



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	402093		
		22	2 SET 1977		
			FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 39 931.5	4 de Septiembre	República Federal Alemana
44 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MONOISOCIANATOS.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen, Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Hartmut KNOFEL y Klaus KONIG.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO Y POMBO,		

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de monoisocianatos alifáticos a partir de los correspondientes cloruro de ácido carbámico.

5 Los isocianatos se obtienen, como es sabido, por reacción de aminas con fosgeno. La reacción transcurre a través de la etapa de los cloruros de ácido carbámico que, a temperatura mas elevada, disocian a los correspondientes isocianatos e hidrógeno clorado. Si el punto de ebullición del isocianato a obtener se encuentra claramente por encima de la temperatura de descomposición del cloruro del ácido carbámico, entonces el hidrógeno clorado formado durante la descomposición se puede retirar sin problema alguno, especialmente al emplear un disolvente orgánico inerte, del recinto de reacción. Cuando, sin embargo, la temperatura de descomposición del cloruro del ácido carbámico se encuentra en las proximidades o por encima del punto de ebullición del isocianato, llega el isocianato al recinto de gas donde se vuelve a combinar con el hidrógeno clorado a cloruro de ácido carbámico. Por esta razón la disociación resulta incompleta; el isocianato se obtiene solo en reducido rendimiento y, además, impurificado con cloruro de ácido carbámico.

20 Las circunstancias descritas suceden en los monoisocianatos alifáticos cuyo resto alifático contienen 1 hasta 4 átomos de carbono, donde las dificultades en la obtención de metilisocianato son mayores y disminuyen según crece el resto del isocianato a obtener.

25 En la literatura de patentes se han descrito numerosos procedimientos para eliminar las dificultades mencionadas. Una gran parte de los procedimientos describe la disociación de cloruros de ácido carbámico empleando aceptores de ácido clorhídrico.

30 Así se conoce la obtención de isocianatos a partir de cloruros de ácido carbámico en presencia de bases orgánicas (por ejemplo aminas terciarias) o dialquilamidas de ácido carboxílico (publi-

cación alemana DOS 1 593 554) ó tetraalquilúreas (patente US 3 655 461) en disolventes orgánicos. Además se describe para la absorción del hidrógeno clorado en empleo de agua (publicación alemana DAS 2 156 761) y de soluciones o suspensiones acuosas de bases inorgánicas (patente británica 1 208 862). También las olefinas son mencionadas como áceptores de hidrógeno clorado (publicación alemana DOS 2 210 285).

Todos los procedimientos mencionados muestran la grave desventaja de que se forman productos secundarios (sales orgánicas e inorgánicas corrosivas o cloruros alquílicos) que, o bien son costosos de elaborar, o representan una contaminación del medio ambiente. Además, el empleo de bases orgánicas implica el peligro de reacciones secundarias a isocianatos di- y trimeros. En presencia de agua se hidroliza una parte considerable del cloruro de ácido carbámico a amia-hidreclorure de manera que solo en el caso del terc.butilisocianato, de lenta reacción, se logran buenos rendimientos.

En otra parte de las patentes se describe la obtención de monoisocianatos alifáticos de bajo punto de ebullición por disociación térmica de cloruros de ácido carbámico en disolventes orgánicos empleando técnicas de procedimiento especiales.

Según la publicación alemana DAS 1 193 034 se efectúa la disociación térmica del cloruro de ácido carbámico en un reactor provisto de refrigerador de reflujo y columna separadora. A través del refrigerador de reflujo sale el hidrógeno clorado, mientras el isocianato, el cloruro del ácido carbámico y el disolvente son retenidos. El isocianato formado llega a la columna y se puede extraer por la cabeza de la columna. A través de un divisor de reflujo se retorna la mayor parte del isocianato para que el hidrógeno clorado que asciende por la columna sea totalmente absorbido y retorne al reactor en forma de cloruro de ácido carbámico. En la realización continua de este proce-

dimiento se extrae la solución empobrecida en cloruro de ácido carbámico en forma continua del reactor, en otro lugar se enriquece con cloruro de ácido carbámico y se recicla de nuevo al reactor.

5 En las publicaciones alemanas DOS 2 411 441, 2 411 442 y 2 422 211 se describen variantes de procedimiento que se basan en el principio del procedimiento acabado de mencionar y que solo tienen por contenido variaciones aparativas.

10 Mediante los mencionados procedimientos se logra, en efecto, la obtención de monocisocyanatos alifáticos por disociación térmica de cloruros de ácido carbámico, pero también aquí son de mencionar graves desventajas:

- 15 1) La separación del hidrógeno clorado exige refrigeradores de reflujo con grandes superficies de enfriamiento que se han de accionar con refrigerante en forma energéticamente costosa para que el isocianato y el cloruro de ácido carbámico sean retenidos cuantitativamente.
- 20 2) Para la separación destilativa de isocianato libre de cloruro de ácido carbámico de la mezcla de reacción se necesitan columnas de fraccionamiento de alta eficacia, debiéndose ajustar una proporción de reflujo alta.
- 3) Los procedimientos solo se pueden realizar favorablemente si se emplean soluciones de cloruro de ácido carbámico relativamente diluidas (al 1 hasta 30 %).
- 25 4) En la realización continua (en escala industrial sólo ésta entra en consideración) se ha de conducir la solución de reacción varias veces en reflujo.

30 Todo esto tiene como consecuencia que los componentes de reacción (isocianato, cloruro de ácido carbámico y disolvente) durante el proceso se han de evaporar y condensar, o bien enfriar y volver a calentar, varias veces originándose así un alto consumo de ener-

gia. Por el empleo de soluciones diluidas y la necesidad de muchos reciclados resultan largos tiempos de residencia y por lo tanto unos rendimientos volumen-tiempo muy bajos. Debido a los largos tiempos de residencia existe el peligro de una disminución del rendimiento debido a la trimerización del monoisocianato. El procedimiento exige un alto gasto en técnica de medición y de regulación. Debido a esto, el reducido rendimiento volumen-tiempo y la necesidad de emplear columnas de fraccionamiento de alta eficacia, resulta un alto gasto de inversión para la producción industrial.

Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden obtener monoisocianatos alifáticos de bajo punto de ebullición a partir de los mencionados cloruros de ácido carbámico, evitando las mencionadas desventajas y en buenos rendimientos, si los cloruros de ácido carbámico, en caso dado disueltos en disolventes orgánicos inertes, se mezclan con cantidades equivalentes o en exceso de un mono- o poliisocianato de punto de ebullición más alto y de la mezcla se separa por destilación el monoisocianato de bajo punto de ebullición a temperatura moderadamente elevada y/o bajo aplicación de vacío, en caso dado junto con el disolvente o con una corriente de gas inerte. Sorprendentemente se logra según este procedimiento aislar el monoisocianato de bajo punto de ebullición bajo condiciones benignas en buena pureza y buenos rendimientos volumen-tiempo. Los problemas que se presentan por la disociación de hidrógeno clorado y su recombinación con el isocianato a cloruro de ácido carbámico en el recinto de gas se originan solo en escala considerablemente mas reducida. Después de la separación del isocianato de bajo punto de ebullición queda el cloruro del ácido carbámico del isocianato de punto de ebullición mas alto. Este se puede descomponer según los métodos del actual estado de la técnica, sin problemas, térmicamente en hidrogeno clorado e isocianato. Se recupera aquí el isocianato de punto de ebullición mas

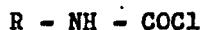
alto que se puede volver a emplear de nuevo.

Según el actual estado de la técnica no era de esperar que el traslado del hidrógeno clorado desde el isocianato de bajo punto de ebullición al isocianato de alto punto de ebullición se efectue bajo condiciones en las cuales prácticamente aun no se aprecie la disociación de los cloruros de ácido carbámico a hidrógeno clorado e isocianato. Además, la reacción de traslado transcurre sorprendentemente con una velocidad tan grande, que el isocianato de bajo punto de ebullición se puede separar continuamente del equilibrio.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de monoisocianatos de fórmula



donde R significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado olefinicamente insaturado, en caso dado sustituido, con 1 - 5 átomos de carbono, a partir de los correspondientes cloruros de ácido carbámico de fórmula



caracterizado porque los cloruros de ácido carbámico, en caso dado disueltos en disolventes orgánicos inertes, se mezclan con una cantidad, referida al hidrógeno clorado ligado en el cloruro de ácido carbámico, como mínimo equivalente de un mono- o poliisocianato orgánico cuyo punto de ebullición se encuentra por encima del punto de ebullición del monoisocianato a obtener, y de la mezcla así obtenida, por calentamiento y/o por aplicación de vacío, el monoisocianato se separa por destilación, en caso dado junto con el disolvente, o con una corriente de gas inerte se expulsa en caso dado junto con el disolvente.

Los compuestos de partida para el procedimiento de la

presente invención son los cloruros del ácido carbámico de fórmula general



5 donde R significa un resto hidrocarburo, en caso dado olefinicamente insaturado, alifático, en caso dado sustituido, con 1 a 5 átomos de carbono.

Ejemplos de tales cloruros de ácido carbámico son los cloruros de ácido metil-, etil-, i-propil-, alil-, n-amil- ó 2-cloro-  
10 etilcarbámico. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención el cloruro del ácido metil-, etil- ó i-propil-carbámico y con especial preferencia el cloruro del ácido metil-carbámico. Los cloruros de ácido carbámico se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención también en mezcla con los correspondientes isocianatos. Tales mezclas se forman, por ejemplo, por di-  
15 sociación térmica parcial de hidrógeno clorado de los cloruros de ácido carbámico.

Los cloruros de ácido carbámico se forman por la reacción en sí conocida de las aminas correspondientes con fosgeno.

20 En la realización del procedimiento de la presente invención se mezclan los cloruros de ácido carbámico con un isocianato orgánico que tiene un punto de ebullición mas alto que el monoisocianato a obtener. Preferentemente presenta el isocianato de punto de ebullición más alto un punto de ebullición en como mínimo 100° por encima del punto de ebullición del monoisocianato a obtener. El isocianato de punto de ebullición mas alto se emplea, referido al hidró-  
25 geno clorado ligado en el cloruro de ácido carbámico, en cantidades como mínimo equivalentes. Por lo general se seleccionaran las proporciones cuantitativas de manera que por mol de cloruro de ácido carbámico correspondan 1 - 10 moles de grupos isocianatos del isocianato

de punto de ebullición más alto.

Isocianatos de alto punto de ebullición adecuados son especialmente los mono- o poliisocianatos alifáticos y aromáticos; tales como, por ejemplo, n-hexilisocianato, ciclohexil-isocianato, ω-clorohexametilen-isocianato, 2-etil-hexilisocianato, n-octil-isocianato, dodecilisocianato, estearilisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, trimetilhexametilendiisocianato, ciclohexan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4-hexahidrotoluilendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, diciclohexilmetan-4,4'- y/o -2,4'-diisocianato así como los homólogos sustituidos por metilo en la posición orto con respecto a los grupos isocianato, xililendiisocianato, bencilisocianato, toluil-2,4'- y -2,6'-diisocianato así como sus mezclas de isómeros, 4,4'- y 2,4'-difenilmetan-diisocianato y sus mezclas, así como las mezclas arbitrarias que se obtienen por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído, naftilen-1,5-diisocianato. Preferentemente se emplean mono- o poliisocianatos alifáticos cuyo punto de ebullición se encuentre como mínimo 100° por encima del de los isocianatos de bajo punto de ebullición a obtener en cada caso según la presente invención y que, por otra parte, además se puedan purificar por destilación.

Tienen especial preferencia los isocianatos con alto contenido en isocianato, tales como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano.

Como disolventes, a emplear en caso dado simultáneamente se pueden emplear, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, los hidrocarburos alifáticos halogenados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, cloruro n-propílico, cloruro n-butílicos y los isómeros, cloruro amílico, cloruro ciclohexílico, cloruro etilidénico,

dicloroetileno, cloruro etilénico, dicloropropano, diclorobutano, bromuro isopropílico, bromuro n-propílico, bromuro butílico, ioduro etílico, ioduro propílico así como los compuestos fluorados o parcialmente fluorados; los hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos tales como benceno, tolueno, xileno, benceno etílico, clorobenceno, diclorobenceno, fluorobenceno, difluorobenceno, nitrobenceno, éteres aromáticos; derivados de naftalina, tales como cloronaftalina; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona, acetofenona; ésteres, tales como formiato de etilo, acetato de alquilo, propionatos, ftalatos y otros ésteres de alto punto de ebullición; otros compuestos orgánicos, tales como sulfocarbono, éster metil-terc.butílico, etilpropiléter, tetrahidrofurano, acetonitrilo. Naturalmente también se pueden emplear las mezclas de los disolventes mencionados. Preferentemente se emplean clorobenceno, o-diclorobenceno y cloruro etilénico. Los disolventes preferentes muestran, por lo general, un punto de ebullición que se encuentra por encima del punto de ebullición del mono-isocianato a obtener, pero sin embargo son todavía lo suficientemente líquidos para destilar en la realización del procedimiento de la presente invención junto con el monoisocianato.

Según el procedimiento de la presente invención se pueden separar los isocianatos de bajo punto de ebullición con ayuda de gases soporte inertes. Como tales gases sean mencionados: nitrógeno, dióxido de carbono, dióxido sulfuroso, helio, argón, hidrógeno, aire, metano, etano, etileno, propano, propeno, butanos, butenos, cloruro metílico, dicloro-difluorometano.

El procedimiento de la presente invención se realiza por lo general como sigue:

La solución del cloruro de ácido carbámico o de una mezcla de cloruro de ácido carbámico-isocianato se mezcla en un recipiente de reacción adecuado, a temperatura ambiente, con una cantidad equi

valente o en exceso del isocianato de alto punto de ebullición, preferentemente alifático. A  $-20 - 100^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $0 - 50^{\circ}\text{C}$  de temperatura al pié de la columna se separa el isocianato de bajo punto de ebullición a una presión de 5 hasta 760 Torr, preferentemente 10 a 200 Torr y se condensa en un recipiente refrigerado. Convenientemente se selecciona la presión de manera que el disolvente empleado, que hierve claramente por encima del isocianato de bajo punto de ebullición, però por debajo de  $150^{\circ}\text{C}$  (a presión normal), destile en el margen de temperatura indicado, facilitándose la separación del isocianato de bajo punto de ebullición. En una etapa de destilación a continuación se separan el isocianato y el disolvente entre si. Otra variante ventajosa del procedimiento de la presente invención consiste en expulsar el isocianato de bajo punto de ebullición por debajo de su punto de ebullición con ayuda de una corriente de gas soporte inerte fuera de la mezcla de reacción y aislarle de la corriente de gas por congelación. Para evitar pérdidas y mantener reducido el gasto de enfriamiento se conduce la corriente de gas ventajosamente en circuito. Aquí se puede naturalmente expulsar asimismo, simultáneamente con el isocianato, el disolvente, como mínimo parcialmente, efectuándose a continuación una separación destilativa de monoisocianato/disolvente. Fundamentalmente también es posible prescindir totalmente del empleo simultáneo de un agente disolvente auxiliar, si bien tiene preferencia el empleo de un disolvente de estos.

El procedimiento de la presente invención es especialmente adecuado para una realización continua, pudiéndose emplear varios reactores conectados consecutivamente en forma de una cascada, de manera que el efecto según la presente invención se puede incrementar escalonadamente en su eficacia por la repetida presentación del equilibrio.

Aquí se alimenta el cloruro de ácido carbámico, o bien

la mezcla arriba mencionada de cloruro del ácido carbámico y el corres-  
pondiente monocisocianato en forma continua a la ultima caldera de la  
cascada. Efectuada la reacción se traslada con un contenido mas redu-  
cido el cloruro de ácido y una proporción correspondientemente incre-  
5 mentada en isocianato de bajo punto de ebullición, o con ayuda de un  
gas soporte, a la caldera de la cascada anteconectada, donde se repi-  
te el proceso hasta que en la primera caldera de la cascada se extrae  
en forma continua el isocianato puro por destilación o con ayuda de  
una corriente de gas inerte. El isocianato de punto de ebullición mas  
10 alto se conduce en sentido opuesto a través de la cascada como fase  
líquida por rebose donde por ajuste del equilibrio se carga escalona-  
damente con HCl y en forma correspondiente se transforma en su cloruro  
de ácido carbámico. Este se regenera después de abandonar la ultima  
caldera de la cascada en una parte independiente de la instalación  
15 en forma convencional por ebullición de hidrógeno clorado al isocia-  
nato de partida de alto punto de ebullición y se recicla a la primera  
caldera de la cascada. Es ventajoso destilar en forma continua en  
corriente lateral una parte del isocianato de punto de ebullición más  
alto antes de su reciclado a la cascada para excluir del sistema pro-  
20 ductos secundarios de alto punto de ebullición o sólidos.

Por lo demás, la forma de construcción de los aparatos  
empleados en el procedimiento de la presente invención es de importan-  
cia secundaria para la realización del procedimiento de la presente  
invención. Se pueden emplear los dispositivos usuales en la tecnología  
25 química para las reacciones y etapas de procedimiento correspondientes.

En la forma de realización especial del procedimiento  
de la presente invención, en la que para la exclusión del isocianato  
de bajo punto de ebullición se emplea un gas soporte inerte, es venta-  
joso emplear para esta etapa del procedimiento, en lugar de una casca-  
30 da de calderas, debido a la mejor efectividad, columnas de fondos de

campanas o columnas de burbujas.

Los monoisocianatos obtenibles según la presente invención son valiosos productos de partida para la obtención de productos farmacéuticos y agentes protectoras de las plantas.

5 Ejemplo 1

En un matr az provisto de agitador y suplemento de destilación se introducen 555 g (2,5 moles) de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatociclohexano (IPDI) en 700 cc de clorobenceno y se mezcla con 374 g (4,0 moles) de cloruro de ácido carbámico (CSC) del metilisocianato (MIC). Después de aplicar un vacío de 20 - 30 Torr se eleva con un vacío constante la temperatura al pie del matraz lentamente a 40 C. En el transcurso de 2,5 horas se condensan en un refrigerador 802 g de destilado. Este se compone de

211 g (3,7 moles) de MIC  
15 14 g (0,15 moles) de CSC y  
577 g de clorobenceno.

El producto de pie, que queda en el matraz de reacción, se mantiene hirviendo bajo reflujo a presión normal. La cantidad de gas clorhídrico que sale se recoge en un recipiente conteniendo lejía s dica acuosa y se determina analíticamente (131,5 = 3,6 moles). El contenido que queda en el matraz, una vez terminada la disociación de hidrógeno clorado, es finalmente destilado. Se recuperan asi 191 g de clorobenceno y 524 g (2,36 moles) de IPDI.

25 Ejemplo 2

En un matraz provisto de agitador y suplemento de destilación se mezclan 187 g (2,0 moles) de cloruro de ácido carbámico (CSC) del metilisocianato (MIC) con 336 g (2,0 moles) de hexametilendiisocianato y 200 g de clorobenceno bajo agitación. Con una tempe-

ratura del contenido del matraz de  $40^{\circ}\text{C}$ , subiendo lentamente hasta un máximo de  $60^{\circ}\text{C}$  se conduce a presión normal a través de una frita de inmersión en forma continua una corriente de aire de unos 200 litros/hora a través de la mezcla de reacción. El condensado (141 g) que se obtiene en el refrigerador del suplemento de destilación en el transcurso de 2 horas a  $-30^{\circ}\text{C}$  se recoge en el recipiente de destilación enfriado y tiene la siguiente composición:

81,1 g de MIC  
 4,2 g de CSC  
 55 g de clorobenceno.

La corriente de gas soporte se conduce continuamente en circuito. El residuo de destilación (unos 575 g) se elabora como en el ejemplo 1. El condensado se vuelve a reaccionar con 168 g (1,0 mol) de hexametilendiisocianato. En forma análoga se conduce a través de la mezcla a presión normal en forma continua una corriente de aire de unos 200 litros/hora y cuya temperatura no sobrepase los  $40^{\circ}\text{C}$ . El condensado que en el transcurso de una hora se obtiene en el refrigerador a  $-30^{\circ}\text{C}$  (74,5 g) tiene la siguiente composición:

59,5 g de MIC  
 < 0,1 g de CSC  
 unos 15 g de clorobenceno

### Ejemplo 3

En un matraz con agitador y suplemento de destilación se introducen 187 g (2,0 moles) de cloruro de ácido carbámico (CSC) del metilisocianato (MIC) y 336 g (2,0 moles) de hexametilendiisocianato. A una temperatura del contenido del matraz de  $35 - 40^{\circ}\text{C}$  se conduce a través de una frita de inmersión en forma continua una corriente de aire de unos 200 litros/hora a través de la mezcla de los cloruros de ácido carbámico e isocianatos. El condensado que se obtiene en

el suplemento de destilación en el transcurso de una hora a  $-30^{\circ}\text{C}$  (75,2 g) se recoge en el recipiente de destilación enfriado y tiene la siguiente composición

74,05 g de MIC

1,15 g de CSC

La corriente de gas soporte se conduce en forma continua en circuito.

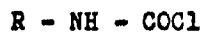
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarle en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de monoisocianatos de fórmula



5 donde R significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado olefinicamente insaturado, en caso dado sustituido, con 1 5 átomos de carbono, a partir de los correspondientes cloruros de ácido carbámico de fórmula



10 caracterizado porque los cloruros de ácido carbámico, en caso dado disueltos en disolventes orgánicos inertes, se mezclan con una cantidad, referido al hidrógeno clorado ligado en el cloruro de ácido carbámico, como mínimo equivalente de un mono- o poliisocianato orgánico cuyo punto de ebullición se encuentre por encima del punto de ebullición del monoisocianato a obtener, y de la mezcla así obtenida, por  
15 calentamiento y/o aplicación de vacío, el monoisocianato se separa por destilación, en caso dado junto con el disolvente, o con una corriente de gas inerte se expulsa en caso dado junto con el disolvente.

20 2.- Procedimiento para la obtención de monoisocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 2 SET. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMO  
p. p. Firmado: Alejandro Calle 1.º