

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 248**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2007 E 07821518 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2084128**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isocianatos**

30 Prioridad:

26.10.2006 EP 06123015

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.07.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BÖHLING, RALF;
KÜBER, SVEN;
MAIXNER, STEFAN;
STROEFER, ECKHARD;
HENKELMANN, JOCHEM;
KRUG, GEORG y
BOLZ, WERNER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 476 248 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de isocianatos

5 La invención se refiere a un procedimiento, preferentemente continuo para la preparación de isocianatos, preferentemente diisocianatos y/o poliisocianatos, por fosgenación de aminas, preferentemente diaminas y/o poliaminas, preferentemente en fase líquida, en el cual el fosgeno y la amina se ponen en contacto en al menos 2, preferentemente, de manera preferente al menos 100, de manera especialmente preferida entre 100 y 100.000, con particular preferencia entre 100 y 20.000, cámaras de mezcla conectadas en paralelo, utilizándose como cámaras de mezcla cámaras de mezcla microestructuradas.

10 La síntesis de isocianatos, que son productos básicos importantes para la producción de poliuretanos, se lleva a cabo industrialmente por fosgenación de la amina correspondiente. Los rendimientos son en este caso superiores al 90%, respecto a la amina que se utilice. Esta reacción es conocida de forma general y ha sido descrita muchas veces.

15 La fosgenación en fase líquida, que se utiliza en particular para la preparación de MDI, está descrita en los documentos DE-A 1768439, DE-A 19804915 y EP-A 1073628. Los métodos para solucionar los problemas de sólidos que ocurren en la fosgenación en fase líquida, debido a la formación de clorhidratos de amina, ureas, cloruros de carbamilo, están descritos en los documentos EP-A792263, WO01/91898 y WO 03/99770.

20 La fosgenación en fase gaseosa como alternativa a la fosgenación en fase líquida ha sido descrita, por ejemplo, para la preparación de HDI y TDI, en los documentos EP-A 570799, EP-A 699657 y EP-A 593334. Un problema en la reacción en fase gaseosa son las elevadas temperaturas necesarias, lo cual conduce a productos secundarios no deseados y sólo puede mantenerse constante con dificultad, especialmente en el caso de reacciones exotérmicas y con las considerables conversiones de las plantas industriales. Además, la fosgenación en fase gaseosa no puede ser usada para la preparación de MDI a partir de MDA bruto que además contiene homólogos superiores.

25 El documento DE-A 100 26 142 describe un procedimiento y un aparato para la preparación continua de monoisocianatos o poliisocianatos orgánicos en una cámara de mezcla, en la cual las corrientes de materiales de partida se enfrentan conforme al principio de contracorriente.

30 Ehrfeld et al. (Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H. "Microreactores - Nueva Tecnología para la Química Moderna" ("Microreactors – New Technology for Modern Chemistry, Wiley-VCH, 2000) describen la estructura y modo de operación de microrreactores y su uso en la síntesis química.

Los inconvenientes de los procedimientos conocidos, los cuales se basan todos en procedimientos de una sola corriente, dado el caso de múltiples etapas, son los problemas de sólidos que aparecen como resultado de los productos secundarios.

35 De esta forma, ha sido un objetivo de la presente invención desarrollar un procedimiento para la preparación de isocianatos, en particular MDI, en el cual especialmente sean evitados lo más posible los productos sólidos. Aunque estos problemas pueden ser solucionados en cierta medida aumentando el exceso de fosgeno, otro objetivo es llevar al mínimo la retención de fosgeno en la planta, es decir, la cantidad de fosgeno presente en la planta. Además, el isocianato que pueda obtenerse debería tener un perfil de propiedades muy bueno.

40 Estos objetivos han podido ser logrados mediante un procedimiento para preparar isocianatos, preferentemente, diisocianatos y/o poliisocianatos, más preferentemente MDI y TDI, por fosgenación de aminas, preferentemente diaminas y/o poliaminas, más preferentemente MDA y TDA, en el cual el fosgeno y la amina se ponen en contacto en al menos 2, preferentemente al menos 10, de modo especialmente preferido al menos 100, con especial preferencia entre 100 y 100.000, en particular entre 100 y 20.000, cámaras de mezcla físicamente separadas, conectadas en paralelo, utilizándose como cámaras de mezcla microcámaras microestructuradas.

45 El procedimiento de la invención se caracteriza porque el mezclado de los materiales de partida se efectúa en una pluralidad de cámaras físicamente separadas conectadas en paralelo y preferentemente las corrientes de materia se reúnen de nuevo en un punto posterior, preferentemente para tratamiento posterior. Esta disposición que tiene, preferentemente un número grande de corrientes paralelas y a simple vista parece complicado, tiene la ventaja de que incluso a temperaturas de reacción relativamente altas, pueden ser muy bien controladas y establecidas como resultado de la gran superficie del reactor. Debido a las temperaturas altas que pueden ser usadas de este modo industrialmente, los productos secundarios no deseados, como clorhidratos de amina, ureas, cloruros de carbamilo, pueden ser suprimidos o evitados. Además, las altas temperaturas que son posibles, permiten tiempos de permanencia más cortos, y de este modo, una reducción en el volumen del reactor, con una menor retención de fosgeno correspondiente.

50

La mayor temperatura de reacción que es posible, según la invención, en comparación con la fosgenación conocida en fase líquida, permite evitar los inconvenientes conocidos de la fosgenación en fase líquida, a saber, en particular, la formación de sólidos y los tiempos prolongados después de la reacción.

5 El procedimiento de la invención así también se caracteriza por una reducción en el tiempo de permanencia en la zona de reacción. Un tiempo de permanencia menor conduce a mejor calidad de los productos y, debido al tamaño del aparato, permite una menor retención de fosgeno y disolvente, en comparación con la técnica anterior.

10 En el procedimiento de la invención las cámaras de mezcla son principalmente los puntos en los cuales la amina se pone en contacto con el fosgeno. Sin embargo, las cámaras de mezcla, preferentemente, no son sólo dispositivos mezcladores puros, sino son parte del espacio de reacción o representan el espacio de reacción en el cual tiene lugar principalmente la fosgenación. A este respecto la expresión "espacio de reacción" se refiere preferentemente al espacio en el cual la mezcla de reacción tiene la temperatura de reacción preferida. Las corrientes de materia paralelas de las diferentes cámaras de mezcla pueden ser reunidas para formar una sola corriente dentro del espacio de reacción. Como alternativa también es posible enfriar la mezcla de reacción antes de que las corrientes se reúnan y reunir y procesar las corrientes sólo posteriormente.

15 De acuerdo con la invención, el fosgeno y la amina se ponen así en contacto en una pluralidad de cámaras de mezcla. El fosgeno y la amina se alimentan preferentemente a través de entradas separadas hacia cada una de las cámaras de mezcla. Esto significa que cada una de las cámaras de mezcla tiene al menos una entrada para el fosgeno y al menos una entrada para la amina. Así las entradas individuales para cada cámara de mezcla pueden ser abastecidas mediante una sola línea de alimentación para fosgeno o amina. Esto significa que una línea de suministro para fosgeno
20 y una para la amina se dividen en líneas de alimentación individuales para las cámaras de mezcla individuales cuyas corrientes se combinan otra vez en un punto posterior, y se tratan juntas. Así pues, una corriente de fosgeno y una corriente de amina pueden ser cada una, preferentemente, dividida en una pluralidad de corrientes individuales y las corrientes individuales pueden ser alimentadas a las cámaras de mezcla, teniendo cada una de las cámaras de mezcla al menos una entrada de fosgeno y una entrada de amina.

25 El volumen de las cámaras de mezcla individuales está entre $0,01 \text{ cm}^3$ y 1 l , preferentemente entre $0,01$ y 10 cm^3 , de modo particularmente preferido entre $0,01$ y 1 cm^3 . De este modo, se entiende por "volumen de la cámara de mezcla", el volumen que tienen la cámara de mezcla individual entre el lugar de encuentro de la amina con el fosgeno y el lugar en el que esta corriente de producto se conecta con una corriente de otra cámara de mezcla conectada en paralelo. De este modo, está incluido el volumen del espacio en el cual la amina se junta con el fosgeno.

30 La disposición en paralelo de varias cámaras de mezcla, como se indicó al principio, tiene la ventaja de que, en comparación con una instalación de la misma capacidad con una única corriente de producto, las corrientes más paralelas, individuales son más pequeñas y con ello se pueden controlar mejor térmicamente. Se usan como cámaras de mezcla, cámaras de mezcla microestructuradas. Las cámaras de mezcla microestructuradas son en general conocidas y han sido descritas muchas veces. Se puede encontrar una presentación general sobre cámaras de mezcla
35 microestructuradas en *Chemica Micro Process Engineering*, V. Hessel et al., 2004, 200-214.

Estas cámaras de mezcla microestructuradas ofrecen en grado particular la ventaja de que el control de temperatura se puede lograr en un grado satisfactorio y confiable, debido a la gran superficie de la cámara de mezcla o del espacio de reacción con respecto al volumen.

40 Preferentemente, se usan como cámaras de mezcla, mezcladores de difusión laminar, mezcladores de multilaminación, micromezcladores con paredes estructuradas, mezcladores "split-recombine" (separación-recombinación) mezcladores de chorro libre y/o toberas, siendo especialmente preferentes los mezcladores en T o en Y.

45 En los mezcladores de difusión laminar, el mezclado de corrientes parciales del fluido, que han sido divididas en una microestructura en múltiples lamelas de flujo microscópicamente pequeñas con un espesor de 10 hasta $2.000 \mu\text{m}$, o también de 20 a $1.000 \mu\text{m}$ o también de 40 a $500 \mu\text{m}$, tiene lugar exclusivamente por difusión molecular perpendicular a la dirección de la corriente principal. Un diseño aproximado del mezclador se puede obtener del número de Fourier τ/τ_D . Si el tiempo de permanencia τ es al menos del orden de magnitud del tiempo de difusión τ_D para el mezclado transversal, es decir, el número de Fourier tiene un valor de al menos 1 , se logra un mezclado molecular casi completo en la salida del mezclador.

50 Los mezcladores de difusión laminar pueden estar configurados como mezcladores en T o Y sencillos, o como los llamados mezcladores de multilaminación. En los mezcladores en T o Y las dos corrientes parciales que se van a mezclar se alimentan a través de una disposición en forma de T o Y en un solo canal. A este respecto, el ancho del canal δ_k es crucial para el desplazamiento de la difusión transversal S_{Diff} . Para anchuras de canal típicas entre $100 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$ se obtienen tiempos de mezclado muy cortos, de menos de 100 ms , para gases, mientras que los tiempos de mezclado para el caso de los líquidos están en el intervalo de minutos. En caso de mezclado de líquidos o fluidos
55 supercríticos, como es el caso del presente procedimiento, es ventajoso que el proceso de mezclado sea

adicionalmente apoyado, por ejemplo, por medio de mezclado transversal inducido por el flujo.

En los mezcladores de multilaminación las corrientes parciales que se van a mezclar se dividen geoméricamente en una pluralidad de hebras de flujo en un distribuidor, y luego se alimentan alternativamente en lamelas de la sección de mezcla a la salida del distribuidor. En el caso de líquidos, se obtienen tiempos de mezclado en el intervalo de segundos utilizando mezcladores de multilaminación tradicionales. Puesto de esto no es suficiente para algunas aplicaciones (por ejemplo, para reacciones rápidas), se ha desarrollado adicionalmente el principio fundamental subyacente, de que las lamelas de flujo se enfoquen de nuevo geométrica o hidrodinamicamente. En el caso de enfoque geométrico, esto se logra mediante una constricción en la sección de mezclado, y en el caso de enfoque hidrodinámico se logra por medio de dos corrientes laterales que fluyen perpendicularmente a la corriente principal y de este modo se pueden continuar comprimiendo lamelas. Mediante los enfoques descritos se pueden materializar las dimensiones laterales de las lamelas de flujo de pocos micrómetros, de modo que incluso los líquidos puedan mezclarse en un periodo de unos 10 ms.

En el caso de micromezcladores con paredes estructuradas, las estructuras secundarias por ejemplo, hendiduras o aletas, se disponen en las paredes de los canales formando un ángulo particular con la dirección del flujo principal, preferentemente 45° o 90° .

Los mezcladores "split-recombine" se caracterizan porque tienen etapas recurrentes de separación y combinación de corrientes. En cada una de esas etapas el número de lamelas se duplica sucesivamente y de ese modo el espesor de las lamelas y el desplazamiento de la difusión se convierten en la mitad.

En el caso de las toberas, el mezclado de los materiales de partida tiene lugar en una zona de mezclado sin elementos internos móviles, utilizando la turbulencia que está presente, o que se forma. Para evitar productos secundarios el mezclado debe ocurrir en un tiempo de menos de 1 s, preferentemente menos de 0,1 s. Las dos corrientes de alimentación de materiales de partida, fosgeno y amina, la última diluida, dado el caso, con un disolvente inerte, se alimentan por separado a la zona de mezclado. Las corrientes de alimentación pueden entrar en cada caso, en la zona de mezclado a través de una o más secciones transversales de entrada con formas discrecionales. Son preferentes secciones transversales de forma circular, elíptica, anular y rectangular. La dirección de flujo principal en la zona de mezclado puede formar cualquier ángulo en el intervalo de 0° a 180° (disposición en contracorriente) con las direcciones de flujo principal de las corrientes de alimentación de materiales de partida introducidas en la sección transversal de entrada. Las corrientes de alimentación entrantes de los materiales de partida pueden acelerarse antes de entrar en la zona de mezclado. La zona de mezclado puede ser un espacio que tenga cualquier forma geométrica. Ésta es preferentemente un volumen rotacionalmente simétrico o simétrico especular que está limitado por paredes sólidas con la excepción de las secciones transversales entrantes y salientes. En una forma de realización (tobera axial), se realiza la alimentación de la corriente de amina a través de una sección transversal circular, mientras que el fosgeno se alimenta a través de un anillo. La disposición de las secciones transversales de entrada es, a este respecto, coaxial con el eje de la zona de mezclado cilíndrica. La normal a la sección transversal de entrada de la amina forma un ángulo de 0° con el eje del cilindro. La normal a la sección transversal de entrada de la corriente de fosgeno forma un ángulo de 0° a 90° con el eje del cilindro. En otra forma de realización alternativa (tobera anular), se realiza la alimentación de la corriente de amina, en caso apropiado, diluida con un disolvente inerte, a través de un hueco anular. Éste está dispuesta de forma coaxial con la zona de mezclado también anular o circular. La corriente de fosgeno se alimenta a través de dos ranuras anulares que, del mismo modo, están dispuestos de forma coaxial con el eje de la zona de mezclado, incluyendo estas dos ranuras anulares la ranura anular para la introducción de la amina. En otra realización alternativa, la corriente de la amina se alimenta de forma central y coaxial a una zona de mezclado rotacionalmente simétrica. La corriente de fosgeno se alimenta a través de una o más secciones transversales, que se distribuyen alrededor de la circunferencia externa de la zona de mezclado y cuyas normales forman un ángulo de 60° a 90° con el eje de la zona de mezclado.

Las cámaras de mezcla pueden estar fabricadas de materiales que son generalmente conocidos para este propósito resistentes a la corrosión por la mezcla de reacción, por ejemplo, Hasteloy (HC4, HB2), titanio, tántalo, vidrio, cerámica. De modo particularmente preferente las cámaras de mezcla pueden basarse en Hasteloy y/o vidrio.

La zona de mezclado colinda con un espacio de reacción en el que tiene lugar la reacción de los componentes mezclados. El espacio de reacción puede tener cualquier configuración geométrica. Son preferentes los volúmenes rotacionalmente simétricos y simétricos especulares. La sección transversal del espacio de reacción (perpendicular a la dirección del flujo principal) puede permanecer longitudinalmente constante, o puede ampliarse o estrecharse longitudinalmente.

Cómo se indica al principio, la expresión "cámara de mezcla" comprende las corrientes de materia paralelas entre la puesta en contacto de la amina y el fosgeno hasta la reunión con una de las cámaras de mezcla paralelas. Preferentemente, después del mezclado del fosgeno con la amina en las cámaras de mezcla, se juntan las corrientes de las cámaras de mezcla individuales y se procesan juntas.

La reacción de la amina con el fosgeno se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura superior a 180°C ,

preferentemente en el intervalo entre 220 °C y 300 °C, de modo particularmente preferido entre 230 °C y 270 °C. De este modo la temperatura de reacción se elige, preferentemente, cercana o superior a la temperatura a la que comienza la disociación de los clorhidratos de las aminas utilizadas. Esta temperatura de reacción preferente también define la expresión "espacio de reacción" en el presente documento como el espacio en el que la mezcla de reacción
5 tiene esa temperatura. El atemperado de la mezcla de reacción puede efectuarse, por ejemplo, introduciendo o eliminando calor por medio de estructuras, por ejemplo, canales que están cerca de, (por ejemplo dispuestos enfrente) la zona de reacción y a través de los que se hace pasar un medio de transferencia de calor. El calor se elimina de forma particularmente preferente por conducción térmica a través del material del aparato de reacción; así se puede, por ejemplo, transferir el calor por conducción térmica desde el espacio de reacción hasta la región de entrada de los
10 materiales de partida, y suministrarlo a éstos. Los materiales de partida tienen preferentemente la temperatura de entrada apropiada. En el caso de reacciones altamente exotérmicas, la eliminación de calor puede ser apoyada con medidas conocidas en general.

La amina se introduce, preferentemente, en las cámaras de mezcla a una temperatura superior a 180 °C, preferentemente superior a 230°C, de modo particularmente preferido entre 230°C y 300°C, particularmente entre 230
15 °C y 270 °C. De modo particularmente preferente, la amina puede introducirse en las cámaras de mezcla mezclada con un disolvente orgánico inerte, que es generalmente conocido para este propósito, preferentemente benceno, tolueno, xileno, diclorobenceno, monoclorobenceno, preferentemente en una proporción en peso entre el 5 y el 90 % en peso, respecto al peso total de la amina y el disolvente.

La amina y el fosgeno, preferentemente, se alimentan a las cámaras de mezcla en una relación molar de amina a fosgeno en el intervalo entre 1:2 y 1:20, de modo particularmente preferente entre 1:4 y 1:13, es decir, la reacción se
20 lleva a cabo con un exceso apropiado de fosgeno sobre la amina.

El fosgeno puede introducirse, preferentemente, en las cámaras a una temperatura superior a 180 °C, de modo particularmente preferido en el intervalo entre 220 °C y 300 °C, en particular entre 240 °C y 270 °C.

Mediante la combinación de una alta temperatura con una elevada concentración de fosgeno en la mezcla de reacción, la duración de la preparación del isocianato se acorta en gran medida y la formación de productos secundarios (por
25 ejemplo, clorhidratos de amina y ureas sustituidas) se suprime y se reducen los rendimientos de los productos secundarios. Esto hace posible preparar diferentes monoisocianatos, diisocianatos y poliisocianatos a partir de aminas y fosgeno con un alto rendimiento en un solo grado de temperatura y en un solo paso a través del reactor.

La reacción de la amina con el fosgeno se lleva a cabo preferentemente a una presión en el intervalo entre 2000 y 10000 kPa, preferentemente entre 3000 kPa y 6000 kPa. La presión se selecciona así dependiendo de las propiedades del disolvente que se use y, preferentemente, es igual o mayor que la presión necesaria para mantener todos los
30 constituyentes de la mezcla de reacción en fase líquida.

En una realización preferente, el tiempo de permanencia de los materiales de partida en la zona de reacción caliente generalmente no excede de 5 a 60 segundos, siendo, a este respecto, la duración dependiente de la naturaleza de la amina. De modo especialmente preferente, el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción a una temperatura superior a 180 °C, preferentemente entre 220 °C y 300 °C, más preferentemente entre 230 °C y 270 °C, es inferior a 60
35 s, preferentemente entre 0,1 y 30 s, de modo particularmente preferente entre 0,1 s y 2 s. El tiempo de permanencia puede determinarse como se indica en el documento DE-A 1768439.

Después de la reacción, la mezcla de reacción, preferentemente, se enfría con rapidez, por ejemplo, por despresurización de la corriente de reacción, para evitar la formación de productos secundarios y productos de reacción posteriores. En una realización posible este enfriamiento puede efectuarse por la eliminación rápida de los componentes reactivos, por ejemplo, HCl. Como resultado de la disminución de la presión los componentes de punto de ebullición bajo se evaporan primero y se enfría la mezcla como resultado del calor de vaporización y la mezcla se
40 continúa enfriando por la expansión del volumen del gas. En otras realizaciones, el enfriamiento puede efectuarse por el mezclado en corrientes más frías ("inactivación") o por la retirada de calor a través de las paredes limitrofes. También es posible una combinación de las realizaciones mencionadas. Así pues, preferentemente, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura entre 180 °C y 40 °C, de modo particularmente preferente, la mezcla de reacción se enfría después de un tiempo de permanencia de menos de 60 s, preferentemente entre 0,01 y 30 s, de modo especialmente preferente entre 0,1 s y 2 s, a una temperatura superior a 180 °C, preferentemente entre 220 °C y 300 °C,
45 preferentemente entre 220 °C y 300 °C, en particular entre 230 °C y 270 °C, hasta una temperatura de entre 180 °C y 40 °C. De modo particularmente preferente la mezcla de reacción se enfría después de un tiempo de permanencia inferior a 60 s, preferentemente entre 0,05 s y 30 s, de modo especialmente preferente entre 0,1 s y 2 s, a una temperatura superior a 180 °C, preferentemente entre 220 °C y 300 °C, en particular entre 230 °C y 270 °C en al menos 50 °C en menos de 1 s, despresurizándose la mezcla de reacción en al menos 2000 kPa.

Debido a las cámaras de mezcla y espacios de reacción separados, el procedimiento de la invención ofrece la ventaja sobre los procedimientos conocidos de que la temperatura de reacción puede ser muy bien controlada. Esto hace
55

5 posible regular la reacción de forma segura incluso a temperaturas de reacción muy altas y evitar el sobrecalentamiento, y de este modo, la descompresión y formación de productos secundarios no deseados. La temperatura de la mezcla de reacción, preferentemente, durante el tiempo de permanencia inferior a 60 s, preferentemente entre 0,05 s y 30 s, de modo especialmente preferente entre 0,1 s y 2 s, preferentemente a una temperatura superior a 180 °C, preferentemente entre 220 °C y 300 °C, de modo particularmente preferente entre 230 °C y 270 °C, varía en menos de 20 °C, esto es, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en el espacio de reacción en gran medida constante.

10 Para preparar los isocianatos es posible usar aminas generalmente conocidas y habituales para este fin. Las aminas pueden usarse individualmente o en mezclas con otras aminas en las calidades y los grados de pureza habituales. Las aminas posibles son en particular las aminas primarias conocidas, diaminas o poliaminas. Se usan como aminas preferentemente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA), 2,4- y/o 2,6-toluendiamina (TDA), 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforonadiamina, IPDA) y/o hexametildiamina (HDA), de modo particularmente preferente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) y/o 2,4- y/o 2,6-toluendiamina (TDA).

15 Como se indicó al principio, la fosgenación preferentemente tiene lugar en fase líquida, es decir, la amina estará preferentemente en fase líquida durante la fosgenación.

20 El isocianato preparado por la fosgenación puede purificarse por métodos tradicionales, por ejemplo, destilación. El fosgeno, y en caso apropiado, el disolvente, en un primer paso de purificación, pueden eliminarse en gran medida, de modo preferente, eliminarse completamente de la mezcla de reacción de la fosgenación. Este paso de purificación puede llevarse a cabo, preferentemente, por medio de un proceso de destilación por arrastre. En tal proceso de destilación por arrastre el isocianato puede introducirse en un aparato que tenga un área superficial interna grande y distribuirse sobre esa área superficial para que los componentes volátiles puedan ser desprendidos. El aparato puede ser, por ejemplo, un evaporador de película descendente o evaporador de película delgada o una columna empacada de diseño apropiado. Los gases inertes pueden alimentarse como medio de arrastre y/o puede aplicarse presión reducida al aparato. Las temperaturas durante este proceso de destilación por arrastre están preferentemente por debajo de 200 °C, preferentemente entre 50 °C y 190 °C. Preferentemente, el isocianato deseado puede destilarse en las condiciones conocidas, preferentemente a presiones de 2 a 50 hPa y temperaturas de 150 °C a 250 °C.

30 La purificación del isocianato se realiza de manera preferente separando fosgeno, HCl y en caso apropiado, disolvente, del isocianato a una temperatura < 150 °C, preferentemente de 50 a 149 °C, por ejemplo, en un proceso de destilación por arrastre como se ha descrito antes, en caso apropiado, a vacío o con introducción de gas inerte, y, preferentemente, después de la eliminación completa del fosgeno a una temperatura ≤ 190 °C, preferentemente de 150 a 190 °C, separando el disolvente del isocianato, por ejemplo, en un proceso de destilación por arrastre como se ha descrito antes, pudiendo llevar a cabo los pasos de purificación utilizando los aparatos antes descritos, y posteriormente separando el isocianato por destilación a presiones desde 2 hasta 50 hPa, y temperaturas desde 150 hasta 250 °C, preferentemente desde 180 hasta 230 °C.

35 Estos procesos de purificación ofrecen la ventaja de que los compuestos que contienen cloro que conducen a propiedades adversas en el isocianato deseado, se eliminan del isocianato.

40 El fosgeno en exceso sin reaccionar, y el disolvente, preferentemente se recirculan al circuito de los materiales, después de la separación de los productos de la reacción.

40 **Ejemplos**

Preparación de MDI

45 180 ml/h de una disolución de MDA al 22,8 % de concentración en MCB y 195 ml/h de fosgeno líquido se hicieron pasar a través de un micromezclador "Split and recombine" a una temperatura de 245 °C y a 5500 kPa en una relación molar MDA/fosgeno de 1/12. Cada uno de los materiales de partida se pasó a través de tubos de longitud 600 mm y 1/16" (1,58 mm) y se precalentó antes del mezclado. Después del mezclado en este reactor de 0,02 ml, la corriente de reacción fue despresurizada de forma continua y se introdujo en un separador. En el separador, el producto fue destilado por arrastre, liberado de fosgeno y HCl por medio de nitrógeno. El producto fue posteriormente destilado a 70 hPa y 50-60 °C para liberarlo del disolvente.

50 Preparación de TDI

55 210 ml/h de una disolución de TDA al 17,2 % de concentración en MCB y 195 ml/h de fosgeno líquido se hicieron pasar a través de un mezclador de difusión laminar en forma de T con un volumen de 0,27 mL a una temperatura de 245 °C y a 5500 kPa en una relación molar TDA/fosgeno de 1/7. Cada uno de los materiales de partida se pasó a través de tubos de longitud 600 mm y 1/16" (1,58 mm) y se precalentó antes del mezclado. Después del mezclado en este reactor de 0,02 ml, la corriente de reacción fue despresurizada de forma continua y se introdujo en un

ES 2 476 248 T3

separador. En el separador, el producto fue destilado por arrastre, liberado de fosgeno y HCl por medio de nitrógeno. El producto fue posteriormente destilado a 70 hPa y 50-60 °C para liberarlo del disolvente.

De acuerdo con la invención gran cantidad de reactores que se presentan en estos ejemplos, puede estar conectada en paralelo, y las corrientes de los diferentes reactores pueden reunirse y tratarse en forma conjunta después del mezclado de la amina con el fosgeno.

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de isocianatos por fosgenación de aminas, caracterizado porque fosgeno y amina se ponen en contacto en al menos 2 cámaras de mezcla conectadas en paralelo, utilizándose como cámaras de mezcla cámaras de mezcla microestructuradas de mezcla.
- 5 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en cada una de las cámaras de mezcla el fosgeno y la amina se alimentan a través de entradas separadas.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como cámaras de mezcla se usan mezcladores de difusión laminar, mezcladores de multilaminación, micromezcladores con paredes estructuradas, mezcladores split-recombine, mezcladores y / o toberas de chorro libre.
- 10 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 3, caracterizado porque las cámaras de mezcla se basan en Hasteloy y / o vidrio.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque una corriente de fosgeno corriente y una corriente de amina son cada una separadas en una pluralidad de corrientes individuales y corrientes individuales alimentadas a las cámaras de mezcla, teniendo cada cámara de mezcla al menos una entrada para fosgeno y al menos una entrada para amina .
- 15 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, después de mezclar el fosgeno con la amina en las cámaras de mezcla, las corrientes de materias de las distintas cámaras de mezcla se reúnen.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la amina con el fosgeno se lleva a cabo a una temperatura superior a 180 °C.
- 20 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina se introduce en las cámaras de mezcla a una temperatura de más de 180 °C.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina se introduce en las cámaras de mezcla en un disolvente orgánico inerte en una proporción en peso entre 5 y 90% en peso, con respecto al peso total de la amina y el disolvente.
- 25 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina y fosgeno se introducen en las cámaras de mezcla en una relación molar de amina a fosgeno entre 1:2 y 1:20.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el fosgeno se introduce en las cámaras de mezcla a una temperatura superior a 180 °C.
- 30 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la amina con el fosgeno se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 2 a 10 MPa.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de residencia de la mezcla de reacción a una temperatura de más de 180 °C es de menos de 60 s.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción mezcla se enfría después de un tiempo de residencia de menos de 60 s a una temperatura de más de 180 °C a una temperatura entre 40 °C y 180 °C.
- 35 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción, después de un tiempo de residencia de menos de 60 s a una temperatura superior a 180 °C, se enfría en al menos 50 °C en menos de 1 s mediante la despresurización de la mezcla de reacción en al menos 2 MPa.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque la temperatura de la mezcla de reacción cambia en menos de 20 °C durante el tiempo de residencia de menos de 60 s.
- 40 17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como amina se utilizan 2,2 '-, 2,4' - y/o 4,4 '-diamino-difenilmetano (MDA), 2,4 - y/o 2,6-toluidiamina (TDA), 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforondiamina, IPDA) y/o hexametildiamina (HDA).
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la amina en la fosgenación está presente en fase líquida.
- 45 19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción, es decir el isocianato, se purifica mediante la eliminación de fosgeno, de HCl y dado el caso, del disolvente a una temperatura de < 150°C, después de la eliminación del fosgeno, a una temperatura de ≤ 190°C, separando el

ES 2 476 248 T3

disolvente del isocianato y a continuación separando el isocianato por destilación a presiones de 2 a 50 hPa y temperaturas de 150 a 250°C.