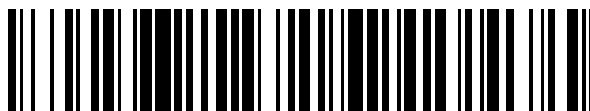


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 283**

51 Int. Cl.:
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08019800 .5**
96 Fecha de presentación: **13.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2062876**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DIISOCIANATOS AROMÁTICOS EN LA FASE GASEOSA.**

30 Prioridad:
22.11.2007 DE 102007056511

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2011

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Pohl, Fritz, Dr.; Biskup, Klaus, Dr.;
Bruns, Rainer, Dr.; Steffens, Friedhelm y
Padeken, Lars, Dr.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 368 283 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos en la fase gaseosa

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos primarios mediante reacción de diaminas aromáticas primarias correspondientes con fosgeno en la fase gaseosa, haciendo reaccionar el fosgeno y las diaminas aromáticas primarias en un tiempo de residencia medio de 0,05 a 15 segundos, y las diaminas aromáticas primarias usadas contienen menos de 0,05 % en moles de aminas alifáticas que no contienen grupos ceto, en total por mol de grupos amino primarios.

Se conocen del estado de la técnica distintos procedimientos para la preparación de diisocianatos mediante reacción de diaminas con fosgeno en la fase gaseosa, en donde especialmente se describe suficientemente la fosgenación de diaminas alifáticas en la fase gaseosa.

De este modo el documento EP-B1-0 289 840 describe un procedimiento para la preparación de diisocianatos de fórmula general OCN-R-NCO , en la que R representa un resto hidrocarburo (ciclo)-alifático con hasta 15 átomos de carbono, mediante fosgenación de diaminas correspondientes de fórmula general $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ en la fase gaseosa, caracterizado porque se separan las diaminas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, y fosgeno a temperaturas de 200 °C a 600 °C y se hacen reaccionar entre sí de forma continua en una cámara de reacción cilíndrica calentada de 200 a 600 °C sin partes en movimiento con mantenimiento de una corriente turbulenta en la cámara de reacción, se conduce la mezcla de gases que sale de la cámara de reacción mediante un disolvente inerte que se mantiene a una temperatura por encima de la temperatura de degradación del cloruro de ácido carbamídico correspondiente a la diamina, y se calienta el diisocianato de una preparación por destilación presente disuelto en el disolvente inerte.

El procedimiento descrito en el documento EP-B1-0 289 840 se ha modificado varias veces en otras publicaciones tanto en relación a su campo de aplicación como también a soluciones de equipos especiales. De este modo el documento EP-B1-0 749 958 da a conocer la reacción de triaminas (ciclo)alifáticas con tres grupos amino primarios en la fase gaseosa en un reactor tubular de 200 a 600 °C, el documento EP-B1-1078 918 describe la aplicación de principios base del documento EP-B1-0 289 840 en la fosgenación en fase gaseosa de diaminas (ciclo)alifáticas con dos grupos amino primarios en posición 1,2 y 1,3. El documento EP-B1-1 275 639 B1 y EP-B1-1 275 640 dan a conocer configuraciones de reactor especiales de una mejor entremezcla de reactantes alimentados a la cámara de reacción.

También se describe en la bibliografía la reacción de diaminas aromáticas con fosgeno en la fase gasosa dando los diisocianatos correspondientes.

El documento EP-B1-0 593 334 da a conocer un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos en la fase gasosa, usándose un reactor tubular. Con ello se consigue una mezcla de eductos sin agitación por movimiento mediante un estrechamiento de las paredes. La reacción se realiza en el intervalo de temperatura de 250 a 500 °C. El procedimiento sin embargo es problemático ya que la mezcla de la corriente de eductos solo por un estrechamiento de la pared tubular va mal en comparación con la aplicación de un órgano de mezcla regulado, provocando normalmente una mala entremezcla una elevada formación de sólidos.

El documento EP-A-0 699 657 da a conocer un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos en la fase gaseosa en un reactor de mezcla, dividiéndose el reactor de mezcla en dos zonas, de las que la primera asegura una entremezcla impecable de los eductos y la segunda una corriente en forma de pistón. También en este procedimiento se dan problemas por la formación de sólidos, que obstruyen los dispositivos de mezcla y de reacción y reducen el rendimiento.

No han faltado los intentos de minimizar, especialmente en la reacción de diaminas aromáticas con fosgeno en la fase gaseosa, la formación observable de sólidos para hacer así posible una fosgenación realizable a gran escala de diaminas aromáticas en la fase gaseosa.

El documento EP-B1-0 570 799 da a conocer un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos, caracterizado porque la reacción de la diamina pertinente se lleva a cabo con el fosgeno en un reactor tubular por encima de la temperatura de ebullición de la diamina dentro en un tiempo de residencia medio de 0,5 a 5 segundos. Según las indicaciones del documento EP-B1-0 570 799 se requiere para la minimización de la formación de sólidos no deseados una homogenización de la corriente en la cámara de reacción y se excluye sobre todo una remezcla de los componentes en la cámara de reacción. Se da a conocer por tanto un procedimiento en el que la desviación media del tiempo de residencia medio es menor del 6 %. El mantenimiento de este tiempo de residencia se consigue porque la reacción se lleva a cabo en una corriente tubular, que se caracteriza por un número de Reynolds superior a 4.000 o un número de Bodenstein superior a 100.

Son igualmente objeto del documento EP-B1-1 362 847 medidas para la homogenización de las relaciones de corriente.

El documento EP-B1-1 362 847 da a conocer un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos en la fase gaseosa, en el que, mediante una mejor conducción de la reacción en reactores tubulares mediante medidas de corriente como la homogenización y centrifugación de la corriente de eductos, se evitan oscilaciones temporales de la temperatura y una asimetría en la distribución de la temperatura, que conducen según las indicaciones del documento EP-B1-1 362 847 a deposiciones y obstrucciones en el reactor y con ello al acortamiento del tiempo de residencia de los reactores.

Según las indicaciones del documento EP-A1-1 449 826 en la reacción de diaminas aromáticas con fosgeno en la fase gaseosa la reacción del fosgeno con la diamina en el diisocianato es concurrente con la reacción siguiente de la diamina con el diisocianato dando oligómeros de urea correspondientes, en donde una mezcla mejorada de los eductos fosgeno y diamina aumenta la selectividad de la formación de diisocianato con reducción simultánea de la remezcla por remolinos en el reactor tubular y se reduce la formación de urea. Con esto se pueden reducir según las indicaciones del documento EPA-1-1 449 826 las cantidades en producto de condensación en el reactor tubular, que debido a su deposición en la pared del reactor conducen a una minoración de la sección transversal tubular libre y a aumento de presión paulatino en el reactor y finalmente determinan el tiempo de residencia. Se dan a conocer soluciones de equipos para la mezcla mejorada de eductos en los documentos EP-A1-1 526 129, DE-A-103 59 627 y WO 2007/028 751 A, considerándose el uso de medidas técnicas de corriente para la generación de espirales (documento EP-A1-1 526 129), boquillas de ranura anular dispuestas concéntricamente con alimentación de aminas simple (documento DE-A-103 59 627) o múltiple (documento WO 2007/028 751 A) como también varias boquillas de amina dispuestas paralelamente al eje de un reactor tubular (documento EP-A1-1 449 826).

El documento WO-A-2003/045 900 aborda de forma extensa la cuestión de la conducción de temperatura en la preparación de isocianatos a escala industrial con uso de una fosgenación en fase gaseosa. Como se explica en el documento WO-A-2003/045 900, en los procedimientos conocidos para la fosgenación en fase gaseosa, que usan una cámara de reacción cilíndrica, se ofrecen dos posibilidades de realización técnica. Por un lado se puede llevar a cabo la reacción en un tramo de tubo único, cuyo diámetro se debe ajustar a la capacidad de producción del dispositivo. Según el documento WO-A-2003/045 900 este concepto presenta para grandes dispositivos de producción la desventaja de que ya no se puede realizar un acondicionamiento térmico exacto de la corriente de reacción en el núcleo de la corriente mediante calentamiento/enfriamiento de la pared del tubo, pudiendo conducir no homogeneidades de temperatura locales con temperatura demasiado alta a la degradación del producto y con temperaturas demasiado bajas a la reacción insuficiente de los eductos en el isocianato deseado. También se prevé como desventajosa por el documento WO-A-2003/045900 la segunda posibilidad de la realización técnica en la que se realiza la distribución de la mezcla en reacción en corrientes parciales individuales, que se conducen luego en paralelo por tubos pequeños individuales, que debido a su menor diámetro se pueden acondicionar mejor térmicamente. Según el documento WO-A-2003/045900 esta variante de procedimiento es desventajosa porque presenta relativa tendencia a obstruirse si no se regula la corriente volumétrica por cada tubo individual. Según la descripción del documento WO 2003/045 900 se pueden evitar las desventajas indicadas mediante la fosgenación continua de aminas en la fase gaseosa, es decir, por ejemplo, se puede ejecutar esencialmente con mayor número de horas de funcionamiento del equipo de producción, si la reacción se lleva a cabo en un canal de reacción no cilíndrico, preferiblemente un reactor de platos, que presenta preferiblemente una altura que posibilita un acondicionamiento térmico ventajoso de los reactantes y que presenta una anchura que es al menos dos veces la altura. Como ya indica el documento WO-A-2003/045 900 la altura del canal de reacción no se ve limitado por lo general y puede realizarse la reacción en un canal de reacción con una altura, por ejemplo, de 40 cm. Se debe realizar sin embargo un intercambio de calor mejor con las paredes del reactor. Por tanto el documento WO-A-2003/045 900 describe la reacción en canales de reacción con menor altura.

Según las indicaciones del documento WO 2007-A-028 715 las aminas que pueden hacerse reaccionar en una fosgenación en fase gaseosa dando los isocianatos correspondientes deben cumplir determinados requerimientos. Son especialmente adecuadas aquellas aminas que se pueden transformar sin degradación significativa en la fase gaseosa. Según las indicaciones del documento WO 2007-A-028 715 estas aminas se degradan durante el transcurso de la reacción en las condiciones de reacción como máximo en el 2 % en moles, con especial preferencia como máximo en el 1 % en moles y con muy especial preferencia como máximo en el 0,5 % en moles.

Según las indicaciones del documento EP-A-1 754 689 no se observa sólo la degradación parcial con escisión de amoniaco de aminas usadas en la fosgenación en fase gaseosa durante la reacción sino que se detecta esta igualmente en la evaporación de las aminas. La degradación parcial con escisión de amoniaco durante la evaporación no reduce sólo el rendimiento sino que forma en la reacción de fosgenación subsiguiente también deposiciones de cloruro de amonio en las conducciones tubulares y equipos conectados. Los dispositivos deben limpiarse luego con relativa frecuencia generándose pérdidas de producción correspondientes.

A pesar de los intentos para optimizar la reacción de aminas aromáticas con fosgeno en la fase gaseosa y minimizar a este respecto de forma particular la formación observada de sólidos en la reacción de diaminas aromáticas con fosgeno en la fase gaseosa, existe también la necesidad de mejorar de la fosgenación en fase gaseosa de diaminas aromáticas para hacer posible una fosgenación que se pueda llevar a cabo a gran escala de diaminas aromáticas en la fase gaseosa.

Es por tanto objetivo de la invención proporcionar un procedimiento sencillo y económico para la preparación de diisocianatos aromáticos a partir de diaminas aromáticas correspondientes mediante fosgenación en la fase gaseosa, que asegure una reacción técnicamente ventajosa, de forma particular a la vista de un alto rendimiento espacio-tiempo y una baja presencia de sólidos alterantes y las deposiciones y obstrucciones relacionadas con ello.

- 5 Este objetivo se pudo conseguir de forma sorprendente haciendo reaccionar el fosgeno y las diaminas aromáticas primarias en un tiempo de residencia medio hidrodinámico de 0,05 a 15 segundos y haciendo que las diaminas aromáticas primarias usadas tuvieran menos del 0,05 % en moles de aminas alifáticas que no contengan grupos ceto, en el total por mol de grupos amino primarios. Las aminas alifáticas que no contienen grupos ceto son en su mayor parte responsables de la formación de deposiciones de sólidos en la fosgenación en fase gaseosa.
- 10 Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos primarios mediante reacción de las diaminas aromáticas primarias correspondientes con fosgeno en la fase gaseosa, caracterizado porque
- a) se hacen reaccionar fosgeno y las diaminas aromáticas primarias en un tiempo de residencia medio de 0,05 a 15 segundos y
 - b) las diaminas aromáticas primarias usadas contienen menos del 0,05 % en moles, preferiblemente menos del
- 15 0,04 % en moles, con especial preferencia del 0,001 al 0,035 % en moles de aminas alifáticas que no contienen grupos ceto, en el total por mol de grupos amino primarios.

Con aminas alifáticas que no contienen grupos ceto se entienden tanto aminas alifáticas lineales como también ramificadas así como también aminas cicloalifáticas, que pueden estar sustituidas o insaturadas una o varias veces, en tanto no presenten grupo ceto alguno. Son sustituyentes típicos, por ejemplo, sustituyentes nitro, nitroso o Cl.

- 20 Adicionalmente las aminas alifáticas que no contienen grupos ceto comprenden también aminas cicloalifáticas de múltiples núcleos o puenteadas, que dado el caso pueden estar también sustituidas o monoinsaturadas o insaturadas varias veces, en tanto no presenten grupos ceto. Las aminas cicloalifáticas de múltiples núcleos o puenteadas pueden estar unidas directamente o por uno o varios heteroátomos, de forma particular pueden estar unidas por uno o varios átomos de nitrógeno.
- 25 Adicionalmente se entiende con moles de grupos amino primarios la suma de grupos amino de las aminas aromáticas primarias y de las aminas alifáticas que no contienen grupos ceto.

- El bajo contenido necesario de acuerdo con la invención de aminas alifáticas que no contienen grupos ceto en las diaminas aromáticas que reaccionan en la fosgenación en fase gaseosa de interés es sorprendente en tanto que la fosgenación simultánea de grupos amino primarios alifáticos y aromáticos corresponde fundamentalmente al estado de la
- 30 técnica (documentos DE-A 224959, DE-A-19828510). En la bibliografía se trata concretamente la estabilidad de aminas usadas en una fosgenación en fase gaseosa a la vista de su degradación en la desaminación, sin embargo no se pueden derivar de las condiciones de evaporación y de reacción dadas indicio alguno de la estabilidad relativa necesaria de los isocianatos formados con el uso simultáneo de grupos amino primarios aromáticos y (ciclo)alifáticos. De forma particular no resulta del estado de la técnica indicación alguna de que sean particularmente problemáticas las aminas alifáticas que
- 35 no contienen grupos ceto.

- Aunque el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado básicamente para la fosgenación en fase gaseosa de todas las diaminas aromáticas que se designan (documento WO-A-2007/0287515) como estables en las condiciones de reacción según el estado de la técnica (por ejemplo, naftalindiaminas (NDA), de forma particular 1,5-NDA y 1,8-NDA, diaminas del grupo de difenilmetano (MDA), de forma particular 2,2'-MDA, 2,4'-MDA y 4,4'-MDA así como tolulendiamina (TDA), de forma particular 2,4-TDA y 2,6-TDA), sin embargo es de uso preferiblemente en la reacción de tolulendiamina como mezcla de isómeros con fosgeno en la fase gaseosa dando los tolulendiisocianatos correspondientes. Es especialmente preferido el uso del procedimiento en la fosgenación en fase gaseosa de mezclas de 2,4-/2,6-tolulendiamina, con muy especial preferencia de mezclas de 2,4-/2,6-tolulendiamina de relaciones de isómeros 80/20 y 65/35.
- 40

- 45 Es de especial relevancia el uso preferido del procedimiento de acuerdo con la invención en la reacción de tolulendiamina con fosgeno en la fase gaseosa en tanto que la preparación de tolulendiamina a gran escala se realiza especialmente mediante hidrogenación catalítica de dinitrotoluenos, usándose sobre todo con nitración de tolueno con ácido nítrico según el procedimiento del ácido sulfonítrico, mezclas habituales de dinitrotoluenos isoméricos (Ullmann's Enzyklopedie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, páginas 393 y siguientes, 1973, editorial Chemie Weinheim/ Nueva York). En la hidrogenación tienen lugar además de la reducción de grupos nitro deseada, igualmente hidrogenaciones de núcleos así como otras reacciones secundarias dando productos secundarios alifáticos o cicloalifáticos o de múltiples núcleos o puenteados con grupos amino primarios.
- 50

Preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una o varias de las siguientes etapas a) a d),

llevándose a cabo con especial preferencia todas las etapas a) a d). Las etapas a) a d) se caracterizan porque

a) se calientan las diaminas aromáticas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, y fosgeno por separado a temperaturas de 200 a 600 °C y se mezclan de forma continua, obteniéndose una mezcla de reacción,

5 b) la mezcla de reacción generada en la etapa a) se conduce de forma continua evitando la remezcla por una cámara de reacción y se hace reaccionar ahí en un tiempo de residencia medio de 0,05 a 15 segundos, obteniéndose una mezcla de gases,

10 c) la mezcla de gases que sale de la cámara de reacción se enfría para la condensación de los diisocianatos aromáticos formados, manteniéndose la temperatura por encima de la temperatura de degradación de los cloruros de ácido carbamídico correspondientes a las diaminas aromáticas reaccionadas, y

d) se separa diisocianato aromático no condensado de la mezcla de gases mediante lavado con un líquido de lavado.

15 Se prefiere usar en la etapa b) una cámara de reacción que presente una geometría de simetría rotacional con una sección transversal al flujo constante o creciente en la dirección del flujo de la mezcla de reacción. Se prefiere usar como cámara de reacción un reactor tubular con una sección transversal al flujo esencialmente constante o creciente en la dirección del flujo de la mezcla de reacción. En una forma de realización preferida adicional de la cámara de reacción, preferiblemente un reactor tubular, presenta tramos de sección transversal constante y creciente en la dirección del flujo.

20 La realización adecuada de acuerdo con la invención de la cámara de reacción con geometría de simetría rotacional y una modificación en forma de cascada y/o continua en la dirección del flujo de la sección transversal al flujo presenta la ventaja de que se puede ajustar la velocidad de la corriente a lo largo del eje de la cámara de reacción. Una sección transversal al flujo constante en la dirección del flujo conduce debido a la ampliación del volumen durante la fosgenación a una aceleración de la corriente. Mediante una ampliación seleccionada adecuada en la dirección del flujo de la sección transversal al flujo se puede mantener constante la velocidad de la corriente de la mezcla de reacción en la longitud del reactor.

25 Se prefiere llenar la cámara de reacción de la etapa b), según el principio de mezclador por chorro, con los componentes preparados y calentados según la etapa a). En el principio de mezclador por chorro (Chemie-Ing.-Tech. 44 (1972) página 1055, párrafo 10) se alimentan a una cámara de reacción de simetría rotacional dos corrientes de educto A y B, alimentándose la corriente de educto A por una boquilla central y la corriente de educto B por una cámara anular entre la boquilla central y la pared del reactor. La velocidad de la corriente de la corriente de educto A es alta respecto a la velocidad de la corriente del educto B. Por ello se llega en la cámara de reacción de simetría rotacional a una mezcla del reactante y en consecuencia a su reacción. La entremezcla de los componentes se puede mejorar mediante medidas técnicas de corriente como se describe, por ejemplo, en los documentos EP-B1-1 362 847 y EP-A1-1 526 129, también se pueden usar variaciones del principio base como boquillas de ranura anular dispuestas concéntricamente con alimentación de amina simple (documento DE-A-103 59 627) o varias boquillas de amina dispuestas paralelamente al eje de un reactor tubular (documento EP-A1-1 449 826). Es igualmente posible según las indicaciones del documento WO 35 2007/028 751 A alimentar los componentes por una boquilla de ranura anular dispuesta concéntricamente con alimentación de aminas en una o varias veces a la cámara de reacción. Se hace referencia expresa a las solicitudes citadas y a las medidas ahí indicadas para la mejora de la mezcla y de las dimensiones características necesarias para tal fin.

40 Las aminas de partida aromáticas se evaporan por lo general antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención y se calientan de 200 °C a 600 °C, preferiblemente de 225 a 500 °C, con especial preferencia de 250 °C a 450 °C y se diluye dado el caso con un gas inerte como N₂, He, Ar o se alimentan a la cámara de reacción con los vapores de un disolvente inerte, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos dado el caso con sustitución de halógeno como, por ejemplo, clorobenceno o o-diclorobenceno.

45 La evaporación de las aminas de partida aromáticas se puede realizar en todos los equipos de evaporación conocidos. Se prefiere usar sistemas de evaporación en los que se conduce una menor energía intrínseca con un mayor paso por un evaporador de película fina. A este respecto para la minimización de la carga térmica de las aminas de partida del proceso de evaporación se prefiere apoyar, como se indicó anteriormente, dado el caso con alimentación de gas inerte y/o vapores de un disolvente inerte. Es igualmente posible el uso de intercambiadores microtérmicos como se dan a conocer en el documento EP-A-1 754 689. Las diaminas aromáticas en forma de vapor pueden contener también proporciones de gotas no evaporadas de diaminas aromáticas (aerosol). Preferiblemente las diaminas aromáticas en forma de vapor no contienen esencialmente gotas de diaminas aromáticas no evaporadas, lo que significa como máximo el 0,5 % en masa de la diamina aromática, con especial preferencia el 0,05 % en masa como máximo de la diamina aromática, referido a la masa total de la diamina aromática, encontrándose en la forma de gotas no evaporadas y encontrándose la parte restante de la diamina aromática en forma de vapor. Con muy especial preferencia las diaminas aromáticas en forma de vapor no 55 contienen gotas de diaminas aromáticas no evaporadas. Preferiblemente se diluye tras la evaporación la diamina

aromática en forma de vapor, dado el caso con gases inertes o vapores de disolventes inertes, llevándola mediante un post-calentador hasta la temperatura de uso deseada.

Adicionalmente se realiza preferiblemente la evaporación y el sobrecalentamiento de las aminas de partida en varias etapas, para evitar gotas no evaporadas en la corriente de amina en forma de vapor. De forma particular se prefieren múltiples etapas de evaporación en las que se incluye entre los sistemas de evaporación y sobrecalentamiento separadores de gotas y/o los equipos de evaporación también poseen la función de un separador de gotas. Se describen separadores de gotas adecuados, por ejemplo, en "Droplet Separation", A. Bürkholz, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim – Nueva York - Basilea - Cambridge, 1989. Son especialmente preferidos separadores de gotas que provocan una baja pérdida de presión. Se prefiere muy especialmente llevar la diamina aromática evaporada hasta la temperatura de uso deseada mediante un post-calentador que funciona también como separador de gotas. De forma particular este post-calentador presenta preferiblemente una salida de líquidos para asegurar el vaciado continuo del separador. Mediante la generación de una corriente de amina de salida en forma de vapor esencialmente sin gotas antes de la entrada en el reactor se aumenta claramente el tiempo de residencia en el reactor.

En el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso usar fosgeno en exceso en relación a los grupos amino. Normalmente se encuentra una relación molar de fosgeno a grupos amino de 1,1:1 a 20:1, preferiblemente de 1,2:1 a 5:1. También se prefiere calentar el fosgeno a temperaturas de 200 °C a 600 °C y dado el caso diluirlo con un gas inerte como N₂, He, Ar o se alimenta a la cámara de reacción con los vapores de un disolvente inerte, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos sin o con sustitución con halógeno como, por ejemplo, clorobenceno o o-diclorobenceno. Adicionalmente puede estar diluido el fosgeno alimentado a la cámara de reacción con HCl o CO.

Se prefiere llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que se incluya el reactante calentado por separado a al menos una cámara de reacción, se mezcle y se haga reaccionar observando los tiempos de reacción adecuados bajo conducción adiabática de la reacción. A continuación se condensa mediante enfriamiento de la corriente de gas el isocianato, realizándose el enfriamiento hasta una temperatura por encima de la temperatura de degradación del cloruro de ácido carbamínico correspondiente, por ejemplo cloruro de ácido toluilendiamínico en el caso de TDA.

El tiempo de residencia necesario para la reacción de los grupos amino aromáticos con el fosgeno dando isocianato se encuentra entre 0,05 y 15 segundos, preferiblemente entre 0,1 y 10 segundos y depende del tipo de diamina aromática usada, de la temperatura de comienzo de la reacción, del aumento de temperatura adiabático en la cámara de reacción, de la relación molar de diamina aromática o grupos amino usados y fosgeno usada, de la presión en la cámara de reacción y de una posible dilución del reactante con gases inertes.

Si se rebasa para el sistema respectivo (temperatura de comienzo de la reacción, aumento de temperatura adiabático, relación molar de reactantes, gas de dilución, diamina aromática usada, presión en la cámara de reacción) un tiempo de residencia mínimo determinado para la reacción completa en menos del 20 %, preferiblemente en menos de 10 %, se puede evitar en gran medida la formación de productos de reacción secundarios como isocianuratos y carbodiimidas a partir de los diisocianatos aromáticos formados.

En la realización práctica del procedimiento puede tener lugar una desviación del tiempo de residencia medio (tiempo de contacto) con el tiempo necesario de la mezcla del reactante. En tanto que los reactantes no se mezclen homogéneamente se encuentran presentes en el reactor volúmenes de gas no mezclados o parcialmente mezclados, en los que no tiene lugar contacto alguno o contacto completo de los reactantes. La mezcla de los reactantes debe realizarse por tanto preferiblemente dentro de un tiempo de 0,01 a 0,3 segundos hasta un grado de segregación de al menos 10⁻¹. El grado de segregación es una medida de la no culminación de la mezcla (véase, por ejemplo, Chem.-Ing.-Techn. 44, (1972), S. 1051 y siguientes; Appl. Sci. Res. (The Hague) A3 (1953), página 279).

En principio se conocen los procedimientos para la realización de tiempos de mezcla más cortos. Como se indicó anteriormente son adecuados, por ejemplo, equipos de mezcla o zonas de mezcla con órganos de mezcla en movimiento o estáticos o boquillas. Se prefieren mezcladores estáticos como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-1 362 847, EP-A-1 526 129 o EP-A- 1 555 258.

Tras la mezcla de los componentes de reacción la mezcla de reacción fluye por la cámara de reacción. A este respecto ni la zona de mezcla ni la cámara de reacción subsiguiente presenta superficies de calentamiento, que pueden dar pie a una carga térmica con la consecuencia de reacciones secundarias como formación de isocianurato o carbodiimida, o superficies de enfriamiento, que pueden dar pie a una condensación con la consecuencia de deposiciones. Los componentes se hacen reaccionar preferiblemente adiabáticamente. A este respecto el aumento de temperatura adiabático en el reactor se ajusta sólo con las temperaturas, las composiciones y dosificaciones relativas de las corrientes de educto así como el tiempo de residencia en el reactor.

El flujo de la cámara de reacción debe realizarse preferiblemente en forma de una corriente tapón que se aproxima al 90 %, de modo que todas las partes en volumen de la corriente presentan casi el mismo tiempo de corriente, con lo que se realiza un ensanchamiento lo más bajo posible de la distribución de tiempos de residencia entre los reactantes. El grado

de realización de la corriente tapón ideal (con una desviación media de tiempo de residencia medio = 0) se describe en la técnica de flujos con el número de Bodenstein Bo (Fitzer, Techn. Chemie, Springer 1989, páginas 288-295). Preferiblemente el número de Bodenstein en el procedimiento de acuerdo con la invención debe ser al menos 10, preferiblemente mayor de 100, con especial preferencia mayor de 250.

- 5 Una vez realizada la reacción de fosgenación con éxito en la cámara de reacción se libera en la etapa c) la mezcla de gases que abandona de forma continua la cámara de reacción, que comprende preferiblemente al menos un diisocianato aromático, fosgeno y cloruro de hidrógeno, de la mayor parte del diisocianato aromático formado. Esto puede realizarse por ejemplo en una etapa mediante condensación selectiva en un disolvente inerte como ya se recomendó para otras fosgenaciones en fase gaseosa (documento EP-A-0 749 958).
- 10 Preferiblemente la condensación se realiza sin embargo de modo que en la mezcla de gases que abandona la cámara de reacción se pulverizan una o varias corriente de líquido adecuadas. Debido a ello se puede llevar a cabo como se describe en el documento EP-A-1 403 248, un enfriamiento rápido de la mezcla de gases sin el uso de superficies frías. Independientemente del tipo de enfriamiento seleccionado se selecciona la temperatura de la zona de enfriamiento preferiblemente de modo que se encuentre por una parte por encima de la temperatura de degradación de los cloruros de
- 15 ácido carbamídico correspondientes al diisocianato aromático y por otra parte el diisocianato aromático y dado el caso el disolvente usado en la corriente de vapor de amina y/o corriente de fosgeno como diluyentes condensen o bien se disuelvan en el disolvente, mientras que discurren fosgeno en exceso, cloruro de hidrógeno y dado el caso gas inerte usado como diluyente por las etapas de condensación o de desactivación. Para la obtención selectiva del diisocianato aromático a partir de la mezcla que abandona la cámara de reacción en forma de gas son especialmente adecuados
- 20 disolventes mantenidos a una temperatura de 80 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 180 °C como, por ejemplo, clorobenceno y/o diclorobenceno, o diisocianato aromático o mezclas del diisocianato aromático con clorobenceno y/o diclorobenceno mantenidos en estos intervalos de temperatura.

La generación de la corriente de la mezcla de reacción esencial para el procedimiento de acuerdo con la invención como corriente tapón básicamente sin remezcla esencial partiendo de la zona de mezcla por la cámara de reacción, se asegura

25 de forma ventajosa mediante una caída de presión entre las conducciones de alimentación de educto respecto a la zona de mezcla por una parte y la salida de las etapas de condensación o de desactivación por otra parte. Por lo general la presión absoluta en las conducciones respecto a la zona mixta se encuentra en 20 a 300 kPa (200 a 3000 mbar) y tras las etapas de condensación o de desactivación en 15 a 250 kPa (150 a 2500 mbar). Sin embargo es esencial el mantenimiento de una presión diferencial a efectos de garantizar la corriente enriquecida citada.

- 30 La mezcla de gases que sale de las etapas de condensación o de desactivación se libera de isocianato residual en la etapa d) en un lavado subsiguiente con un líquido de lavado adecuado, preferiblemente disolventes inertes, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos sin o con sustitución de halógenos como, por ejemplo clorobenceno o o-diclorobenceno, con especial preferencia el disolvente usado dado el caso para la dilución de los eductos y en la desactivación, a continuación se libera de forma conocida de fosgeno en exceso. Esto se puede realizar mediante una etapa de enfriamiento, absorción
- 35 en un disolvente inerte (por ejemplo, clorobenceno o diclorobenceno) o mediante adsorción e hidrólisis en carbón activo. Se prefiere la absorción en un disolvente inerte, alimentándose las soluciones de fosgeno que se generan preferiblemente directamente o tras acondicionamiento correspondiente de una unidad de desorción de fosgeno, de modo que se recicla el fosgeno usado en exceso para un nuevo uso. El gas de cloruro de hidrógeno que discurre por la etapa de recuperación de fosgeno se puede reciclar de forma conocida para la recuperación del cloro requerido para la síntesis de fosgeno. El
- 40 líquido de lavado obtenido en la etapa d) tras su uso para los lavados se usa preferiblemente como líquido de desactivación para el enfriamiento de la mezcla de gases que sale del reactor tubular en la etapa c).

La síntesis pura de diisocianatos aromáticos se realiza preferiblemente a continuación mediante procesamiento por destilación de las soluciones o mezclas obtenidas en las etapas de condensación o de desactivación.

Ejemplos:

45 Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

Mediante mezcla en una boquilla se hacen reaccionar en un reactor tubular con simetría rotacional una mezcla constituida por 2,4- y 2,6-toluidiendiamina en forma de gas y fosgeno, que se calentaron respectivamente por separado a más de 300 °C, adiabáticamente con un tiempo de residencia de menos de 10 segundos (y más de 0,05 segundos). Se conduce la

50 mezcla de gases por una etapa de condensación y se enfría aquí a una temperatura de aproximadamente 165 °C. El condensado obtenido se alimenta a una secuencia de destilación y resulta TDI puro. La mezcla de gases no condensada se lava en un lavado subsiguiente con ODB y se separa por absorción el producto secundario HCl del fosgeno en exceso. Se usa el líquido de lavado en la etapa de condensación.

La diferencia de presión entre la presión en la conducción de TDA y en la cabeza de la etapa de lavado es de 2,1 kPa (21 mbar) para conseguir una corriente de gas rica de las conducciones.

La mezcla usada compuesta de 2,4- y 2,6-toluilendiamina contiene el 0,01 % en moles de aminas alifáticas que no contienen grupos ceto, en el total por mol de grupos de amino primarios.

Después de 300 horas de tiempo de ensayo la presión diferencia es de 2,8 kPa (28 mbar) y por tanto es invariable en el marco de la exactitud de medida de instrumentos de medida a gran escala. Una inspección no muestra deposiciones de sólidos.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención):

Mediante mezcla en una boquilla se hacen reaccionar en un reactor tubular con simetría rotacional una mezcla constituida por 2,4- y 2,6-toluilendiamina en forma de gas y fosgeno, que se calentaron respectivamente por separado a más de 300 °C, adiabáticamente con un tiempo de residencia de menos de 10 segundos (y más de 0,05 segundos). Se conduce la mezcla de gases por una etapa de condensación y se enfría aquí a una temperatura de aproximadamente 165 °C. El condensado obtenido se alimenta a una secuencia de destilación y resulta TDI puro. La mezcla de gases no condensada se lava en un lavado subsiguiente con ODB y se separa por absorción el producto secundario HCl del fosgeno en exceso. Se usa el líquido de lavado en la etapa de condensación.

La diferencia de presión entre la presión en la conducción de TDA y la salida de la etapa de condensación fue al comienzo del ensayo de 5,0 kPa (50 mbar) para conseguir una corriente de gas rica de las conducciones.

La mezcla usada compuesta de 2,4- y 2,6-toluilendiamina contiene el 0,07 % en moles de aminas alifáticas que no contienen grupos ceto, en el total por mol de grupos de amino primarios.

Después de 30 horas de tiempo de ensayo la presión aumenta en la conducción de TDA en forma de gas claramente y la presión diferencial entre la conducción de TDA y la salida de la etapa de condensación fue de 317,7 kPa (3177 mbar). La reacción se debe interrumpir en consecuencia. Una inspección muestra fuertes deposiciones de sólidos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos primarios mediante reacción de las diaminas aromáticas primarias correspondientes con fosgeno en la fase gaseosa, en un tiempo de residencia medio de 0,05 a 15 segundos, caracterizado porque
- 5 las diaminas aromáticas primarias usadas contienen menos de 0,05 % en moles de aminas alifáticas que no contienen grupos ceto, en total por mol de grupos amino primarios.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diamina aromática primaria se usa toluilendiamina.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que las diaminas aromáticas primarias se evaporan antes de la reacción y dado el caso se diluyen con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte a temperaturas de 200 a 600 °C, sin que las diaminas aromáticas evaporadas contengan esencialmente gotas de diaminas aromáticas no evaporadas.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque
 - a) se calientan las diaminas aromáticas en forma de vapor, dado el caso diluidas con un gas inerte o con los vapores de un disolvente inerte, y fosgeno por separado a temperaturas de 200 a 600 °C y se mezclan de forma continua, obteniéndose una mezcla de reacción,
 - 15 b) la mezcla de reacción generada en la etapa a) se conduce de forma continua, evitando la remezcla, por una cámara de reacción y se hace reaccionar ahí en un tiempo de residencia medio de 0,05 a 15 segundos, obteniéndose una mezcla de gases,
 - c) la mezcla de gases que sale de la cámara de reacción se enfría para la condensación de los diisocianatos aromáticos formados, manteniéndose la temperatura por encima de la temperatura de degradación de los cloruros de ácido carbamídico correspondientes a las diaminas aromáticas reaccionadas, y
 - 20 d) se separa diisocianato aromático no condensado de la mezcla de gases mediante lavado con un líquido de lavado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción de la etapa b) se lleva a cabo adiabáticamente.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque en la etapa b) la mezcla de reacción generada en la etapa a) se conduce por una cámara de reacción, que presenta una geometría simétrica rotacional con una sección transversal de flujo transversal que es constante o aumenta en la dirección del flujo de la mezcla de reacción.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque en la etapa b) la mezcla de reacción generada en la etapa a) se conduce por una cámara de reacción, que presenta una geometría simétrica rotacional con una sección transversal de flujo transversal que es constante y/o aumenta en la dirección del flujo de la mezcla de reacción.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque la mezcla de gases que sale de la cámara de reacción contiene al menos un diisocianato aromático, fosgeno y cloruro de hidrógeno y se enfría en la etapa c) mediante pulverización de al menos una corriente de líquido en la mezcla de gases.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque para el enfriamiento de la mezcla de gases que sale de la cámara de reacción en la etapa c) se usa al menos parcialmente el líquido de lavado que se obtiene en la etapa d) habiéndose usado antes para el lavado del gas.