

439.170

IN. CL: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ATLANTIC RICHFIELD COMPANY

RESIDENCIA: Arco Plaza, 515 S. Flower Street,

LOS ANGELES, California, Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA PRODUCIR ISOCIANATOS

A PARTIR DE ESTERES DE ACIDOS CARBA-

MICOS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 486.034 del 5-7-74

PB.

1 El presente invento se refiere a métodos para producir isocianatos.

5 La conversión de ésteres de ácido carbámicos en el isocianato y alcohol correspondientes se ha investigado extensamente.

10 Se dispone de un método para obtener isocianatos a partir de ésteres de ácidos carbámicos (uretanos) por la descomposición térmica del éster del ácido carbámico, a la vez que dicho éster se disuelve en un disolvente inerte apropiado para producir el isocianato y el alcohol, y para recuperar por separado el isocianato y el alcohol. Para que el mencionado procedimiento resulte económico, es esencial que el medio de reacción inerte en la etapa de descomposición térmica (fisuración) se recupere junto con los valores de isocianato y de uretano contenidos en él. Aunque para lograr esta recuperación puede emplearse una destilación al vacío, en general, dichos métodos son algo costosos y requieren de un equipo caro y de técnicas de manipulación. El presente invento proporciona un método económico para recuperar el disolvente inerte, junto con los valores de isocianato y de uretano contenido en él.

15 De acuerdo con el presente invento, el medio disolvente de reacción inerte que se utiliza en la etapa de fisuración o desintegración, del procedimiento anterior, se recupera junto con los valores de isocianato y de uretano contenidos en él mediante una operación de separación.

20 En el procedimiento antes citado, se emplea un vehículo inerte para retirar del reactor el alcohol y el isocianato, y el isocianato, el alcohol y el agente portador o vehículo se recuperan por separado por métodos de conden-

25

30

1 sación dejando como residuo, en el reactor, el medio disol-
vente de reacción inerte que contiene disueltos en él a los
valores de isocianato y de uretano, y una fracción de pro-
ductos secundarios que, por lo general, tienen un elevado
5 peso molecular. El isocianato, llevado como corriente ele-
vada, se condensa para separarlo del agente portador y del
alcohol, y, posteriormente, el alcohol y el agente porta-
dor se condensa (a menos que el agente portador sea un gas
inerte, como el nitrógeno). De acuerdo con el método prefe-
10 rido de este invento, el agente portador vuelve a vaporizar-
se si es necesario, y se utiliza para separar el disolvente
inerte junto con cualquiera de los valores de isocianato y
de uretano contenidos en él, lejos de los residuos consis-
tentes en productos secundarios densos presentes en el fon-
15 do del reactor, lo cual suministra un método conveniente y
económico para recuperar esencialmente todo el disolvente
inerte, así como del 85 al 100 por ciento de los valores de
isocianato y de uretano presentes en el disolvente. El agen-
te portador gaseoso inerte puede reciclar y usarse para se-
20 parar el disolvente inerte. Pueden emplearse disolventes o
gases de separación distintos de los que se utilizan como
agentes portadores durante la reacción de descomposición.
En dichos casos, los agentes portadores pueden reciclar sen-
cillamente para volver a usarse en la reacción de descompo-
25 sición térmica, o recuperarse.

De acuerdo con el invento, se proporciona un
método para producir isocianatos a partir de ésteres de áci-
dos carbámicos, descomponiendo térmicamente dicho éster,
mientras éste se disuelve en un medio disolvente de reacción
30 inerte, para producir el isocianato y el alcohol correspon-

1 diente, separando el isocianato y el alcohol como una co-
rriente elevada en la fase de vapor con un agente portador,
y recuperando por separado el isocianato, el alcohol y el
5 agente portador, dejando como residuos el medio de reacción
disolvente inerte que contiene disueltos en él a los valo-
res de isocianato y de uretano y el residuo consistente en
productos secundarios; en dicho método, el medio de reac-
ción disolvente inerte se recupera junto con los valores de
10 isocianato y de uretano contenidos en él, separando el di-
solvente inerte y los valores de isocianato y de uretano de
los residuos del reactor térmico, así como el residuo con-
sistente en productos secundarios presentes en los residuos
del reactor, a temperaturas que varían de 175°C. a 350°C.,
con un agente de separación inerte seleccionado de entre di-
15 solventes inertes, gases inertes y mezclas de disolventes y
gases.

Para llevar a cabo el procedimiento del pre-
sente invento, se produce un isocianato a partir de un és-
ter de un ácido carbámico. Los carbamatos representativos
20 de partida pueden caracterizarse por las fórmulas:
 $R(NHCOOR')_x$ o $(RNHCOO)_xR'$, en las cuales: R es un radical
orgánico mono- o trivalente, substituido o no substituido,
y el isocianato correspondiente de dicho radical no hierve
a una temperatura mayor de 375°C. El símbolo R se selecciona
25 de entre radicales monoolefínicos alifáticos o cicloalifáti-
cos, no saturados, de cadena recta o ramificada, radicales
alcoxialquilo que tienen una o más ligaduras de éter, radi-
cales arilo, radicales aralquilo y radicales alcarilo, pe-
ro la condición limitante estriba en que los isocianatos de
30 dichos radicales no hiervan a más de 375°C.

1 El símbolo R' es un radical orgánico mono^o,
di^o o trivalente, substituído o no substituído, y el com-
puesto hidroxí o alcohol correspondiente no hierve a más de
5 325°C. De preferencia, el símbolo R' es preferentemente mo-
no^o o bivalente, seleccionado de entre radicales monoclefí-
nicos alifáticos insaturados, de cadena recta o ramificada,
radicales alcoxialquilo, radicales arilo, radicales aralqui-
lo y radicales alcarilo, también con la condición de que el
compuesto hidroxí o alcohol correspondiente no hierva a una
10 temperatura superior a 325°C.; y x es 1, 2 ó 3, cada símbo-
lo R o R' es igual o diferente, respectivamente, cuando x es
2 ó 3.

De preferencia, el símbolo R representa un
radical alifático orgánico, por ejemplo, metilo, etilo, pro-
15 pilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, neo-
pentilo, los hexilos, etc., y los compuestos monoclefínicos
como propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, etc. Los ra-
dicales bivalentes, v.gr.: etileno, propileno, butileno, ami-
leno, hexileno, etc., también se incluyen, e igualmente los
20 radicales trivalentes. Estos radicales pueden ser hidrocar-
bilo, o pueden estar substituídos con grupos que no reaccio-
nan con los isocianatos, por ejemplo, nitro o halo, en par-
ticular, grupos de cloro. También se incluyen los radicales
cicloalifáticos que contienen de 5 a 7 átomos de carbono,
25 como los radicales ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo,
así como los correspondientes radicales di^o y trivalentes.
Los radicales cicloalifáticos C₅ a C₇ mono-insaturados se
incluyen igualmente, así como los compuestos substituídos,
en los cuales el substituyente es un radical alquilo infe-
30 rior que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, o nitro, o un

1 halógeno como el cloro. De preferencia, los radicales alco
xialquilo son de cadena corta, como el metoximetilo y el
etoxietilo.

5 Asimismo, el símbolo R puede ser un radical
arilo, como los radicales mono⁻, di⁻ y trivalentes de bence
no, tolueno, naftaleno, difenilo, etc., prefiriéndose en
particular los radicales mono⁻ y bivalentes. Estos radica-
les arilo pueden ser substituídos también con uno o más gru
10 pos de alquilo inferior que tengan, de preferencia, de 1 a 4
átomos de carbono, o por radicales que no reaccionen con los
isocianatos, como nitro o halo, en particular, radicales
cloro. Además de los radicales alcarilo, los radicales aral
quilo, por ejemplo, los radicales metilo, etilo, propilo y
butilo que tienen un hidrógeno substituídos por radicales
15 fenilo, naftilo o por otros semejantes, de manera que el
miembro más inferior del grupo es el metilo, que tiene un
radical fenilo substituído por un hidrógeno en el metilo,
dando así un radical bencilo. Igualmente, más de un hidró-
geno puede ser substituído por un grupo fenilo, como en el
20 difenil metano, siendo difenilmetilo el radical aralquilo
correspondiente.

De preferencia, el símbolo R' de la fórmula
anterior es un radical orgánico semejante a los enumerados
a propósito del símbolo R, con la condición de que el alco-
25 hol de dicho radical, o el compuesto hidroxí correspondien-
te al citado radical, tenga un punto de ebullición inferior
a 325°C.

Los ésteres representativos de ácido carbámi
30 cos, caracterizados previamente, incluyen: fenilcarbamato
de etilo (que alternativamente se conoce como N-fenilcarba-

1 mato de etilo o como el éster etílico del ácido carbanílico o, de preferencia, como carbanilato de etilo), carbanilato de butilo, 1-naftalenocarbamato de etilo, para-fenilcarbanilato de etilo, bis(para-fenilcarbanilato) de etilo, 5 metambencenodicarbamato de dietilo, isopropilcarbamato de metilo, (metoximetil) carbamato de etilo, butilcarbamato secundario de metilo, (3-cloropropil) carbamato de etilo, butilcarbamato terciario de metilo, 1-etilciclohexanocarbamato de etilo, paratoluenocarbamato de metilo, meta-clorocarbanilato de isopropilo, tolueno-2,4-dicarbamato de dimetilo, 10 tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo, tolueno-2,4-dicarbamato de dipropilo, tolueno-2,4-dicarbamato de diisopropilo, tolueno-2,4-dicarbamato de dibutilo, tolueno-2,4-dicarbamato de diamilo, tolueno-2,4-dicarbamato de dihexilo, tolueno-2, 15 4-dicarbamato de difenilo, los ésteres correspondientes de tolueno-2,6-dicarbamato, 4-cloro-meta-bencenodicarbamato de dietilo, para-butoxi carbanilato de metilo, para-acetilcarbanilato de etilo, parabromocarbanilato de etilo, orto-nitrocarbanilato de etilo, bis(tolueno-2,4-dicarbamato) de 20 etileno, etc. Estos ésteres específicamente designados son, evidentemente, simples representantes del número tan grande de ésteres que se incluyen dentro de la definición de la fórmula general correspondiente a los compuestos que pueden 25 convertirse en isocianatos por el método del presente invento. En general, los ésteres metílico y etílico son los que se encuentran más fácilmente disponibles y, por lo tanto, son los que se prefieren.

30 Uno de los ésteres antes descritos se incorpora a un disolvente inerte, como se describirá completamente en lo sucesivo, en una cantidad de tal proporción que ma

1 terialmente todo el éster se disuelve a la temperatura de
reacción y, además, es de un punto de ebullición superior
al de los productos isocianatos, El éster puede incorporarse
5 se al disolvente frío y la mezcla calentarse a la temperatura
de reacción, método éste que generalmente se emplea en
tandas a escala pequeña, o bien, el éster puede incorporarse
se al disolvente calentado de una manera continua, lo cual
es más factible tratándose de operaciones comerciales a gran
escala.

10 El procedimiento de descomposición térmica
puede llevarse a cabo a temperaturas que varían de 175°C. a
350°C., siendo una escala más preferida la de 200°C. a 300°C.

15 El tiempo de reacción puede variar de varios
minutos a varias horas, según el éster del ácido carbámico
que reaccione en particular, y de la temperatura de reacción
que se emplee. En general, tiempos de 5 minutos a 4-6 horas
son suficientes para obtener la desintegración conveniente
de los ésteres en tandas, en tanto que, tratándose de opera
20 ciones continuas, se prefieren tiempos de permanencia de 3 a
20 horas.

25 De preferencia, el procedimiento de desinte-
gración se lleva a cabo a una presión atmosférica, o próxi-
ma a esta, cuando se emplean disolventes inertes adecuados
de alto punto de ebullición, o puede efectuarse a presiones
superatmosféricas, cuando se utilizan disolventes de bajo
punto de ebullición. Asimismo, pueden aplicarse presiones
subatmosféricas con disolventes de elevado punto de ebulli-
ción, pero éstas presiones subatmosféricas no se requieren.

30 Al llevar a cabo el procedimiento de desinte

1 gración, es importante que el éster del ácido carbámico se
disuelva de un modo materialmente completo en el medio de
reacción disolvente, a la temperatura de reacción, durante
la conversión en el isocianato y el alcohol. Si el alcohol
5 tiene un punto de ebullición menor que el del isocianato,
caso que es común, el alcohol puede separarse con la ayuda
del agente portador gaseoso inerte, al cual se hace pasar
por la solución, por ejemplo, mediante un disco vitrifica-
do o un dispositivo semejante para dispersión, o utilizando
10 un disolvente portador de bajo punto de ebullición que reúna
las mismas normas que se expondrán en lo sucesivo, y que
hierva a una temperatura inferior a la del isocianato obte-
nido, y superior o inferior a la del alcohol, por lo que la
máxima escala de ebullición del disolvente portador es de al
15 rededor de 350°C., ya que la escala máxima de ebullición del
isocianato es de 375°C, y la del alcohol es de 325°C. Por
este dispositivo, se reduce al mínimo la recombinación del
alcohol con el isocianato. Además, en virtud de que la reac-
ción se lleva a cabo en solución, se inhibe la formación de
20 productos de polimerización, como son los alquitranes y las
resinas, así como la formación de productos secundarios in-
convenientes, como las aminas y el bióxido de carbono en un
principio asociados a la descomposición térmica de los és-
teres de ácidos carbámicos. Pueden usarse mezclas del gas
25 portador inerte y del disolvente portador inerte, por ejem-
plo, nitrógeno y tetrahidrofurano.

En el método que se prefiere para una opera-
ción continua, tanto el alcohol como el isocianato, después
de formarse en la solución, se separan en la fase de vapor,
30 utilizando un gas portador inerte o un disolvente portador

1

adecuado, o mezclas de ellos. En seguida, el isocianato y el alcohol se separan del gas mediante una condensación adecuada, o cuando un disolvente o una mezcla de gas y disolvente se emplea para llevar los productos como corriente elevada, el isocianato, y luego el disolvente y el alcohol, se separan por métodos de condensación apropiados, reciclando el gas para volver a usarlo.

5

10

Los gases inertes portadores que pueden emplearse incluyen: nitrógeno, helio, argón, bióxido de carbono, metano, etano, propano, etc., solos o en mezclas.

15

20

25

30

Los disolventes que pueden usarse solos o en mezclas con el procedimiento del presente invento, tanto en el medio de reacción como para llevar los productos como corriente elevada, son compuestos que reúnen ciertas normas. El medio de reacción disolvente debe ser capaz de disolver el éster particular del ácido carbámico a la temperatura de reacción, a un grado suficiente para que el procedimiento sea práctico y de mayor punto de ebullición que el del producto isocianato. Así pues, si el éster fuera soluble en el medio de reacción disolvente hasta el 1 por ciento por peso, o menos, el procedimiento podría operar, pero no sería particularmente atractivo desde el punto de vista comercial. En consecuencia, si bien el límite inferior de la concentración del éster podría estimarse en alrededor del 1 por ciento por peso, es preferible que el éster sea soluble cuando menos del 3 al 5 por ciento por peso a la temperatura de reacción.

En virtud de que, de acuerdo con los objetivos del presente invento, es necesario llevar a cabo la conversión del éster del ácido carbámico en solución, es prefe

1 rible que la concentración del éster en el medio de reac-
ción disolvente no exceda de 70-80 por ciento por peso, ba-
sada en el peso de la solución.

5 Tanto el medio de reacción disolvente como
el disolvente que se emplean para llevar los productos de
reacción como corriente elevada (disolvente portador), y el
disolvente de separación, que puede ser el mismo disolvente
portador, no deben descomponerse a la temperatura de reac-
ción que se emplee y, además, estos disolventes no deben con-
10 tener hidrógenos activos que, por supuesto, reaccionarían
con el isocianato producido. En general, no debe emplearse
ningún compuesto que contenga grupos reactivos que se com-
binen con el isocianato, como disolventes en este invento.

15 Por lo tanto, los parámetros relativos a los
disolventes apropiados en este invento son: (a) compuestos
que sean disolventes del carbamato de partida; (b) compues-
tos que sean estables a la temperatura de reacción; (c) com-
puestos que no reaccionen con el isocianato producido y (d)
compuestos, o mezclas de compuestos, que tengan los puntos
20 de ebullición necesarios para llevar a cabo efectivamente
el procedimiento del invento.

25 En virtud de estas normas o parámetros, los
compuestos que pueden usarse como medios de reacción disol-
ventes, disolventes portadores o disolventes de separación,
en el presente invento, incluyen hidrocarburos alifáticos,
cicloalifáticos o aromáticos, hidrocarburos sustituidos, o
mezclas de ellos, y también ciertos compuestos oxigenados,
v.gr.: éteres, cetonas y ésteres. Otros compuestos oxigena-
dos, como los alcoholes y los ácidos, no pueden emplearse
30 por su reactividad con el isocianato producido. Naturalmen-

1 te, también debe excluirse el agua. Asimismo, pueden emplear
se los análogos de azufre de los éteres, cetonas y ésteres.
Cuando se opere a presión atmosférica, el punto de ebulli-
5 ción del disolvente o de la mezcla disolvente de ser la
temperatura de operación conveniente, o superior a éste,
hasta un máximo aproximado de 400°C. Pueden usarse disolven-
tes o mezclas de disolventes de menor punto de ebullición
si se aplican presiones superatmosféricas; sin embargo, como
la reacción debe llevarse a cabo en la fase líquida, el di-
10 solvente o la mezcla de disolventes no puede tener una tem-
peratura crítica menor de 175°C (temperatura mínima de reac-
ción).

En general, los compuestos que se prefieren
son los hidrocarburos aromáticos que tienen de 1 a 3 anillos,
15 incluyendo los alquil bencenos de 1 a 15 átomos de carbono
en el grupo alquilo, los aromáticos sustituidos con haló-
geno (particularmente cloro) y los monosustituidos con ni-
tro; los hidrocarburos alifáticos que tienen cuando menos
4 átomos de carbono, los alifáticos sustituidos como haló-
20 geno (particularmente, con cloro y flúor) y los mono-substi-
tuidos con nitro, que tienen cuando menos 4 átomos de carbo-
no, los alifáticos sustituidos con nitro, que tienen cuan-
do menos 4 átomos de carbono, los hidrocarburos cicloalifá-
ticos y los hidrocarburos cicloalifáticos sustituidos con
25 un alquilo inferior, los compuestos oxigenados selecciona-
dos del grupo que consta de éteres, cetonas y ésteres que
tienen, cuando menos, 4 átomos de carbono y los análogos de
azufre de estos compuestos. El límite superior de estos com-
puestos se establece por el requisito de que su punto de
30 ebullición no debe exceder de 400°C., aproximadamente.

1 Los compuestos adecuados, que pueden utili-
zarse como disolvente del medio de reacción incluye, por
ejemplo, los alcanos o monoalquenos de alto peso molecular,
que pueden ser de cadena recta o ramificada, por ejemplo,
5 n-hexadecano, n-octadecano, eicosano, escualano, etc., y
los monoalquenos correspondientes. Compuestos de menor pe-
so molecular, como los C_4 , aunque tienen una temperatura
crítica menos de $175^{\circ}C.$, pueden emplearse junto con los com-
puestos que tienen temperaturas críticas superiores a 175°
10 $C.$, siempre que la mezcla tenga una temperatura crítica ma-
yor de $175^{\circ}C.$ Pueden usarse aromáticos, como los hidrocar-
buros de alquil arilo, por ejemplo, un benceno monoalquili-
zado en el cual el grupo alquilo puede ser de cadena ramifi-
cada o recta, y que contiene de 10 a 15 átomos de carbono,
15 o mezclas de dichos alquil bencenos, en particular, la frac-
ción de alquil benceno, en la cual más del 90 por ciento por
peso de la mezcla tiene de 10 a 13 átomos de carbono, con
una cadena lateral promedio de 11 átomos de carbono adheri-
dos al anillo de benceno. Los naftalenos substituidos con un
20 alquilo y con un halógeno, v.gr.: cloronaftalenos, etc., di-
fenilo y difenilos substituidos, difenil metano, terfenilos,
como el orto-terfenilo, terfenilos substituidos, antracenos,
fenantrenos, etc., pueden emplearse con igual utilidad y
recuperarse por el método del presente invento.

25 Pueden usarse éteres, éteres cíclicos y po-
liéter como disolventes de alto punto de ebullición, que no
contengan un grupo substituyente que reaccione con un iso-
cianato, así como otros compuestos que contenga oxígeno,
por ejemplo, cetonas y ésteres de alto punto de ebullición,
30 v.gr.: ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de

1 diocilo, ftalato de didecilo, etc., los cuales resultan apropiados, al igual que los análogos de azufre de estos compuestos.

5 Los disolventes portadores inertes, que se emplean para llevar el o los productos de reacción como una corriente elevada, y los disolventes de separación que se emplean para recuperar el medio de reacción disolvente, son los que tienen un punto de ebullición inferior al del producto isocianato, y que no se descomponen a la temperatura de reacción empleada; además estos disolventes no deben contener hidrógenos activos que, naturalmente, reaccionaría con el isocianato producido. En general, en este invento no debe emplearse como disolvente portador o de separación ningún compuesto que contenga grupos reactivos que se combinen con el isocianato. Pueden usarse mezclas de disolventes como agente portador o como agente de separación.

10
15
20 Los compuestos que pueden usarse como disolventes portador inerte o de separación, en este invento son por lo general, los disolventes de bajo punto de ebullición o sea, disolventes que tengan un punto de ebullición menor que el del isocianato producido y que, por ejemplo, con respecto al tolueno-2,4-diisocianato(TDI), es de 251°C., e incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, hidrocarburos substituidos o mezclas de ellos, y también ciertos compuestos oxigenados como son los éteres y las cetonas. Los alcoholes y los ácidos no pueden usarse por su reactividad con el isocianato producido y, naturalmente, debe excluirse el agua. Pueden emplearse los análogos de azufre de éteres y cetonas.

25
30 Así pues, los compuestos más específicamente

1 apropiados para usarse como disolvente portador inerte o di-
solvente de separación incluyen alcanos como los pentanos,
hexanos, heptanos, octanos, nonanos y decanos. Pueden usar-
se compuestos de poco peso molecular, como los C_4 , como di-
5 solventes portadores o de separación. Pueden utilizarse
los aromáticos como, por ejemplo, benceno, tolueno, orto-xi-
leno, meta-xileno, para-xileno, mezclas de dos o más xile-
nos, etilbenceno, cumeno, trimetilbencenos, diisopropilben-
cenos, dibutilbencenos, naftaleno, bencenos substituidos que
10 no reaccionan con los isocianatos, como los compuestos ni-
tro o halogenados, por ejemplo, los clorobencenos, nitro-
bencenos, etc. Asimismo, hidrocarburos cicloalifáticos,
v.gr.: ciclopentano, metilciclopentano, 1,1-dimetil ciclo-
pentano, etil ciclopentano, ciclohexano, metil ciclohexano,
15 etil ciclohexano, cicloheptano y otros que tienen de 5 a 8
átomos de carbono, pueden usarse como agente portador o co-
mo disolvente de separación.

También pueden usarse éteres (incluyendo éte-
res cíclicos). poliéteres y cetonas que no contienen un
20 grupo substituyente que pueda reaccionar con un isocianato,
por ejemplo, tetrahidrofurano, dioxano y metil etil cetona.

En suma, pueden emplearse compuestos que reu-
nen las normas que se han expuesto, como medio de reacción
disolvente, como disolvente portador o como disolvente de
25 separación, ya que para satisfacer los objetivos del inven-
to, la conversión del éster del ácido carbámico para dar el
isocianato y el alcohol debe tener lugar en solución, de la
cual pueden recuperarse el isocianato y el alcohol sin que
el isocianato reaccione con el disolvente.

30 Debe entenderse que los disolventes que se

1 utilizan como medio de reacción, como portador y para la se
paración pueden intercambiarse, siempre que reúnen los pa-
rámetros especificados en cuanto a la reacción de descompo-
sición, recuperación del producto y recuperación del medio
5 de reacción disolvente que se emplea para llevar a cabo el
método del presente invento.

Sin embargo, para recuperar el medio de reac-
ción disolvente, es necesario que sea el material de máximo
punto de ebullición. El isocianato que se produce hierve
10 generalmente entre el punto de ebullición del medio de reac-
ción disolvente y el disolvente portador. Por lo común, el
alcohol que se obtiene presenta el punto de ebullición más
abajo, pero puede tener un punto de ebullición superior al
del disolvente portador. La diferencia entre los puntos de
15 ebullición del disocianato, del alcohol y del disolvente
portador debe ser, de preferencia, de 10°C., cuando menos,
para facilitar la separación.

En las reacciones que se efectúan por tan-
das, el uretano se disuelve en el medio de reacción disol-
vente que, por lo general, se menciona como el disolvente
20 "pesado", ya que es el disolvente de mayor punto de ebulli-
ción. La reacción de desintegración se lleva a cabo a una
temperatura conveniente, entre 175°C. y 350°C., como se ex-
pone, con el disolvente portador o el gas inerte, o con mez-
25 clas de gas y disolvente, que se introducen para separar
los productos desintegrados, v.gr.: el isocianato y el al-
cohol superiores.

En virtud de que el isocianato tiene, por
lo común, un punto de ebullición superior al del disolven-
te portador, se separa primero por condensación, y luego el
30

1 disolvente portador y el alcohol se condensan y se separan
uno de otro, por orden, según sus puntos de ebullición res-
pectivos.

5 Si se emplea un gas inerte como agente por-
tador, el isocianato se condensa y luego el alcohol, dejan-
do así al gas inerte libre de productos.

10 Si se emplea una mezcla de gas inerte y di-
solvente, el orden de condensación del isocianato, el alco-
hol y el agente portador es el mismo, y el gas recicla para
utilizarse ulteriormente como agente portador o recuperarse
para un uso posible como agente de separación, o para ambas
aplicaciones.

15 Según el método de recuperación del presen-
te invento, en el procedimiento por tandas, el disolvente
portador condensado vuelve a vaporizarse y al consumarse
esencialmente la reacción de desintegración, en el tiempo
antes mencionado, puede usarse para separar el disolvente
pesado del recipiente de la reacción, separándolo del re-
siduo denso. Al mismo, cualquiera de los valores del isocia-
nato y uretano contenidos en el disolvente denso también
se separan y son llevados arriba.

20 Los valores de uretano y de isocianato y el
disolvente pesado se condensan primero y, por último, el di-
solvente de separación. A menudo, en la operación de separa-
ción, ocurre una desintegración adicional de los valores de
25 uretano en isocianato, ya que la temperatura necesaria para
separar el disolvente pesado de los residuos de productos
secundarios densos también es lo bastante alta para produ-
cir la desintegración del uretano. Por lo tanto, puede que-
30 dar un poco de alcohol por condensarse.

1 Si se emplea un gas inerte como agente de
separación, por supuesto no se condensa, sino que se usa
simplemente para separar por arriba el disolvente pesado
5 y los valores de isocianato y uretano. También en este ca-
so puede ocurrir la desintegración, y el orden de la con-
densación es el mismo, o sea, disolvente pesado, uretano,
isocianato y alcohol.

10 El procedimiento de separación puede lle-
varse a cabo a temperaturas semejantes a las que se utili-
zan durante la reacción de descomposición, es decir, de
175°C. a 350°C., siendo una escala más preferida la de
200°C. a 310°C.

15 En una operación continua son posible nume-
rosas variaciones. Por ejemplo, dos o más reactores pueden
disponerse en serie, o dos o más reactores en serie segui-
dos de la evaporación del disolvente pesado o de la del di-
solvente portador y el disolvente pesado. Estos vapores
pueden pasar por cada uno de varios reactores en serie, o
pueden distribuirse entre los recipientes de diversas mane-
20 ras. Una parte del vapor puede condensarse o absorberse en
cada etapa o, de manera opcional, puede producirse un vapor
adicional por calentamiento. El vapor que se desprende de
cada recipiente puede pasar total o parcialmente a uno o
más de los otros reactores, o puede descargarse para recu-
25 perar los productos. Los diversos recipientes pueden funcio-
nar a temperaturas iguales o diferentes, y pueden contener
cantidades idénticas o diversas de cada especie química.

30 Sin embargo, en todos los casos, se aplica
el mismo principio, o sea, el paso de una corriente de va-
por total o parcialmente, en forma sucesiva de un recipien-
te a otro, a una presión baja para deparar una corriente

1 orientada hacia adelante. De esta manera, se obtiene una economía de operación al evitarse la necesidad de volver a comprimir el vapor, o de condensar totalmente y volver a evaporar el disolvente pesado. La evaporación de los productos
5 de la reacción se logra también de un modo más económico que en el caso de que se inyectara sólo vapor fresco en cada recipiente.

10 Por ejemplo, en un sistema de dos reactores, una mezcla de tolueno-2,4-dicarbamato de dietileno y xileno (una mezcla comercial de los isómeros) se introduce en el primer reactor que contiene, por ejemplo, un benceno alquilizado como disolvente pesado. El benceno alquilizado puede ser una mezcla de compuestos en la cual el grupo alquilo
15 contiene de 10 a 13 átomos de carbono, con un promedio de 11. Otra fracción preferida de alquil benceno tiene de 10 a 15 átomos de carbono en la cadena lateral de alquilo, y más del 90 por ciento por peso de la mezcla tiene de 12 a 14 átomos de carbono, con un promedio de 13 átomos de carbono adheridos al anillo bencénico.

20 La corriente elevada que procede del primer reactor consiste en xileno, diisocianato de tolueno y alcohol etílico como componentes principales y, según el punto de ebullición del disolvente pesado, un poco de éste puede ser llevado también como corriente elevada. En el presente
25 caso, algo del disolvente pesado alquil benceno es llevado como corriente elevada, la cual es enviada a una torre de condensación que separa una primera corriente que contiene una porción del alquil benceno y de los xilenos que regresan al primer reactor; una segunda corriente que contiene diisocianato de tolueno junto con una pequeña cantidad de alquil-
30

1 benceno y de xilenos, dicha corriente se fracciona sucesi-
vamente para separar primero los xilenos como una corriente
elevada, quedando el alquilbenceno y el diisocianato de to-
luego como residuo, dicho residuo se fracciona en seguida
5 para dar lugar al producto diisocianato de tolueno puro y
un residuo de alquilbenceno que recicla al primer reactor;
y una tercera corriente elevada que contiene el alcohol etí-
lico junto con una pequeña cantidad de xileno, que se conder-
san y separan del alcohol. Las corrientes de xileno se com-
binan y una porción se evapora para usarse en la recupera-
10 ción y purificación del alquil benceno, como se describirá
en lo sucesivo.

Una porción del disolvente pesado, o sea,
los alquil bencenos, el dicarbamato no desintegrado y algu-
15 nos xilenos son llevados del fondo del primer reactor (jun-
to con cualquiera de las impurezas consistentes en produc-
tos secundarios pesados) e introducidos en un segundo reac-
tor para una desintegración adicional del dicarbamato. Una
porción de esta corriente residual que procede del primer
20 reactor puede reciclar, sin embargo, al reactor.

En el segundo reactor, ocurre una desinte-
gración adicional, y una corriente elevada que contiene los
productos desintegrados (diisocianato de tolueno y alcohol
etílico) junto con algunos xilenos y una pequeña cantidad
25 del alquilbenceno, regresa al primer reactor.

Una corriente residual de fondo del segundo
reactor, que contiene las impurezas consistentes en produc-
tos secundarios pesados, el disolvente pesado alquilbenceno,
el dicarbamato no desintegrado y un poco del diisocianato
30 de tolueno, es enviada entonces a la torre de recuperación

1

del disolvente pesado aunque, si así conviene, una porción de esta corriente residual puede reciclar al segundo reactor.

5

En la torre de recuperación del disolvente, esta corriente residual del segundo reactor se pone en contacto con la corriente de xileno evaporado que se describe antes, la cual separa el disolvente pesado, es decir, el alquil benceno en este caso, el decarbamato no desintegrado (uretano) y el diisocianato de tolueno, lejos de los productos secundarios pesados, los cuales son retirados del fondo de la torre de separación, o sea, la torre de recuperación y purificación del disolvente pesado, mientras los componentes separados restantes y los xilenos son llevados como corriente elevada y devueltos al segundo reactor.

10

15

El anterior no es sino uno de los numerosos dispositivos para utilizar el procedimiento del presente invento, para recuperar el disolvente pesado junto con los valores de isocianato y uretano de una manera económica y eficiente.

20

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la recuperación del disolvente pesado, de acuerdo con los principios del presente invento, pero estos ejemplos no deben interpretarse como limitativos.

EJEMPLO I

25

Se llevaron a cabo varias pruebas continuas de desintegración, empleando una mezcla de alquilbencenos como disolvente pesado. Esta mezcla consistió en bencenos monoalquilizados, en los cuales el grupo alquilo era de cadena recta y contenía de 10 a 13 átomos de carbono, con un promedio de 11 carbonos. Se vende con el nombre industrial

30

1 de "Dodane-S". El disolvente portador inerte y ligero fue el tetrahidrófurano, que se usó junto con gas nitrógeno, y el uretano sometido a la desintegración fue el tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo.

5 El material que se utilizó en las pruebas de recuperación del disolvente consistió en el residuo combinado del reactor de estas pruebas continuas, del cual se había separado por destilación la mayor parte del tetrahidrófurano; así pues, el producto contenía 74,9 por ciento en peso de Dodane-S, 0,52 por ciento en peso de 2,4-diisocianato de tolueno, 2,60 por ciento en peso de monoisocianato-monocarbamato de tolueno, 1,38 por ciento en peso de dicarbamato, siendo el resto tetrahidrófurano y productos secundarios no identificados.

10
15 Una porción de 50 gramos de este compuesto residual se diluyó con 150 gramos de xilenos mixtos. Una porción de 50 gramos de la mezcla diluida se puso en un matraz de 3 cuellos y fondo redondo, provisto de un embudo cuentagotas y de un termómetro, y conectado con un depósito elevado. La mezcla contenida en el matraz se calentó a 275°C y, en seguida, los 150 gramos restantes de la mezcla se incorporaron a gotas, durante un lapso de 2 horas, manteniendo la temperatura a 275°C. Los resultados se muestran en la Tabla I.

25

30

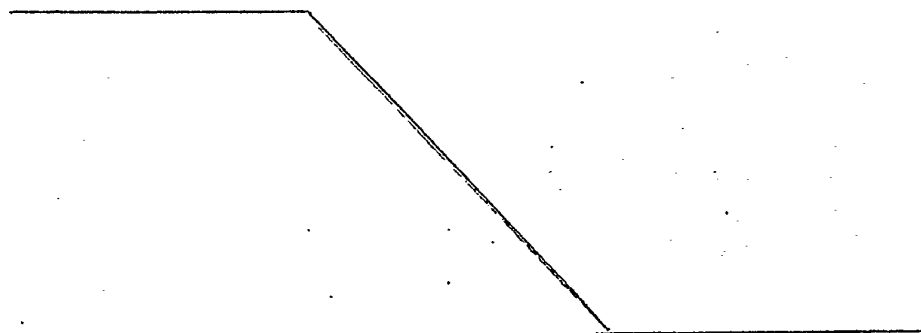


TABLA I

	<u>Cargado</u>	<u>Recuperado</u>		
		Corriente elevada	Residuo	Lavado con xileno del residuo
	TDI(1) = 0,0015 mol	0,0077 mol	0,0004 mol	0,0002 mol
	mono(2) = 0,0059 mol	0,0016 mol	0,0004 mol	0,0001 mol
	di(3) = 0,0026 mol	0,0001 mol	0,0001 mol	-
	Total = 0,0100 mol	0,0093 mol	0,0009 mol	0,0002 mol
	Dodane = 37,5 g	28,9 g	10,9 g	0,8 g
				39,7 g

(1) TDI = es el 2,4-diisocianato de tolueno.

(2) mono se refiere al amoniosocianato-monocarbamato.

(3) di se refiere al dicarbamato de partida.

1

5

10

15

20

25

30

1

1

Cargado

Corriente
elevada

5

TDI⁽¹⁾ = 0,0015 mol

0,0077 mol

mono⁽²⁾ = 0,0059 mol

0,0016 mol

di⁽³⁾ = 0,0026 mol

0,0001 mol

10

Total = 0,0100 mol

0,0093 mol

Dodane = 37,5 g

28,9 g

(1) TDI = es el 2,4-diisocianato de tolueno.

(2) mono se refiere al amonoisocianato-monocarbama

(3) di se refiere al dicarbamato de partida.

15

20

25

30

TABLA I

Recuperado			
Corriente elevada	Residuo	Lavado con xileno del residuo	Total
0,0077 mol	0,0004 mol	0,0002 mol	0,0083 mol
0,0016 mol	0,0004 mol	0,0001 mol	0,0020 mol
0,0001 mol	0,0001 mol	-	0,0001 mol
0,0093 mol	0,0009 mol	0,0002 mol	0,0104 mol
28,9 g	10,9 g	0,8 g	39,7 g

socianato de tolueno.

amonoisocianato-monocarbamato.

carbamato de partida.

1

Se ha descubierto que alrededor del 77 por ciento del Dodane-S y el 93 por ciento de los productos isocianato y uretano son llevados como corriente elevada.

5

La discrepancia en la cantidad de Dodane-S, entre la que se carga y la que se obtiene se atribuyó al método analítico empleado, o sea, el método cromatográfico de fase gaseosa-líquida.

EJEMPLO II

10

Se llevó a cabo otra prueba de la misma manera que se describe en el Ejemplo I, excepto que la temperatura de separación subió a 290°C. y fluctuó hasta 310°C, los resultados se muestran en la Tabla II.

15

20

25

30

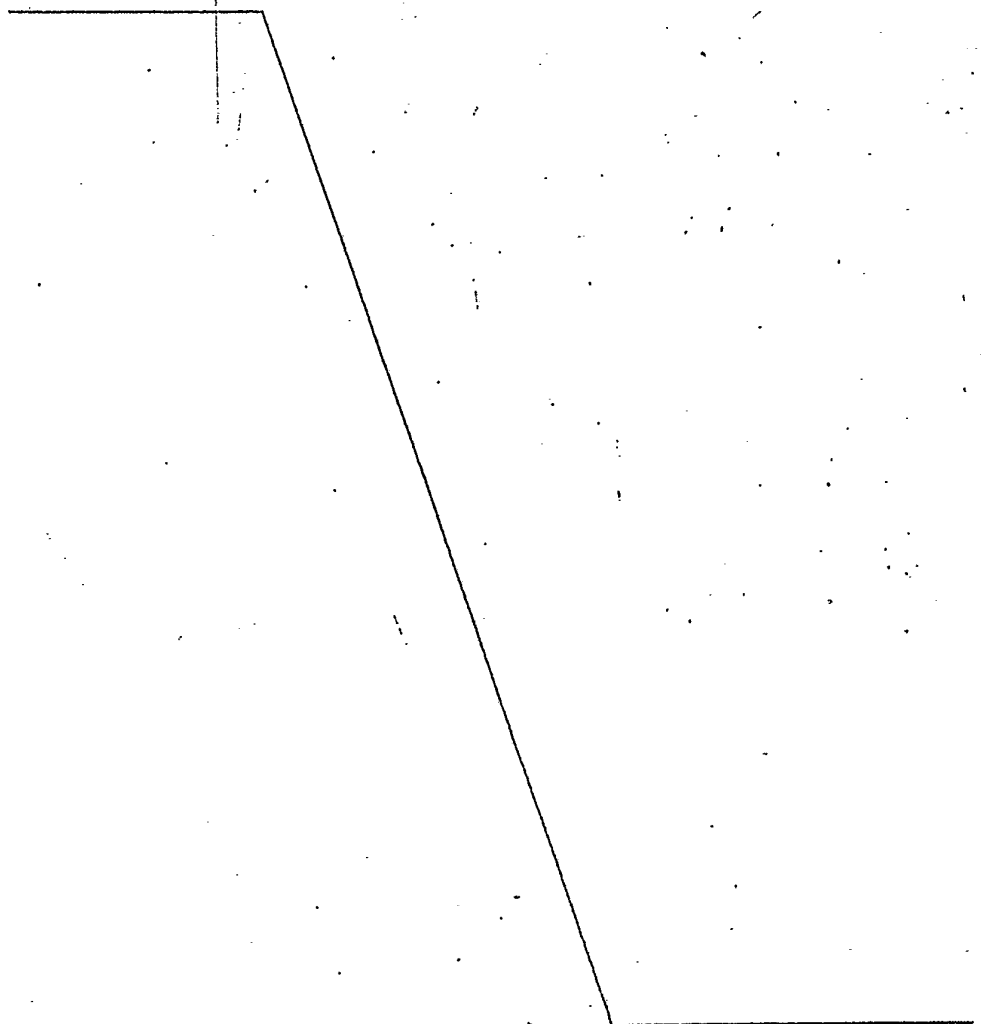


TABLA II

	Cargado	Recuperado			Total
		Corriente elevada	Residuo	Lavado del residuo con xileno	
	TDI (1) = 0,0015 mol	0,0039 mol	-	huellas	0,0039 mol
	mono (2) = 0,0059 mol	0,0036 mol	-	0,0001 mol	0,0037 mol
	di (3) = 0,0026 mol	0,0009 mol	-	huellas	0,0009 mol
	Total = 0,0100 mol	0,0084 mol	-	0,0001 mol	0,0085 mol
	Dodane = 37,5 g.	37,9 g		0,3 g	38,2 g

(1) TDI = es el 2,4-diisocianato de tolueno.

(2) mono se refiere al monoisocianato-monocarbamato.

(3) di se refiere al dicarbamato de partida.

1

5

10

15

20

25

30

1

Cargado

Corriente
elevada

5

TDI⁽¹⁾ = 0,0015 mol

0,0039 mol

mono⁽²⁾ = 0,0059 mol

0,0036 mol

di⁽³⁾ = 0,0026 mol

0,0009 mol

Total = 0,0100 mol

0,0084 mol

10

Dodane = 37,5 g.

37,9 g

(1) TDI = es el 2,4-diisocianato de tolueno

(2) mono se refiere al monoisocianato-monocel

(3) di se refiere al dicarbámato de partida

15

20

25

30

TABLA II

Recuperado

<u>Corriente elevada</u>	<u>Residuo</u>	<u>Lavado del residuo con xileno</u>	<u>Total</u>
0,0039 mol	-	huellas	0,0039 mol
0,0036 mol	-	0,0001 mol	0,0037 mol
0,0009 mol	-	huellas	0,0009 mol
0,0084 mol	-	0,0001 mol	0,0085 mol
37,9 g		0,3 g	38,2 g

isocianato de tolueno.

monoisocianato-monocarbamato.

icarbámato de partida.

1 En esta prueba, todo el disolvente se llevó
como corriente elevada, y los productos isocianato y ure-
tano representaron alrededor del 85 por ciento. En ambos
5 ejemplos se observa que, en estas condiciones, ocurre una
desintegración considerable del mono y el diuretano. Inde-
pendientemente de la imprecisión inherente al análisis del
Dodane-S, resulta evidente que a las temperaturas más al-
tas se logra una recuperación materialmente completa del
disolvente.

10 EJEMPLO III

 A 50 g del efluente residual del reactor,
que se obtiene en pruebas continuas de descomposición tér-
mica del tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo en el disolven-
te n-hexadecano (con punto de ebullición de 287°C.-288°C.),
15 con tetrahidrofurano y gas nitrógeno como vehículo, se in-
corporan 150 g. de xilenos mixtos. Una porción de esta mez-
cla, 195 g, que contiene 43,3 g de n-hexadecano, 0,0036
mol de 2,4-diisocianato de tolueno, 0,0056 mol de monocar-
bamato monoisocianato y 0,0016 mol de tolueno-2,4-dicarba-
20 mato de dietilo, siendo el resto xilenos, tetrahidrofurano
y productos secundarios de la prueba de descomposición, se
trata como en el Ejemplo I, con la temperatura del reactor
a 235-285°C., hasta que la mayor parte del material se des-
tilla del recipiente. El análisis de la corriente elevada
25 muestra la presencia de 39,1 g de n-hexadecano, 0,0071 mol
de 2,4-diisocianato de tolueno, 0,0031 mol de monocarbama-
to monoisocianato y 0,0002 mol de tolueno-2,4-dicarbamato
de dietilo. El residuo contiene 1,8 g de n-hexadecano y me-
nos de 0,0001 mol de mono- y diisocianatos, lo cual repre-
30 senta una recuperación de 94,4 por ciento en peso del n-he-

1 xadecano y de 96,3 mol por ciento de los valores de ureta-
no e isocianato.

EJEMPLO IV

5 A 50 g del efluente residual del reactor,
que se obtiene por la descomposición térmica continua del
tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo, utilizando una mezcla
de alquilbencenos como medio de reacción disolvente (Dodane-
S), con punto de ebullición de 280^o-306^oC.) con xilenos
mixtos como disolvente portador, se incorporan 150 g de los
10 xilenos mixtos recuperados, que se obtienen por la conden-
sación de los xilenos empleados durante la desintegración
del tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo para convertirse en
diisocianato de tolueno y alcohol etílico. El producto re-
sidual contiene 75 por ciento en peso de "Dodane-S", 0,54 por
15 ciento en peso de 2,4-diisocianato de tolueno, 2,65 por cien-
to en peso de monoisocianato-monocarbamato de tolueno, 1,35
por ciento en peso de dicarbamato, siendo el resto xilenos
y productos secundarios residuales de la prueba de descom-
posición, y se trata como en el Ejemplo I, siendo la tempe-
20 ratura del reactor de 285^o-305^oC., hasta que la mayor parte
del material se destila del recipiente. El análisis de la
corriente elevada muestra que el 96 por ciento del alquil-
benceno se lleva como corriente elevada, y que los produc-
tos isocianato y uretano representan el 89 por ciento.

EJEMPLO V

25 Una muestra de 100 g del efluente del reac-
tor y del residuo del recipiente, procedente de las pruebas
continuas de pirólisis del uretano, empleando N₂ y tetrahi-
drofurano como agentes portadores y n-hexadecano como medio
30 de reacción disolvente, que contiene 0,0002 mol de TDI,

1 0,0023 mol de monouretano-monoisocianato, 0,0037 mol de
tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo y 19,9 g de n-hexadeca-
5 no, siendo el resto tetrahidrofurano y productos secunda-
rios "pesados" de la pirólisis, se deja caer en un matraz
de fondo redondo, durante un lapso de 40 minutos, mantenie
do la temperatura del recipiente en $270^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Se hace
pasar nitrógeno por el matraz a razón de 25 litros por ho-
ra. El producto llevado como corriente elevada se analiza
10 en cuanto al n-hexadecano y a los valores de uretano e iso-
cianato, encontrándose que contiene 19,3 g de n-hexadecano,
0,0032 mol de TDI, 0,0020 mol de monouretano-monoisocianato
y 0,0004 mol de tolueno-2,4-dicarbamato de dietilo, lo cual
representa una recuperación de 97,1 por ciento de moles del
15 n-hexadecano y de 90,3 por ciento de moles de los valores
de uretano e isocianato, en el residuo del producto origi-
nal de la reacción. Asimismo, esta prueba demuestra que la
pirólisis adicional de los uretanos ocurre durante la eta-
pa de recuperación del disolvente, y demuestra el reemplazo
del mismo gas de nitrógeno portador y del mismo tetrahidro
20 furano disolvente portador mezclados que se emplea en la
reacción de pirólisis.

Los parámetros de los disolventes adecuados
al método del presente invento ya se han descrito; sin embar-
go, los disolventes del medio de reacción que se prefieren,
25 o disolvente pesados, son el hexadecano, el octadecano y el
Dodane-S, o sea, los alquilbencenos que tienen un promedio
de 11 átomos de carbono en el grupo alquilo de cadena rec-
ta y que varía de 10 a 13 átomos de carbono. Otro disolven-
te apropiado es una fracción del alquil benceno que tiene
30 de 10 a 15 átomos de carbono en la cadena lateral de alqui-

1 lo, y más del 90 por ciento por peso de la mezcla tiene de
2 12 a 14 átomos de carbono, con una longitud promedio de la
3 cadena lateral de 13 átomos de carbono adheridos al anillo
4 de benceno. Los disolventes portadores y los disolventes
5 de separación son, de preferencia, aromáticos como el to-
6 lueno, un solo isómero de xileno o una mezcla de los isó-
7 meros de xileno y trimetil-bencenos. Sin embargo, como se
8 ha indicado, los agentes portadores gaseosos inertes solos
9 o mezclados con un disolvente inerte también son útiles en
10 el método del presente invento.

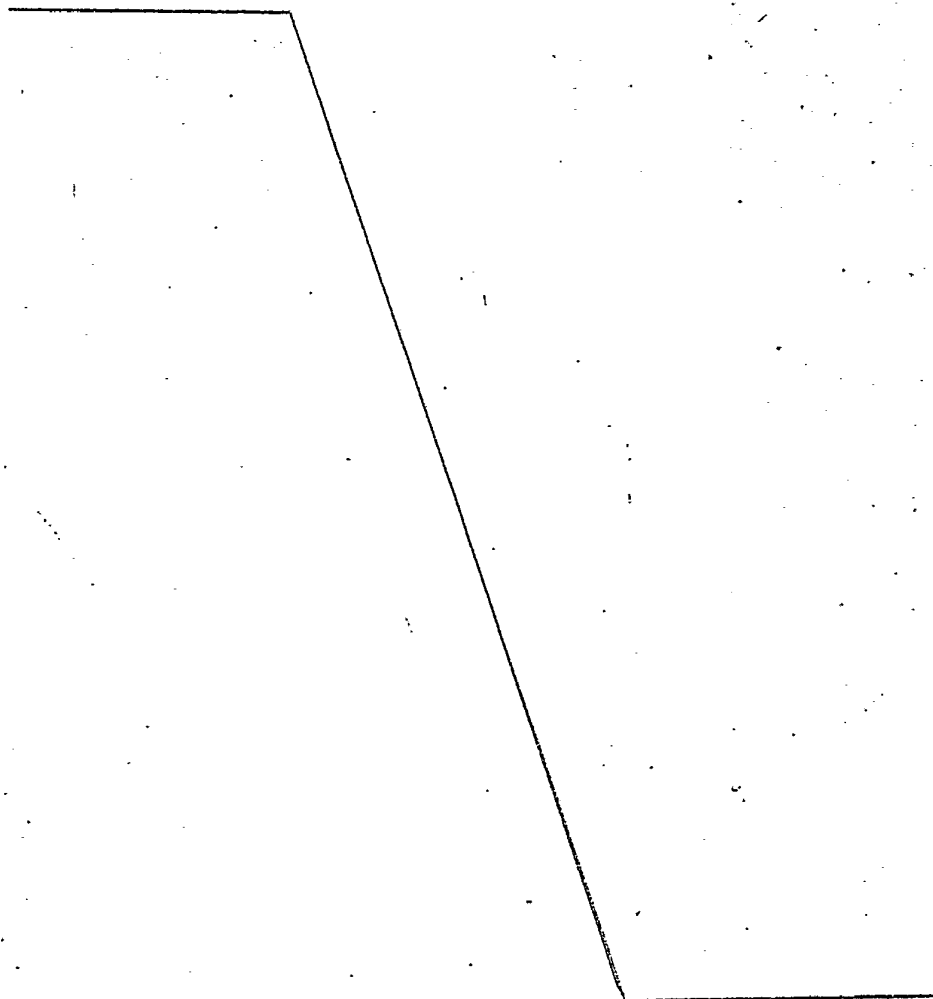
11 En resumen la Patente de Invención que se
12 solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

1. Un método para producir isocianatos a partir de ésteres de ácidos carbámicos, descomponiendo térmicamente el éster, mientras el éster se disuelve en un medio de reacción disolvente e inerte, para producir el isocianato y el alcohol correspondiente, separando el isocianato y el alcohol como una corriente elevada en fase de vapor, con un agente portador y, por separado, recuperar el isocianato así como el alcohol y el agente portador, dejando un medio de reacción disolvente inerte que contiene valores de isocianato y uretano disueltos en él y productos secundarios como residuo; que se caracteriza en que el medio de reacción disolvente inerte se recupera junto con los valores de isocianato y uretano que se obtienen, separando el disolvente inerte y los valores de isocianato y uretano del residuo del reactor térmico y los productos secundarios presentes en el residuo del reactor, a temperaturas comprendidas entre 175°C. y 350°C., con un agente de separación inerte seleccionado de disolventes inertes, gases inertes y mezclas de disolventes y gases.

2. Un método según reivindicación 1, caracterizado en que el agente de separación es el agente portador recuperado que se utiliza en la descomposición térmica de los ésteres de ácidos carbámicos.

25

3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el agente de separación es un gas inerte seleccionado del grupo que consta de nitrógeno, helio, argón, bióxido de carbono, metano, etano y propano.

30

4. Un método según cualquiera de las rei-

1 vindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el agente de separación es un compuesto inerte de bajo punto de ebullición, o
5 una mezcla de compuestos seleccionados del grupo que consta de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos aromáticos substituidos, hidrocarburos cicloalifáticos, compuestos oxigenados seleccionados del grupo que consta de éteres y cetonas y los análogos de azufre de los compuestos oxigenados.

10 5. Un método según reivindicación 4, caracterizado en que el agente de separación es un xileno o tetrahidrofurano.

6. Un método según reivindicaciones 2 a 5, caracterizado en que el agente de separación es una mezcla de hidrógeno y tetrahidrofurano.

15 7. Un método según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el medio de reacción disolvente inerte es un compuesto de elevado peso molecular, o una mezcla de compuestos seleccionados del grupo que consta de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, hidrocarburos substituidos, compuestos oxigenados seleccionados del grupo que consta de éteres, cetonas, y ésteres y los análogos de azufre de los compuestos oxigenados.

20 8. Un método según reivindicación 7, caracterizado por que el medio de reacción disolvente es un alcano o hidrocarburo arilo monoalquilado.

25 9. Un método según reivindicación 8, caracterizado en que el medio de reacción disolvente se selecciona del grupo que consta de hexadecano, heptadecano, octadecano y un benceno monoalquilizado que tiene de 10 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo.
30

1 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que la operación de separación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200°C. y 310°C.

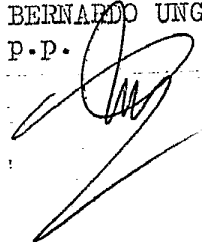
5 11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que los valores de uretano contenidos en el residuo del medio de reacción se desintegran en isocianato y alcohol, durante la operación de separación, y se recuperan con el agente de separación inerte.

10 12.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA PRODUCIR ISOCIANATOS A PARTIR DE ESTERES DE ACIDOS CARBAMICOS".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y dos páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 de Julio de 1.975

BERNARDO UNGRIA
P.P.



20

25

30