomos de carbono y, en promedio, 11.



1
5
10
15
20
25
30



1975

TABLA II

1	Col. No	Temp. °C.			Uretano, - Isocianato y Productos secundarios		% de Moles Rend.de TDI		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
5	Prueba No								
	1	265	150	8	110	5	2	80	82
	2	250	180	20	110	8	1	84	85
	3	250	180	10	65	12	2	67	69
10	4	250	130	15	120	10	2	81	83
	5	250	150	10	90	16	4	66	70
	6	240	130	13.5	100	19	2	66	68
	7	250	115	20	120	26	3	65	68
	8	250	145	20	70	42	2	40	42
15	9	250	125	12	35	15	18	17	35
	10	275	180	10	25 (a)	6	3	71	74
	11	285	180	9	65	10	1	79	80

20

25

30

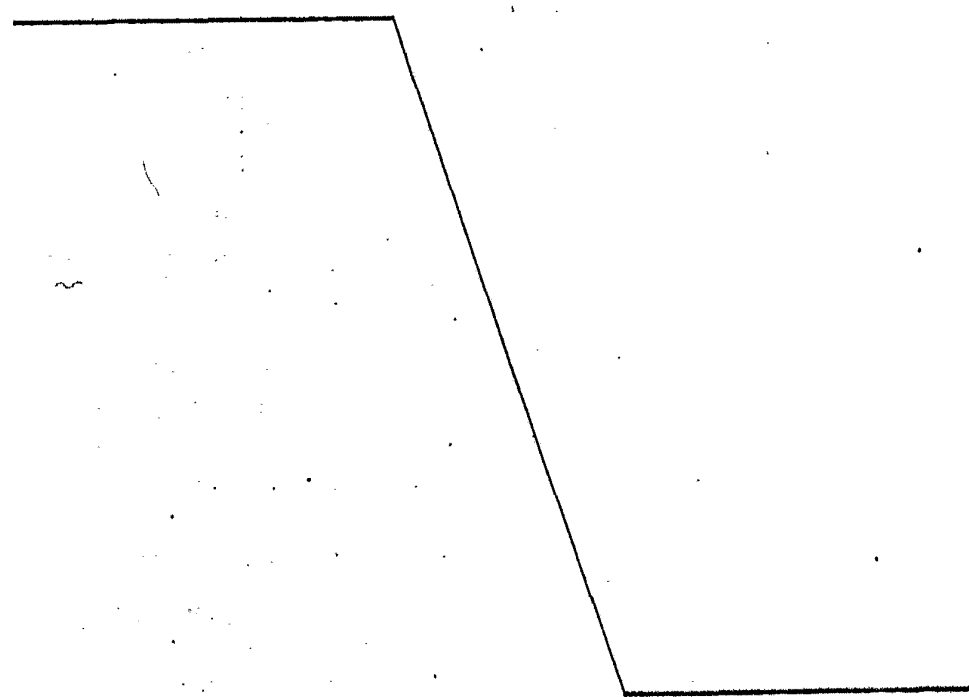




TABLA II (Cont.)

1

% de Moles
Rendimiento
Monouretano

5

<u>Col. No</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Prueba No							
1	4	8	12	3	97	1.6	0.8
2	2	8	10	2	97	1.8	0.85
3	5	13	18	3	90	2.5	1.25
4	5	3	8	2	93	1.5	0.75
5	8	6	14	4	88	1.8	0.9
6	6	5	11	4	83	1.6	0.8
7	5	3	8	2	78	1.4	0.7
8	4	8	12	1	55	2.1	1.05
9	35	3	38	18	91	3.3	1.65
10	2	18	20	1	95	7.0	3.50
11	2	8	10	1	91	2.7	1.35

10

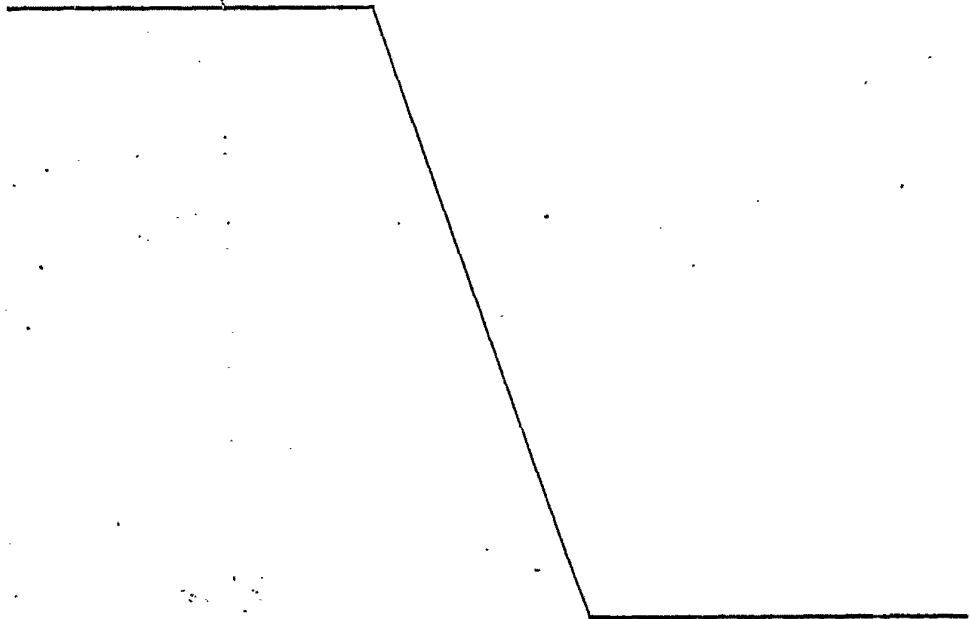
15

(a) Tetrahidrofurano, sólo como agente portador.

20

25

30





ENCABEZADOS DE LAS COLUMNAS

- 1 1. Reactor (Temperatura)
- 2. Parte Alta de la Columna (Temperatura).
- 3. Tiempo de Permanencia (horas)
- 5 4. Proporción molar entre el vapor de N₂ + THF y la alimentación de dicarbamato.
- 5. Porcentaje de moles en el reactor, en estado estacionario.
- 6. Efluente de la parte inferior.
- 7. Corriente elevada.
- 10 8 Total
- 9. Efluente de la parte inferior.
- 10. Corriente elevada.
- 11. Total.
- 15 12. Porcentaje de moles de diuretano en el residuo.
- 13. Porcentaje total de moles de TDI, Monouretano y Diuretano.
- 14. Porcentaje de moles de etanol en vapor.
- 15. Porcentaje de moles de TDI en Vapor.
- 20 De las pruebas que se muestran resulta evidente que las temperaturas de desintegración para el 2,4-dicarbamato de tolueno se incluyen, de preferencia, en la escala de 250°C. - 285°C., y que la concentración total de dicarbamo (uretano), isocianato y productos secundarios, en el disolvente del reactor debe ser, de preferencia, menor del 20 por ciento de moles y, más preferiblemente, inferior al 15% de moles.
- 25 Aunque las pruebas que se muestran no están destinadas a demostrar todos los parámetros, en pruebas adicionales se ha descubierto que es preferible que el monouretano refluya al reactor de la manera más eficiente posible, para aumentar -
- 30



1 el rendimiento del diisocianato y eliminar una gran corriente
te de reciclo de monouretano; asimismo, es preferible mantener
5 una baja concentración del porcentaje de moles del isocianato y el alcohol, en la fase de vapor, para evitar la recombinación antes de que puedan recuperarse por separado.
En resumen la Petente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 10 1. Un método mejorado para producir isocianatos a partir de ésteres alquílicos inferiores de ácidos carbámicos aromáticos mononucleares, descomponiendo térmicamente el éster del ácido carbámico en un procedimiento continuo, mientras el éster se disuelve en un disolvente inerte; dicho método se caracteriza en que la concentración total del éster y de los productos que se obtienen a partir de él, mediante la descomposición, se mantiene en la escala de porcentaje de moles de 1 a 20, la descomposición se efectúa a una escala de temperaturas comprendidas entre 230°C. y 290°C., en presencia de un agente portador inerte, a una proporción molar, entre el agente portador inerte y el éster, de 3 a 1, cuando menos, para producir el isocianato y el alcohol correspondiente como productos elevados, a concentraciones, en la fase de vapor, que reducen al mínimo la recombinación del isocianato y el alcohol.
- 15 2. Un método mejorado como el que se describe en la reivindicación 1, caracterizado en que los ésteres alquílicos inferiores de los ácidos carbámicos aromáticos mononucleares tienen la fórmula general: $R(NHCOOR')_x$, en la cual: R es un anillo de benceno sustituido a no sustituido, R' es un radical alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de
- 20
- 25
- 30



carbono y x es 1 ó 2.

1

3. Un método mejorado como el que se describe en la reivin-
dicación 2, caracterizado en que los ésteres se seleccio-
nan del grupo que consta de los ésteres dimetílico y --
dietílico del ácido tolueno dicarbámico.

5

4. Un método mejorado como el que se describe en la reivin-
dicación 3, caracterizado en que el éster es el tolueno-
2,4-dicarbamato de dietilo, el tolueno-2,6-dicarbamate -
de dietilo o mezclas de éstos.

10

5. Un método mejorado como el que se describe en cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la
temperatura de descomposición varía de 250°C. a 285°C.,
y el éster alquílico inferior es el tolueno-2,4-dicarba-
mato de dietilo.

15

6. Un método mejorado como el que se describe en cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el -
disolvente inerte es un alcano de alto peso molecular o
un hidrocarburo de arilo monoalquilizado.

20

7. Un método mejorado como el que se describe en la reivin-
dicación 6, caracterizado en que el disolvente se selec-
ciona del grupo que consta de hexadecano, heptadecano, -
octadecano y benceno monoalquilizado que tiene de 10 a -
15 átomos de carbono en el grupo alquilo.

25

8. Un método mejorado como el que se describe en cualquiera
de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que la -
concentración total del éster y de los productos que se
obtienen a partir de él, en el medio de reacción disolven-
te, varía entre 5 y 15 por ciento de moles.

30

9. Un método mejorado como el que se describe en las reivin-
dicaciones 1 a 8, caracterizado en que el agente porta-



1

dor inerte es un gas portador inerte, un disolvente portador inerte o mezclas de éstos.

5

10. Un método mejorado como el que se describe en la reivindicación 9, caracterizado en que el gas portador inerte se selecciona del grupo que consta de nitrógeno, helio, argón, bióxido de carbono, metano, etano y propano.

10

11. Un método mejorado como el que se describe en la reivindicación 9, caracterizado en que el disolvente portador inerte es un compuesto o una mezcla de compuestos que se selecciona del grupo que consta de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, hidrocarburos sustituidos, compuestos oxigenados seleccionados de éteres y cetonas y los análogos de azufre de dichos compuestos oxigenados.

15

12. Un método mejorado como el que se describe en la reivindicación 9, caracterizado en que el agente portador inerte es una mezcla de nitrógeno y tetrahidrofurano.

20

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN METODO MEJORADO PARA PRODUCIR ISOCIANATOS.

25

30



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 12 de junio de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30