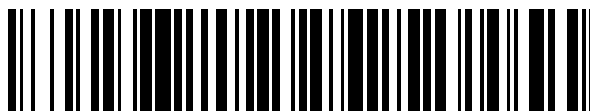


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 214**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 263/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/EP2013/055411**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13139703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13709242 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2828235**

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

30 Prioridad:

19.03.2012 EP 12160168

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

08.03.2018

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

BRUNS, RAINER;

LORENZ, WOLFGANG;

RAUSCH, ANDREAS KARL;

WERSHOFEN, STEFAN y

LODDENKEMPER, TIM

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 658 214 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

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante fosgenación de las aminas correspondientes, en el que la separación de componentes secundarios de bajo punto de ebullición, fosgeno en exceso y del coproducto cloruro de hidrógeno a partir de la corriente de isocianato bruto líquida obtenida después de que haya tenido lugar la fosgenación, tiene lugar en el plazo de como máximo 60 minutos, y en el que la corriente de isocianato bruto líquida, hasta esta separación, no se expone a temperaturas superiores a 250 °C.

Los isocianatos se preparan en grandes cantidades y sirven principalmente como materiales de partida para la preparación de poliuretanos. Su preparación tiene lugar en la mayoría de los casos mediante reacción de las aminas correspondientes con fosgeno, formándose además del isocianato también cloruro de hidrógeno.

Una posibilidad muy extendida de la preparación de isocianatos es la reacción de las aminas correspondientes con fosgeno en la fase líquida. Esta realización de procedimiento denominada también fosgenación en fase líquida (FPP) se caracteriza porque habitualmente la reacción tiene lugar en un disolvente inerte, y porque las condiciones de reacción se seleccionan de modo que, además del disolvente, estén presentes al menos los componentes de reacción amina, isocianato y fosgeno en las condiciones seleccionadas al menos en parte, preferentemente en su mayor parte, en la fase líquida. El cloruro de hidrógeno que se genera durante la reacción como coproducto se encuentra en parte disuelto en la fase líquida y abandona el reactor en parte en forma gaseosa. La fosgenación en fase líquida puede llevarse a cabo a distinto nivel de temperatura y presión. De este modo, es por ejemplo posible llevar a cabo la fosgenación en fase líquida a temperaturas de 0 °C a 240 °C y presiones de 1 bar a 70 bar; en algunos casos se describen temperaturas hasta 300°C y presiones hasta 300 bar.

Una mezcla eficiente de amina y fosgeno es de gran importancia en el procedimiento en fase líquida. Para ello se emplean en el estado de la técnica equipos de mezclado estáticos (preferentemente boquillas) y dinámicos (que contienen piezas que se mueven mecánicamente). Por los documentos EP 0 291 819 A y EP 0 291 820 A y EP 0 830 894 A se conocen mezcladores-reactores que se componen de una carcasa esencialmente con simetría de rotación, presentando la carcasa una cámara de mezcla esencialmente con simetría de rotación con entradas separadas para las al menos dos corrientes de materia prima y una salida. La entrada para al menos una primera corriente de materia, está prevista en el eje de la cámara de mezcla y la entrada para al menos una segunda corriente de materia está diseñada en forma de una pluralidad de boquillas dispuestas con simetría de rotación al eje de la cámara de mezcla. Para un mezclado mejor, los mezcladores-reactores contienen aún al menos una unidad de discos de rotor-discos de estator así como una rueda de rodadura para mejorar el efecto de transporte en el mezclador-reactor en favor de un espectro de tiempo de permanencia más estrecho. Es también posible prescindir de la rueda de rodadura de los mezcladores-reactores descritos anteriormente. De esta manera, en comparación con la enseñanza técnica de los documentos EP 0 291 819 A, EP 0 291 820 A y EP 0 830 894 A, aumenta la presión en la cámara de mezcla. Para el transporte de la corriente de producto previo y/o corriente de producto se usa exclusivamente la presión previa de las corrientes de educto. Un efecto de bombeo ya no se da. Es también posible incorporar un inductor modificado, de tal manera que el efecto de transporte tiene lugar en contra de la dirección de transporte principal de las corrientes de educto o de la corriente de producto previo. Por ello se aumenta así mismo la presión en la cámara de mezcla. El inductor modificado está dispuesto preferentemente en el mismo árbol que los discos de rotor. Ambas medidas provocan, en comparación con la enseñanza técnica de los documentos EP 0 291 819 A, EP 0 291 820 A y EP 0 830 894 A, por consiguiente, un aumento de presión en la cámara de mezcla.

A todas las variantes de procedimiento para la fosgenación en fase líquida es común que tras finalizar la reacción tiene lugar una separación del fosgeno en exceso y del cloruro de hidrógeno formado del isocianato bruto disuelto en el disolvente. Esta separación tiene lugar en general de tal manera que una corriente gaseosa que contiene esencialmente el fosgeno exceso y cloruro de hidrógeno así como una corriente líquida que contiene, entre otros, el disolvente y el isocianato deseado, abandona el reactor en el que tiene lugar la reacción. Además, a todas las variantes de procedimiento de la fosgenación en fase líquida es común que la corriente gaseosa se separa en cloruro de hidrógeno y fosgeno en exceso y este último se alimenta de nuevo en general a la reacción. La purificación de la corriente líquida que contiene el isocianato deseado y el disolvente tiene lugar en general por destilación. La corriente líquida que abandona el reactor contiene, de manera correspondiente a las relaciones de presión y temperatura reinantes, fosgeno aún disuelto y cloruro de hidrógeno. Estos se separan junto con los componentes secundarios de reacción, cuya formación no puede evitarse por completo en el reactor, en la destilación. Mediante la destilación se obtiene el isocianato deseado con alta pureza.

Los documentos DE-A-102 60 027, DE-A-102 60 093, DE-A 103 10 888, DE-A-10 2006 022 448, US-A 2007/0299279 y las fuentes citadas en los mismos, proporcionan una vista de conjunto de distintas variantes de la realización de la reacción así como del tratamiento y la obtención de producto.

Otra posibilidad de la preparación de isocianatos es la reacción de las aminas correspondientes con fosgeno en la fase gaseosa. Esta realización de procedimiento denominada habitualmente fosgenación en fase gaseosa (GPP) se caracteriza porque las condiciones de reacción se seleccionan de modo que al menos los componentes de reacción amina, isocianato y fosgeno, preferentemente sin embargo todos los eductos, productos y productos intermedios de

reacción, son gaseosos en las condiciones seleccionadas.

Por el estado de la técnica se conocen distintos procedimientos para la preparación de di- y/o poliisocianatos mediante reacción de di- y/o poliaminas con fosgeno en la fase gaseosa.

5 El documento GB-A-1 165 831 describe un procedimiento para la preparación de isocianatos en la fase gaseosa, en el que la reacción de la amina en forma de vapor con el fosgeno a temperaturas entre 150 °C y 300 °C se lleva a cabo en un reactor tubular equipado con un agitador mecánico y atemperable a través de una camisa calefactora. El reactor divulgado en el documento GB-A-1 165 831 se asemeja a un evaporador de capa fina, cuyo agitador mezcla los gases que entran en el espacio de reacción así como los gases presentes en el espacio de reacción y al mismo tiempo cubre las paredes del reactor tubular rodeadas con la camisa calefactora, para así impedir una formación de material polimérico en la pared del tubo, dado que una estructura de este tipo dificultaría la transmisión térmica. El documento no divulga cómo se purifica el isocianato bruto obtenido mediante el reactor divulgado para dar el isocianato puro y cómo pueden reducirse las pérdidas de rendimiento.

15 El documento EP-A-0 289 840 describe la preparación de diisocianatos mediante fosgenación en fase gaseosa, divulgando este documento la reacción de las aminas con el fosgeno en un espacio cilíndrico sin partes móviles en un flujo turbulento a temperaturas entre 200 °C y 600 °C así como tiempos de reacción en el orden de magnitud de 10^{-4} segundos. De acuerdo con la enseñanza del documento EP-A-0 289 840, las corrientes de gas en un extremo del reactor tubular se introducen en el mismo mediante una boquilla y una paso anular entre boquilla y tubo de mezcla en el reactor y de esta manera se mezcla. De acuerdo con la enseñanza del documento EP-A-0 289 840, para la viabilidad del procedimiento divulgado en el mismo es esencial que las dimensiones del reactor tubular y las velocidades de flujo en el espacio de reacción se dimensionen de modo que en el espacio de reacción reine un flujo turbulento que se caracteriza por un número de Reynolds de al menos 2500, preferentemente al menos 4700. Según la enseñanza del documento EP-A-0 289 840 esta turbulencia está garantizada en general cuando los componentes de reacción gaseosos atraviesan el espacio de reacción con una velocidad de flujo de más de 90 m/s. La mezcla de gases que abandona el espacio de reacción se conduce mediante un disolvente inerte que se mantiene a una temperatura por encima de la temperatura de descomposición del cloruro de ácido de carbamida correspondiente a la diamina, disolviéndose el diisocianato a este respecto en el disolvente inerte. El documento describe que el diisocianato bruto así obtenido puede tratarse por destilación sin añadir para ello unas instrucciones de manejo. El documento no indica ninguna indicación de manejo de cómo pueden evitarse pérdidas de rendimiento y la formación de productos secundarios en la corriente de isocianato bruto.

20 El documento EP-B-0 593 334 divulga un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos en la fase gaseosa, usándose un reactor tubular. En este se consigue un mezclado de los eductos mediante una constricción de las paredes. La reacción tiene lugar en el intervalo de temperatura de 250 °C a 500 °C. En la salida del reactor, el producto de reacción se transfiere mediante alimentación de disolvente en la fase líquida. El documento describe que el isocianato bruto así obtenido puede tratarse por destilación, sin embargo sin añadir para ello una indicación de manejo. El documento no divulga ningún método de cómo pueden evitarse o reducirse pérdidas de rendimiento durante el tratamiento del isocianato bruto.

25 El documento EP-A-0 570 799 se refiere a un procedimiento para la preparación de diisocianatos aromáticos, caracterizado porque la reacción de la diamina correspondiente con el fosgeno en un reactor tubular se lleva a cabo por encima de la temperatura de ebullición de la diamina dentro de un tiempo de contacto medio de los reactivos de 0,5 a 5 segundos. Como se describe en el documento, tiempos de reacción demasiado largos, como también demasiado cortos, llevan a una formación de sólidos indeseada. Se divulga por lo tanto un procedimiento en el que la desviación media del tiempo de contacto medio asciende a menos del 6 %. También en este procedimiento divulgado, mediante el uso de disolvente en la salida del reactor, se obtiene una fase líquida que contiene, entre otros, isocianato bruto y una fase gaseosa que contenía fosgeno y cloruro de hidrógeno. El documento no proporciona una indicación de manejo para la purificación del isocianato bruto.

30 El cumplimiento de la distribución de tiempo de contacto divulgada se consigue, por un lado, porque la reacción se lleva a cabo en un flujo tubular, que se caracteriza o bien por un número de Reynolds de por encima de 4.000 o un número de Bodenstein de por encima de 100. Según la enseñanza del documento EP-A-0 570 799, se consigue de este modo un flujo de pistón aproximado al 90 %; así mismo, todas las partes en volumen del flujo presentan en gran parte los mismos tiempos de flujo, de modo que mediante los tiempos de permanencia aproximadamente iguales en todas las partes en volumen, tiene lugar una ampliación lo más pequeña posible de la distribución del tiempo de contacto entre los componentes de reacción.

35 Según la enseñanza del documento EP-A-0 570 799, se determina, por otro lado, la desviación del tiempo de contacto medio en la realización práctica del procedimiento, sin embargo también esencialmente, mediante el tiempo necesario para el mezclado de los componentes de reacción. El documento EP-A-0 570 799 explica que siempre que los componentes de reacción no se mezclen de forma homogénea, en el espacio de reacción están aún presentes volúmenes de gas que aún no pueden entrar en contacto con los componentes de reacción y por lo tanto, en función del mezclado con tiempos de flujo simultáneos de las partes en volumen, pueden obtenerse diferentes tiempos de contacto de los componentes de reacción. Según la enseñanza del documento EP-A-0 570 799, por lo tanto, el mezclado de los componentes de reacción tendrá lugar en el plazo de un tiempo de 0,1 s a 0,3 s hasta un

grado de segregación de 10^{-3} , sirviendo el grado de segregación como medida del estado incompleto del mezclado (véase, por ejemplo Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), página 1051 y siguientes; Appl.Sci.Res. (the Hague) A3 (1953), página 279). El documento EP-A-0 570 799 divulga que para la generación de tiempos de mezcla correspondientemente cortos, pueden emplearse en principio métodos conocidos a base de unidades de mezclado con órganos de mezclado móviles o estáticos, preferentemente órganos de mezclado estáticos, proporcionando según la enseñanza del documento EP-A-0 570 799 en particular la aplicación del principio de mezclador de chorro, tiempos de mezclado suficientemente cortos.

Por lo tanto, también durante la fosgenación en fase gaseosa, después de finalizar la reacción, se obtiene una corriente líquida que contiene, entre otros, además del disolvente empleado para licuar la corriente de gas de producto y dado el caso para interrumpir la reacción, el diisocianato bruto así como una corriente gaseosa que contiene esencialmente fosgeno en exceso así como cloruro de hidrógeno. La corriente gaseosa se separa en general en cloruro de hidrógeno y fosgeno y el fosgeno se emplea al menos en parte de nuevo en la reacción. La corriente líquida que abandona el reactor, que contiene entre otros el isocianato deseado, se purifica en general por destilación, para obtener isocianato puro.

La diferencia de procedimiento fundamental entre la fosgenación en fase líquida y la fosgenación en fase gaseosa se basa por lo tanto en las condiciones de reacción en el reactor. Es común a ambas variantes de procedimiento para la preparación de isocianatos, que después de finalizar la reacción se obtiene en primer lugar un producto bruto, que comprende el isocianato deseado, disolvente inerte, componentes secundarios, cloruro de hidrógeno y fosgeno sin reaccionar, que se separa en una corriente de producto gaseosa y una corriente de producto líquida, conteniendo la corriente de producto líquida, entre otros, el disolvente y el isocianato bruto y tratándose esta corriente líquida en general por destilación.

A pesar de las claras mejoras de las reacciones tanto de la fosgenación en fase líquida como la fosgenación en fase gaseosa, tanto mediante técnicas de mezclado mejoradas y realizaciones de reacción mejoradas, no puede evitarse por completo la formación de componentes secundarios de reacción alto y bajo punto de ebullición en la reacción. En el contexto de la presente invención, todas las sustancias o mezclas de sustancias de ebullición azeotrópica, cuyos puntos de ebullición, en las condiciones reinantes en el contexto respectivo de presión y temperatura, se encuentran *por debajo del* del isocianato deseado, se denominan "de bajo punto de ebullición". Todas las sustancias o mezclas de sustancias de ebullición azeotrópica, cuyos puntos de ebullición en las condiciones reinantes en el contexto respectivo de presión y temperatura se encuentran *por encima del* del isocianato deseado, se denominan "de alto punto de ebullición". Como "de bajo punto de ebullición" sirven en el sentido de la presente invención por lo tanto el producto doble cloruro de hidrógeno y fosgeno sin reaccionar. Los *componentes secundarios* de reacción (es decir, los productos de reacciones secundarias indeseadas) se denominan en el contexto de la presente invención "componentes de bajo punto de ebullición", siempre que cumplan la definición mencionada anteriormente de "de bajo punto de ebullición", y se denominan "componentes de alto punto de ebullición", siempre que cumplan la definición mencionada anteriormente de "de alto punto de ebullición". El disolvente, o bien ya empleado en la reacción o bien solo añadido posteriormente, entra habitualmente en el grupo de las sustancias de bajo punto de ebullición (no sirve sin embargo como "componentes de bajo punto de ebullición" en el sentido mencionado anteriormente, porque no es un componente secundario de reacción). Es concebible sin embargo también que se use un disolvente que puede asignarse al grupo de las sustancias de alto punto de ebullición (no sirve sin embargo como "componente de alto punto de ebullición" en el sentido mencionado anteriormente, porque no es un componente secundario de reacción).

Además de las reacciones secundarias que tienen lugar en el reactor durante ambos procedimientos pueden observarse también las reacciones secundarias que pueden tener lugar en la corriente de producto líquida, que contiene el isocianato bruto, que abandona el reactor. Esta corriente que abandona en cada caso el reactor contiene además del isocianato bruto, disolvente, componentes de bajo y de alto punto de ebullición también cloruro de hidrógeno y fosgeno en exceso. En particular el fosgeno es una molécula altamente reactiva que puede reaccionar adicionalmente hasta la separación de la corriente de producto líquida con otros componentes.

Un problema fundamental es que en el transcurso del tratamiento para la obtención del isocianato puro existen tiempos de permanencia relativamente grandes, mediante lo cual se promueve una formación de componentes de alto punto de ebullición a partir del producto de valor isocianato. Además, pueden llegar al tratamiento componentes secundarios de alto punto de ebullición, ya generados en la reacción, mediante lo cual se promueve una formación de componentes de alto punto de ebullición adicionales a partir del producto de valor isocianato. Estos componentes secundarios tienen la propiedad de reaccionar con los isocianatos y por lo tanto reducir el porcentaje de isocianatos en una mezcla de isocianato / componentes secundarios, tal como se produce en una reacción de fosgenación. Esto lleva a la formación de residuos que están enriquecidos con componentes secundarios de alto punto de ebullición. La escasa manejabilidad y la composición típica de un residuo de este tipo se mencionan por ejemplo en el documento DE-A-102 60 093.

En el documento WO 2004/056759 A1 se describe por ejemplo la separación en dos etapas de isocianatos a partir de una mezcla de isocianato / componentes de alto punto de ebullición (corriente 1). Las corrientes 2 (cola) y 3 (destilado) se dividen en la relación en masa de 20 : 1 a 1 : 1. En otras palabras, se extrae como máximo el 50 % de la corriente 1 a través de la cola. La solución se concentra, se bombea en una secadora amasadora y allí se evapora

adicionalmente.

De acuerdo con el documento WO 2009/027418 A1 pueden reducirse las pérdidas de rendimiento mencionadas, cuando se separan los compuestos de alto punto de ebullición, ya presentes en la mezcla de isocianato bruto, tales como por ejemplo, ureas y sus productos secundarios generados mediante fosgenación o especies formadas mediante reacciones secundarias de isocianato, por ejemplo carbodiimidas, isocianuratos, uretdionas, antes o durante la verdadera secuencia de destilación para la separación del disolvente y los componentes de bajo punto de ebullición con un concepto de aparato adecuado. Además, se descubrió que mediante una evaporación previa adecuada pueden disociarse partes de los componentes de alto punto de ebullición, que contienen el isocianato, en el isocianato, mediante lo cual pueden reducirse las pérdidas de rendimiento a través de la salida de cola de la columna de destilación. Además de este modo se evita que se adicione isocianato monomérico durante el tratamiento a los compuestos de alto punto de ebullición, y de esta manera se reduce el rendimiento. Los productos de cola restantes contienen como constituyentes esenciales, entre otros, en la mayoría de los casos carbodiimidas presentes en forma polimérica y componentes secundarios clorados polinucleares.

A partir de la clasificación anterior de las más diversas solicitudes de patente se hace evidente que las variantes de proceso allí descritas se refieren o bien a aparatos adecuados o bien a realizaciones de proceso en la reacción de fosgenación y la provisión/alimentación de educto o tratan de variantes de la realización de proceso en el tratamiento de la mezcla de reacción inclusive la separación de componentes de bajo punto de ebullición, disolventes y/o componentes de alto punto de ebullición. Todas las medidas descritas servirán para permitir una realización de procedimiento estable o evitar o reducir la formación de los componentes secundarios que reducen el rendimiento.

A pesar de los muchos trabajos ya realizados para la optimización de la reacción de aminas con fosgeno existe una necesidad adicional en cuanto a la reducción de componentes secundarios para la mejora de esta reacción de fosgenación. Se puso menos atención en este contexto hasta el momento sobre la sección de reacción entre la reacción y la separación de sustancias de bajo punto de ebullición y disolventes. Sorprendentemente se descubrió que esta sección de procedimiento tiene una marcada influencia sobre la realización de proceso, en particular en cuanto a la seguridad, calidad del producto y rentabilidad del procedimiento.

La mejora de acuerdo con la invención del procedimiento para la fosgenación de aminas requiere la comprensión de las relaciones en algunas de las reacciones secundarias que transcurren, que se explican en detalle por lo tanto a continuación.

Así, son importantes dos rutas de reacción para la formación de carbodiimidas. Por un lado, puede mencionarse la descomposición térmica de isocianatos, en la que reaccionan entre sí dos grupos isocianato con la escisión de CO₂. Esta reacción puede transcurrir en todas las secciones del proceso, en las que está presente isocianato a temperaturas más altas.

Por otro lado, de acuerdo con H. J. Twitchett (Chemical Society Reviews (1974), 3(2), 209-230), la fosgenación de ureas generadas como componentes secundarios durante la fosgenación, no solo puede llevar a los isocianatos correspondientes sino así mismo a carbodiimidas; además es posible la formación de distintos elementos estructurales que contienen cloro, por ejemplo cloroformamidinas, cloroformamidina-N-cloruros de carbonilo y/o dicloruros de isocianuro, que se generan a lo largo de la ruta de reacción como productos intermedios. Dado que mediante la mejora de la realización de reacción, tanto en la fosgenación en fase líquida como la fosgenación en fase gaseosa, la formación de ureas tiene en general solo una importancia secundaria, esta ruta de la formación de carbodiimida desempeña un pequeño papel. No obstante, no puede descartarse por completo una formación de urea y la formación de carbodiimida en presencia de fosgeno que resulta de ello.

Las cloroformamidinas pueden generarse así mismo mediante adición (reversible) de cloruro de hidrógeno, que se ha añadido por ejemplo en la mezcla de reacción de la fosgenación, a carbodiimidas (véase por ejemplo: A.A.R. Sayigh, J. N. Tilley, H. Ulrich, Journal of Organic Chemistry (1964), 29(11), 3344 - 3347) y por su parte reaccionar adicionalmente por ejemplo térmicamente para dar clorhidratos de guanidina trisustituídos. Esto mismo es válido para cloroformamidina-N-cloruros de carbonilo, que se generan mediante adición (reversible) de fosgeno, que se ha añadido por ejemplo en la mezcla de reacción de la fosgenación, a carbodiimidas (véase por ejemplo: H. J. Twitchett, Chemical Society Reviews (1974), 3(2), 209-230) y pueden escindir-se térmicamente de nuevo en carbodiimidas y fosgeno.

Las reacciones expuestas, en concreto la formación de carbodiimida térmica y formación de carbodiimida mediante fosgenación de urea así como la reacción secundaria de carbodiimidas con cloruro de hidrógeno y / o fosgeno para dar productos secundarios, pueden tener lugar tanto en el reactor pero también en la corriente de producto líquida, que contiene el isocianato bruto, que abandona el reactor, dado que en esta corriente están disueltas siempre ciertas cantidades de cloruro de hidrógeno y fosgeno, de manera correspondiente a las relaciones de presión y temperatura reinantes en la salida del reactor. Las reacciones secundarias con cloruro de hidrógeno y fosgeno son posibles también en las secciones de tratamiento o destilación, siempre que cloruro de hidrógeno y fosgeno no estén separados aún en su mayor parte a partir de la corriente de producto líquida, que contiene el isocianato bruto.

En el reactor no puede descartarse por completo, a pesar de altos excesos de fosgeno, buena técnica de mezclado

y las medidas discutidas ya en el estado de la técnica, la formación de productos secundarios con estructura de urea. Dado que una posible reacción secundaria de las ureas lleva a carbodiimidas, la corriente de producto líquida, que contiene el isocianato bruto, que abandona el reactor, contiene siempre también porcentajes de carbodiimida. La reacción de estas carbodiimidas con fosgeno en exceso lleva por lo tanto siempre a ciertos porcentajes de componentes secundarios con elementos estructurales de cloroformamidina-N-cloruro de carbonitrilo. Esta reacción transcurre inevitablemente en particular en la fase líquida en presencia de fosgeno disuelto, siempre que esté presente aún fosgeno disuelto en la fase líquida.

En este sentido no solo la separación de componentes de alto punto de ebullición prematura que se describe en la bibliografía según el estado de la técnica es útil para minimizar las pérdidas de rendimiento. También las sustancias de bajo punto de ebullición presentes en la corriente de producto líquida, que contiene el isocianato bruto, tales como componentes de bajo punto de ebullición y en particular el coproducto cloruro de hidrógeno y fosgeno sin reaccionar, pueden llevar a una disminución del rendimiento.

La formación de componentes secundarios, entre otros, las carbodiimidas mencionadas anteriormente y las especies que contienen cloro, causa las pérdidas de rendimiento y por lo tanto desventajas económicas. Si las especies que contienen cloro llegan al producto de procedimiento, esto lleva además a valores de cloro elevados, indeseados en el producto. Además son productos secundarios con elementos estructurales de cloroformamidina-N-cloruro de carbonitrilo, portadores de fosgeno, que pueden llegar a secciones realmente libres de fosgeno del procedimiento y escinden de nuevo fosgeno en caso de carga térmica, mediante lo cual el fosgeno puede llegar a secciones de procedimiento realmente libres de fosgeno.

Habida cuenta de las problemáticas expuestas anteriormente, la presente invención trata la provisión de un procedimiento para la preparación de isocianatos a partir de las aminas correspondientes, que se caracteriza por una baja tendencia a la formación de componentes secundarios, que pueden llevar a pérdidas de rendimiento y/o problemas de calidad y/o desprendimiento de fosgeno en secciones de procedimiento verdaderamente libres de fosgeno.

Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento continuo para la preparación de un isocianato mediante

(i) reacción de la amina primaria correspondiente con fosgeno en exceso estequiométrico en un espacio de reacción, en el que la reacción se lleva a cabo o bien en la fase líquida en presencia de un disolvente inerte o en la fase gaseosa, añadiéndose al producto de procedimiento obtenido después de abandonar el espacio de reacción una corriente que contiene un disolvente líquido inerte, de modo que se obtiene un producto bruto **1**, que comprende el isocianato deseado, disolvente inerte, componentes secundarios con un punto de ebullición por debajo del del isocianato (componentes de bajo punto de ebullición), componentes secundarios con un punto de ebullición por encima del del isocianato (componentes de alto punto de ebullición), cloruro de hidrógeno y fosgeno sin reaccionar,

(ii) separación del producto bruto **1** en una corriente de producto líquida que contiene el isocianato deseado **2** y en una corriente de producto gaseosa **3**,

(iii) tratamiento de la corriente de producto líquida **2**, separándose disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, componentes de alto punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno del isocianato deseado,

teniendo lugar la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno en la etapa (iii) en el plazo de un periodo de tiempo de 30 segundos a 60 minutos, preferentemente de 60 segundos a 50 minutos, de manera especialmente preferente de 2 minutos a 40 minutos, después de la separación del producto bruto **1** en la etapa (ii) en las corrientes de producto **2** y **3** y la temperatura de la corriente de producto **2** se mantiene siempre inferior o igual a 250 °C, preferentemente entre 100 °C y 250 °C, de manera especialmente preferente entre 120 °C y 230 °C.

Aminas primarias preferidas son aquellas seleccionadas del grupo que consiste en aminas alifáticas (preferentemente 1,6-diaminohexano, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina y hexilamina, de manera especialmente preferente 1,6-diaminohexano), aminas cicloalifáticas (preferentemente ciclohexilamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano y mezclas de los isómeros de diaminodiclohexilmetano, de manera especialmente preferente isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2'-diaminodiclohexilmetano y mezclas de los isómeros de diaminodiclohexilmetano), aminas aralifáticas (preferentemente bencilamina),

y

aminas aromáticas (preferentemente anilina, cloranilina, tolulendiamina, 1,5-diaminonaftaleno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano, mezclas de los isómeros de diaminodifenilmetano y mezclas de los isómeros de diaminodifenilmetano y sus homólogos superiores [también denominados en general por ejemplo MDA, PMDA, MDA polimérico o di- y poliaminas de la serie del difenilmetano, es decir mezclas de di- y poliaminas, tal como se obtienen a partir de la condensación catalizada con ácido de

anilina y formaldehído], de manera especialmente preferente toluilendiamina).

De manera muy especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea toluilendiamina (TDA) como amina primaria. TDA se obtiene por regla general mediante nitración de tolueno para dar dinitrotolueno (DNT) y su posterior hidrogenación. Preferentemente, se emplea una mezcla isomérica, que se componen esencialmente de isómeros de meta-TDA (m-TDA; es decir los dos grupos amino se encuentran uno con respecto a otro en posición meta) y contiene del 78 % en masa al 82 % en masa de 2,4-TDA y del 18 % en masa al 22 % en masa de 2,6-TDA, y que puede contener aún menos del 1 % en masa del isómero para-TDA (2,5-TDA). En el procedimiento de acuerdo con la invención para la reacción de diaminas aromáticas con fosgeno es posible sin embargo así mismo el uso de mezclas isoméricas de m-TDA con relaciones isoméricas que se desvían del mismo tal como también el uso separado de los isómeros 2,4- o 2,6-TDA técnicamente puros. La TDA puede contener dado el caso también impurezas en pequeñas cantidades.

Por una *reacción en exceso estequiométrico* se entiende a este respecto que se emplea más de la cantidad de fosgeno calculada debido a la estequiometría de la ecuación de reacción subyacente. Preferentemente, el exceso de fosgeno molar, con respecto a los grupos amina primarios presentes, se encuentra entre el 1,0 % y el 1000 %, de manera especialmente preferente entre el 10 % y el 500 % y de manera muy especialmente preferente entre el 50 % y el 350 % del teórico.

Por *espacio de reacción* se entiende a este respecto el espacio en el que se dan las condiciones previas para una reacción de amina primaria (o productos intermedios tales como por ejemplo ureas) con fosgeno para dar el isocianato deseado o para dar una mezcla del isocianato deseado y el cloruro de ácido de carbamina correspondiente (en presencia de cloruro de hidrógeno, isocianato y cloruro de ácido de carbamina se encuentran fundamentalmente en equilibrio entre sí). Es decir, el espacio de reacción comienza en el punto en el que amina y fosgeno entran en contacto por primera vez entre sí en las condiciones que permiten una reacción.

El espacio de reacción termina, en el caso de la reacción en fase líquida en el punto en el que se interrumpe la reacción adoptando medidas adecuadas (por ejemplo disminución de la temperatura). Por regla general, el espacio de reacción está predeterminado por las dimensiones espaciales en el interior del aparato empleado.

El espacio de reacción termina, en el caso de la reacción en fase gaseosa en el punto en el que o bien la corriente de gas que se compone de productos, componentes secundarios, eductos dado el caso sin reaccionar y productos intermedios así como dado el caso sustancias inertes añadidas se conduce a un dispositivo para la licuefacción del isocianato formado o bien se interrumpe la reacción adoptando otras medidas adecuadas (por ejemplo disminución de la temperatura).

El espacio de reacción se encuentra en ambas realizaciones de procedimiento en un dispositivo técnico para llevar a cabo reacciones químicas, el *reactor*. Pueden usarse también varios reactores, conectados en paralelo o en serie. En el caso más sencillo, el espacio de reacción es idéntico al volumen interior del reactor o de los reactores. Es también concebible que un reactor contenga varios espacios de reacción.

Por *reacción en la fase líquida* se entenderá que las aminas reaccionan en la fase líquida para dar los isocianatos y en el transcurso de la reacción, todos los componentes presentes (eductos, productos, productos intermedios, dado el caso componentes secundarios, dado el caso sustancias inertes) durante el paso a través del espacio de reacción, permanecen en la fase líquida en al menos un 40,0 % en masa, preferentemente en al menos un 55,0 % en masa, de manera especialmente preferente en al menos un 65,0 % en masa y de manera muy especialmente preferente en al menos un 80,0 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de todos los componentes presentes en el espacio de reacción. Una fase gaseosa dado el caso presente, se compone esencialmente de HCl y fosgeno.

Por *reacción en la fase gaseosa* se entenderá que las aminas reaccionan en el estado gaseoso para dar los isocianatos y en el transcurso de la reacción, todos los componentes presentes (eductos, productos, productos intermedios, dado el caso componentes secundarios, dado el caso sustancias inertes) durante el paso a través del espacio de reacción, permanecen en la fase gaseosa en al menos un 95,0 % en masa, preferentemente en al menos un 98,0 % en masa, de manera especialmente preferente en al menos un 99,0 % en masa y de manera muy especialmente preferente en al menos un 99,9 % en masa, en cada caso con respecto a la masa total de todos los componentes presentes en el espacio de reacción.

Disolvente inertes son (esto es válido para la reacción en fase gaseosa y en fase líquida) aquellos que en las condiciones reinantes de temperatura y presión (véase más adelante para los detalles) no reaccionan en medida significativa, preferentemente no reaccionan en absoluto, con los componentes presentes (eductos, productos, productos intermedios, componentes secundarios y/o coproductos). Preferentemente, el disolvente inerte se selecciona de al menos un disolvente del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos clorados (preferentemente clorobenceno, diclorobenceno y triclorobenceno), hidrocarburos aromáticos (preferentemente tolueno, xileno y benceno), éteres (preferentemente difenil éter), sulfóxidos (preferentemente dimetilsulfóxido) y sulfonas (preferentemente sulfolano). A este respecto se prefieren especialmente los hidrocarburos aromáticos clorados. Se prefieren muy especialmente orto-, meta- o para-diclorobenceno así como mezclas isoméricas del diclorobenceno.

Se prefiere en especial extraordinariamente orto-diclorobenceno.

Sorprendentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por una baja tendencia a la formación de productos secundarios que pueden llevar a pérdidas de rendimiento y/o problemas de calidad y/o desprendimiento de fosgeno en secciones de procedimiento realmente libres de fosgeno.

- 5 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, se reduce al menos claramente el porcentaje de especies que contienen cloro en la corriente de producto obtenida tras la eliminación mayoritaria de componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno. Esto es válido también para los productos secundarios ya mencionados con elementos estructurales de cloroformamidina-N-cloruro de carbonitrilo, que pueden llegar como portador de fosgeno a secciones realmente libres de fosgeno del procedimiento y con la carga térmica escinden de nuevo fosgeno. Dado que el procedimiento de acuerdo con la invención reduce en su mayor parte la formación de los productos secundarios con elementos estructurales de cloroformamidina-N-cloruro de carbonitrilo, se evita que llegue fosgeno a secciones de procedimiento realmente libres de fosgeno.

- 15 A continuación se describen en detalle formas de realización de la presente invención, pudiendo combinarse entre sí libremente las formas de realización individuales, siempre que del contexto no resulte inequívoco lo contrario. Además, se describen a continuación el proceso en fase líquida y el proceso en fase gaseosa. Cuál de las dos variantes de procedimiento se prefiere, depende en particular de la amina que va a emplearse. Las aminas con un punto de ebullición muy alto, en cuya evaporación han de temerse reacciones de descomposición, se hacen reaccionar preferentemente según el procedimiento en fase líquida. Las aminas que pueden evaporarse sin descomponerse, pueden hacerse reaccionar en principio según ambos procedimientos. La elección entre
20 procedimiento en fase líquida y en fase gaseosa depende en estos últimos casos de distintos factores, no técnicos, tales como, por ejemplo, las restricciones económicas. El procedimiento en fase gaseosa es especialmente preferido para las aminas seleccionadas del grupo que consiste en 1,6-diaminohexano, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, isoforondiamina, diaminodiclohexilmetano (todos los isómeros), mezclas de los isómeros de diaminodiclohexilmetano, bencilamina, anilina, cloranilina, tolulendiamina (todos los isómeros), 1,5-diaminonaftaleno y diaminodifenilmetano (todos los isómeros).

- 25 La siguiente descripción tiene lugar en principio por medio de la amina tolulendiamina. Para el experto es sencillo adaptar los detalles de procedimiento mencionados a continuación dado el caso a otras aminas.

- 30 La reacción de la tolulendiamina con fosgeno en la etapa (i) puede tener lugar tanto según el procedimiento en fase líquida como según el procedimiento en fase gaseosa. El procedimiento en fase gaseosa se prefiere muy especialmente en el caso de tolulendiamina.

- 35 En el procedimiento en fase líquida alimenta la tolulendiamina, dado el caso ya disuelta en un disolvente inerte definido anteriormente, al espacio de reacción con temperaturas de -10 °C a 220 °C, preferentemente de 0 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente de 20 °C a 180 °C. El fosgeno puede alimentarse o bien sin disolvente o así mismo disuelto en un disolvente inerte definido anteriormente al espacio de reacción con temperaturas de -40 °C a 200 °C, preferentemente de -30 °C a 170 °C, de manera especialmente preferente de -20 °C a 150 °C. El mezclado de TDA y fosgeno, dado el caso disueltos ya en un disolvente inerte definido anteriormente, tiene lugar en el procedimiento en fase líquida preferentemente por medio de una mezcladora estática o una mezcladora dinámica. Ejemplos de mezcladoras estáticas adecuadas son, entre otras, boquillas o disposiciones de boquillas, tal como se describen por ejemplo en los documentos DE 17 92 660 A, US 4,289,732 o US 4.419.295. Ejemplos de mezcladoras
40 dinámicas adecuadas son, entre otras, unidades similares a bombas, tales como por ejemplo bombas centrífugas (véase el documento US 3.713.833) o mezcladoras-reactores especiales (véanse los documentos EP 0 291 819 A, EP 0 291 820 A, EP 0 830 894 A).

- 45 La reacción en el espacio de reacción tiene lugar en el procedimiento en fase líquida a temperaturas de 0 °C a 250 °C, preferentemente de 20 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente de 20 °C a 180 °C, con tiempos de permanencia medios de la mezcla de reacción en el espacio de reacción entre 10 s y 5 h, preferentemente entre 30 s y 4 h, de manera especialmente preferente entre 60 s y 3 h, y a una presión absoluta de como máximo 100 bar, preferentemente de 1,0 bar a 70 bar, de manera especialmente preferente de 1,0 bar a 50 bar. Ejemplos de realizaciones de procedimiento que pueden emplearse de acuerdo con la invención en cuanto a la reacción en el espacio de reacción se describen por ejemplo en el documento US-A 2007/0299279 (en particular página 7, párrafos [0070], [0071], [0089]) y el documento DE-A 103 10 888 (en particular página 5, párrafos [0038], [0039]) y los documentos citados en el mismo.

- 55 En el procedimiento en fase gaseosa, se pasa la tolulendiamina en primer lugar a la fase gaseosa. Esto se produce preferentemente con ayuda de un evaporador tal como se conoce por el estado de la técnica. La TDA se calienta hasta de 200 °C a 600 °C, preferentemente de 200 °C a 500 °C, de manera especialmente preferente de 250 °C a 450 °C, opcionalmente con un gas inerte tal como N₂, He, Ar o con se diluye con los vapores de un disolvente inerte definido anteriormente y se alimenta al espacio de reacción. En el procedimiento en fase gaseosa se alimenta el fosgeno, dado el caso diluido con un gas inerte tal como N₂, He, Ar o con los vapores de un disolvente inerte definido anteriormente, al espacio de reacción en forma gaseosa con temperaturas de 200 °C a 600 °C, preferentemente de 200 °C a 500 °C, de manera especialmente preferente de 250 °C a 450 °C. El mezclado de TDA y fosgeno tiene

lugar en el procedimiento en fase gaseosa preferentemente por medio del órgano de mezclado estático o dinámico conocido por el experto. Se prefiere el uso de boquillas, tal como se describe en el documento EP 1 449 826 B1, en particular en la página 4, párrafos [0024], [0025], [0026] y página 5, párrafo [0027], o en el documento EP 2 199 277 B1 en la página 4, párrafos [0017], [0018] y página, párrafo [0019].

5 La reacción en el espacio de reacción tiene lugar en el procedimiento en fase gaseosa a temperaturas de 200 °C a 700 °C, preferentemente de 200 °C a 650 °C, de manera especialmente preferente de 250 °C a 600 °C y con tiempos de permanencia medios de la mezcla de reacción en el espacio de reacción entre 0,01 s y 120 s, preferentemente entre 0,01 s y 30 s, de manera especialmente preferente entre 0,05 s y 15 s, y a una presión absoluta de como máximo 5 bar, preferentemente de 0,5 bar a 3,0 bar, de manera especialmente preferente de 1,0 bar a 2,0 bar. Después de abandonar el espacio de reacción, se enfría la mezcla de reacción gaseosa caliente mediante inyección o paso a través de un disolvente inerte definido anteriormente hasta una temperatura de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 150 °C a 180 °C, y se licua el isocianato. Ejemplos de realizaciones de procedimiento que pueden emplearse de acuerdo con la invención se describen entre otros en el documento EP 1 449 826 A1 (en particular página 3, párrafos [0012], [0017], [0018], página 4, párrafo [0022] y el documento EP 2 199 277 A1 (en particular página 8, párrafos [0054], [0055], [0056], [0057]).

En la etapa (ii) se separa el producto bruto **1** obtenido en (i), el isocianato deseado, disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, componentes de alto punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno sin reaccionar, en una corriente de producto líquida **2** y en una corriente de producto gaseosa **3**, que contiene esencialmente cloruro de hidrógeno y fosgeno en exceso. Esto se produce preferentemente en aparatos y recipientes conocidos por el experto que son adecuados para la separación de fases gaseosas y fases líquidas. Preferentemente se emplean separadores de gases y líquidos tales como por ejemplo separadores de ciclón, separadores de desviación, separadores de gravedad con y sin medios auxiliares de separación estáticos.

La corriente de producto líquida **2** obtenida en la etapa (ii) contiene, además del isocianato, el disolvente inerte empleado, sustancias de bajo punto de ebullición tales como por ejemplo fosgeno y cloruro de hidrógeno, así como componentes de alto punto de ebullición y componentes de bajo punto de ebullición. En general, la corriente de producto líquida **2** contiene entre el 10 % en masa y el 100 % en masa de toluilendiisocianato, entre el 0 % en masa y el 90 % en masa de disolvente inerte, entre el 0 % en masa y el 5,0 % en masa de componentes de alto punto de ebullición, entre el 10 % en masa y el 5,0 % en masa de componentes de bajo punto de ebullición, entre el 0 % en masa y el 5,0 % en masa de fosgeno y entre el 0 % en masa y el 5,0 % en masa de cloruro de hidrógeno disuelto, en cada caso con respecto a la masa total de la corriente de producto líquida **2**.

En función de la configuración de la etapa (ii), pueden obtenerse también varias corrientes parciales **2a**, **2b**, etc., preferentemente se obtienen dos corrientes parciales, **2a** y **2b**. Este es el caso cuando el producto bruto **1** se conduce en primer lugar a un dispositivo para la separación de fase gaseosa y fase líquida, generándose una fase líquida **2a** y una fase gaseosa, y conduciéndose la fase gaseosa a continuación mediante un dispositivo para la separación por goteo, generándose una fase líquida **2b** y una fase gaseosa **3** liberada de gotas arrastradas. La corriente adicional **2b** contiene preferentemente del 0 % en masa al 5,0 % en masa de isocianato, del 0 % en masa al 10 % en masa de fosgeno y del 0 % en masa al 100 % en masa de disolvente. La composición de la corriente principal **2a** corresponde preferentemente a la composición mencionada anteriormente de **2**.

Si en la etapa (ii) se obtiene exactamente una corriente de producto líquida **2**, entonces esta se procesa en la etapa (iii) para dar un isocianato puro. Si se obtienen dos o más corrientes de producto líquidas **2a**, **2b**, etc. en la etapa (ii), entonces estas o bien se reúnen y se procesan conjuntamente para dar un isocianato puro, o bien se reúnen en parte y se procesan adicionalmente en dos o más corrientes parciales, o cada corriente parcial se procesa adicionalmente por separado, procesándose al menos una de las corrientes parciales para dar un isocianato puro. A este respecto es también posible que las corrientes parciales se reúnan en el transcurso de su procesamiento adicional en un instante posterior. Los requisitos de acuerdo con la invención en cuanto el periodo de tiempo hasta la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno y a la temperatura en la etapa (iii) son válidos en la misma medida para cada una de las corrientes de producto **2a**, **2b**, etc.

La descripción de la etapa (iii) más adelante tiene lugar por medio de la forma de realización con exactamente una corriente de producto líquida **2**. Los detalles de procedimiento son válidos de manera análoga, sin embargo, dado el caso con adaptaciones evidentes para el experto, para el procesamiento de varias corrientes parciales **2a**, **2b**, etc.

En general, la temperatura de la corriente de producto líquida **2** obtenida en la etapa (ii) asciende a como máximo 250 °C, preferentemente como máximo a 220 °C y en particular preferentemente a como máximo 200 °C. Además, la temperatura de **2** asciende habitualmente al menos a 60 °C, preferentemente al menos a 90 °C y en particular preferentemente al menos a 110 °C. Estos valores son válidos en la misma medida para el procedimiento líquido y el procedimiento en fase gaseosa.

Además, en la etapa (ii) se obtiene una corriente de producto gaseosa **3** que contiene esencialmente fosgeno y cloruro de hidrógeno. La composición de esta corriente depende de los parámetros de proceso exactos en la etapa (i) y (ii). El conocimiento detallado en cuanto a la composición de **3** no es relevante para la comprensión de la invención. La corriente de producto **3** se trata adicionalmente de manera habitual en el contexto de la presente

invención como en el estado de la técnica. Entre otros, se separa fosgeno y se recircula de nuevo al proceso. El cloruro de hidrógeno se separa así mismo y se purifica siempre que sea necesario para poder aprovecharlo, por ejemplo, después de la absorción como ácido clorhídrico acuoso o, para cerrar el ciclo del cloro, convirtiéndose de nuevo en cloro el cloruro de hidrógeno por ejemplo por medio de electrolisis o mediante oxidación en un proceso de Deacon.

El tratamiento de la corriente de producto líquida **2** en la etapa (iii) tiene lugar preferentemente por destilación. Como alternativa, puede recurrirse también a otros procedimientos, tales como por ejemplo cristalización, extracción o procedimientos de membrana, para el tratamiento. Naturalmente, también es posible una combinación de distintos procedimientos para el tratamiento.

El tratamiento destilativo preferido de la corriente de producto líquida **2** en la etapa (iii) puede tener lugar o bien en una sola etapa o bien de manera especialmente preferente en varias etapas. Son aparatos adecuados por ejemplo columnas, que están dotadas dado el caso con piezas añadidas adecuadas y/o cuerpos de relleno, platos de separación y/o empaquetamientos estructurales. Se prefieren las columnas de pared de separación. Así mismo son adecuadas combinaciones adecuadas de varias columnas o tipos de columnas. En el caso del uso de una columna de pared de separación pueden reunirse dos o más tareas de separación o tareas del tratamiento en un aparato. En general, el tratamiento destilativo tiene lugar a temperaturas de cola en el intervalo de 60 °C a 250°C, preferentemente de 100 °C a 240°C y de manera especialmente preferente de 120 °C a 230°C. Las presiones de cabeza absolutas se encuentran en general en el intervalo de 1,0 mbar a 1400 mbar, preferentemente de 5,0 mbar a 1013 mbar. Las presiones de cola absolutas son superiores a las presiones de cabeza y oscilan en el intervalo de 2,0 mbar a 2000 mbar, preferentemente de 7,0 mbar a 1500 mbar.

El tratamiento, preferentemente destilativo, en la etapa (iii) comprende la obtención del producto de valor toluilendiisocianato (TDI) con la separación del disolvente inerte, de los componentes de bajo punto de ebullición, de los componentes de alto punto de ebullición, del fosgeno y del cloruro de hidrógeno. El disolvente inerte se purifica preferentemente siempre que sea necesario y se recircula al proceso. El cloruro de hidrógeno puede encontrarse también químicamente unido, por ejemplo como cloruro de ácido de carbamina y también en forma de otras especies que contienen cloro. Las especies con cloruro de hidrógeno químicamente unido pueden atribuirse en general al grupo de los componentes de alto punto de ebullición. El cloruro de ácido de carbamina en la etapa (iii) se escinde en tanto como sea posible con la obtención del isocianato.

Es esencial para la invención que en la etapa (iii) los componentes de bajo punto de ebullición, el cloruro de hidrógeno y el fosgeno se separen en el plazo de un periodo de tiempo de 30 segundos a 60 minutos, preferentemente de 60 segundos a 50 minutos, de manera especialmente preferente de 2 minutos a 40 minutos, después de la separación del producto bruto **1** en la etapa (ii) en las corrientes de producto **2** y **3** del isocianato deseado, en la presente descripción a modo de ejemplo TDI, y la temperatura de la corriente de producto **2** se mantenga siempre inferior o igual a 250 °C, preferentemente entre 100 °C y 250 °C, de manera especialmente preferente entre 120 °C y 230 °C. El límite inferior del periodo de tiempo mencionado viene dado por un lado por la distancia espacial entre la reacción y el tratamiento, preferentemente destilación, por otro lado, naturalmente, porque es necesario un tiempo de permanencia mínimo en el dispositivo de separación seleccionado, preferentemente una columna de destilación, para separar las sustancias de bajo punto de ebullición mencionadas.

A este respecto, la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno como tiene lugar en el sentido de la invención, es válida cuando se separan en cada caso al menos el 95,0 % en masa, preferentemente al menos el 98,0 % en masa, de manera especialmente preferente al menos el 99,0 % en masa, de manera muy especialmente preferente al menos el 99,5 % en masa y extraordinariamente de manera especialmente preferente el 100 % en masa de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno, en cada caso con respecto a la masa de componentes de bajo punto de ebullición, la masa de cloruro de hidrógeno y la masa de fosgeno, que abandona el espacio de reacción.

En una forma de realización preferida del tratamiento en la etapa (iii), este se lleva a cabo en varias etapas, separándose en una primera etapa (iii.a) disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno de la corriente de producto **2** mediante destilación, de modo que se obtiene una corriente de producto **4** empobrecida en disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno, y en al menos una etapa adicional (iii.b) se obtiene por destilación isocianato puro **5** a partir de la corriente de producto **4**. Estas etapas (iii.a) y (iii.b) pueden llevarse a cabo en aparatos en sí conocidos por el estado de la técnica. A este respecto es esencial solamente que la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno en la etapa (iii.a) tenga lugar en el plazo de un periodo de tiempo de 30 segundos a 60 minutos, preferentemente de 60 segundos a 50 minutos, de manera especialmente preferente de 2 minutos a 40 minutos, después de la separación del producto bruto **1** en la etapa (ii) en las corrientes de producto **2** y **3** y la temperatura de la corriente de producto **2** se mantenga siempre inferior o igual a 250 °C, preferentemente entre 100 °C y 250 °C, de manera especialmente preferente entre 120 °C y 230 °C. Las dimensiones y la disposición de los aparatos individuales, las dimensiones de tuberías de unión y las velocidades de flujo, deben adaptarse por lo tanto entre sí de modo que el periodo de tiempo de acuerdo con la invención hasta se mantenga la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno. El experto puede determinar los parámetros adecuados de manera sencilla; dado el caso, en una instalación de producción dada pueden ser

necesarios ensayos previos sencillos. Preferentemente, para la etapa (iii.a) se emplea una denominada columna de desfogación. Preferentemente, para la etapa (iii.b) se emplea una columna de destilación o columna de separación conocida por el experto para la purificación fina. Para la obtención de isocianato de la mayor pureza, pueden emplearse también varias columnas de destilación, combinándose distintos tipos de columna. Aparatos adecuados para llevar a cabo las etapas (iii.a) y (iii.b) se describen por ejemplo en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry (Johann Stichlmair; Distillation, 2. Equipment; publicado en línea 2010-04-15, DOI: 10.1002/14356007.o08_o01), documentos EP 1 546 091 A1, US 2,471,134 A, US 2003/0047438 A1, EP 1 371 633 A1, EP 1 371 634 A1, EP 1 413 571 A1, EP 2 210 873 A1, WO 2010/039972 A2, DE 19 23 214 A1, EP 1 475 367 B1. El funcionamiento fundamental de estos aparatos es conocido por el experto.

En el tratamiento de varias etapas preferido en las etapas (iii.a) y (iii.b), el intervalo de tiempo que ha de cumplirse de acuerdo con la invención entre la separación del producto bruto **1** en la corriente de producto líquida **2** y la corriente de producto gaseosa **3**, corresponde al tiempo de permanencia medio de isocianato formado en la etapa (i) entre la descarga de la corriente **2** de un dispositivo para la separación de fases líquida y gaseosa (*etapa (ii)*) y la descarga de la corriente de producto **4** empobrecida en disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno de la columna de desfogación (*etapa (iii.a)*). El dispositivo para la separación de las fases líquida y gaseosa puede estar integrado a este respecto en el reactor de la etapa (i), de modo que el intervalo de tiempo de acuerdo con la invención entre la separación del producto bruto **1** en la corriente de producto líquida **2** y la corriente de producto gaseosa **3** corresponde al tiempo de permanencia medio de isocianato formado en la etapa (i) entre la descarga de la corriente **2** del reactor y la descarga de la corriente de producto **4** empobrecida en disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno a partir de la columna de desfogación. En esta variante, la invención se refiere por consiguiente a un procedimiento en el que la etapa (iii.a) se lleva a cabo en una columna de desfogación y la etapa (iii.b) se lleva a cabo en una columna para la purificación fina, y en el que el tiempo de permanencia de isocianato formado en la etapa (i) después de la separación del producto bruto **1** en la etapa (ii) hasta la descarga de la corriente de producto **4** empobrecida en disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno a partir de la columna de desfogación en la etapa (iii.a) asciende a de 30 segundos a 60 minutos, preferentemente de 60 segundos a 50 minutos, de manera especialmente preferente de 2 minutos a 40 minutos.

De esta manera se obtiene una corriente de producto **4** líquida, empobrecida en disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno. Preferentemente, la corriente **4**, contiene, en cada caso con respecto a la masa total de esta corriente, del 40 % en masa al 100 % en masa, de manera especialmente preferente del 60 % en masa al 100 % en masa, de manera muy especialmente preferente del 70 % en masa al 100 % en masa del isocianato deseado, en la presente descripción a modo de ejemplo, TDI, del 0,10 % en masa al 10 % en masa, preferentemente del 0,50 % en masa al 7,0 % en masa, de manera especialmente preferente del 1,0 % en masa al 5,0 % en masa de componentes de alto punto de ebullición, del 0 % en masa al 60 % en masa, de manera especialmente preferente del 0 % en masa al 40 % en masa, de manera muy especialmente preferente del 0 % en masa al 30 % en masa de disolvente, de 0 ppm en masa a 1500 ppm en masa (0-2%), preferentemente de 0 ppm en masa a 1200 ppm en masa (0-1,2%), de manera especialmente preferente de 0 ppm en masa a 1000 ppm en masa (0-1%) de componentes de bajo punto de ebullición, de 0 ppm en masa a 1000 ppm en masa, preferentemente de 0 ppm en masa a 800 ppm en masa, de manera especialmente preferente de 0 ppm en masa a 600 ppm en masa de fosgeno, de 0 ppm en masa a 1000 ppm en masa, preferentemente de 0 ppm en masa a 800 ppm en masa, de manera especialmente preferente de 0 ppm en masa a 600 ppm en masa de cloruro de hidrógeno.

Esta corriente **4** se trata a continuación adicionalmente por destilación, para obtener isocianato puro **5**, en la presente descripción a modo de ejemplo TDI puro. Esta destilación pura puede tener lugar de acuerdo con todos los tipos conocidos por el estado de la técnica. Se describen ejemplos por ejemplo en el documento EP 1 371 634 A1 o las citas bibliográficas o solicitudes citadas en el mismo.

En las formas de realización descritas a modo de ejemplo anteriormente se obtiene tolulendiisocianato (TDI) como producto, correspondiendo la distribución isomérica esencialmente a la de la tolulendiamina empleada.

Si se hacen reaccionar otras aminas para dar los isocianatos correspondientes, entonces pueden efectuarse dado el caso modificaciones de los detalles de procedimiento expuestos en detalle anteriormente, lo que sin embargo es una operación rutinaria para el experto.

Mediante la delimitación de acuerdo con la invención de la temperatura y del periodo de tiempo entre la separación del producto bruto **1** en las corrientes de producto **2** y **3** en la etapa (ii) y la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno del isocianato deseado en la etapa (iii) se evita en su mayor parte la formación inducida térmicamente de carbodiimidas por un lado y la formación de componentes secundarios con elementos estructurales de cloroformamida-N-cloruro de carbonitrilo, por otro lado. Componentes secundarios de este tipo podrían llevar por lo demás a pérdidas de rendimiento y/o problemas de calidad y/o desprendimiento de fosgeno en secciones de procedimiento realmente libres de fosgeno. Es decir, el procedimiento de acuerdo con la invención reduce las pérdidas de rendimiento y con ello las desventajas económicas hasta un

mínimo.

Ejemplos

5 Los siguientes Ejemplos muestran la importancia de la separación de componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno en el plazo del intervalo de tiempo de acuerdo con la invención. Para demostrar la importancia de este parámetro se determinó en todos los Ejemplos el contenido en fosgeno *químicamente unido* en muestras de isocianato. El fosgeno se encuentra "químicamente unido" por ejemplo en las carbodiimidas. Cuanto mayor sea el contenido en fosgeno químicamente unido en una corriente de isocianato bruto, de manera menos selectiva transcurrirá la reacción de la amina y mayor será el riesgo de que el fosgeno se "desplaza" a secciones de procedimiento en sí libres de fosgeno.

10 En todos los Ejemplos se fosgenó en cada caso una mezcla del 80 % de 2,4-TDA y del 20 % de 2,6-TDA en un procedimiento en fase gaseosa tal como se describe en el documento EP 0 570 799 B1 (*etapa (i)*).

El producto bruto **1** se separó en una zona de interrupción de reacción ("*quenche*") mediante inyección de ortodichlorobenceno (ODB) como disolvente inerte en una corriente de producto líquida **2** y una corriente de producto gaseosa **3** (*etapa (ii)*).

15 La descarga de reactor líquida **2** así obtenida contenía **87 ppm en masa (0,0087 % en masa)** de fosgeno químicamente unido. Para determinar el contenido en fosgeno químicamente unido se procedió en todos los Ejemplos tal como sigue:

20 Todas las muestras se liberaron en primer lugar por medio de paso de nitrógeno seco (40 l/h) durante 8 horas a como máximo 30 °C de fosgeno *disuelto* eventualmente aún presente en cantidades residuales. Después se calentaron hasta 180 °C en cada caso 200 g de las muestras así preparadas en un matraz redondo con tubo de entrada de gas y refrigerador de reflujo con agitación en el plazo de 30 min y se mantuvo durante 90 min más con agitación a esta temperatura. Durante el transcurso del ensayo total se condujo una corriente de nitrógeno de 10 l/h mediante la solución de producto bruto, para sacar el fosgeno químicamente unido y liberado de nuevo a consecuencia de la carga térmica de la solución y convertir en una cascada de metanol en frascos de lavado que contienen una cantidad definida. El fosgeno reacciona con el metanol para dar carbonato de dimetilo, que puede analizarse cuantitativamente por medio de cromatografía de gases (CG). Para la cuantificación precisa se mezcló el metanol con benzofenona como patrón estándar para la analítica de CG.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

30 Una muestra de la descarga de reactor líquida **2** se transfirió de manera continua a una columna de desfogonación y se liberó de disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno (*etapa (iii.a)*), obteniéndose una isocianato-corriente purificada previamente **4** como producto de cola de la columna de desfogonación.

Temperatura de la corriente 2 en la entrada a la columna de desfogonación:	163 °C.
Temperatura en la cola de la columna de desfogonación:	180 °C.
Presión absoluta en la cabeza de la columna de desfogonación:	680 mbar

35 El tiempo de permanencia medio entre la descarga de la corriente **2** del reactor y la descarga de la corriente **4** de la cola de la columna de desfogonación ascendió a aproximadamente 20 min. Con respecto a TDI, la corriente **4** contenía **58 ppm en masa (0,0058 % en masa)** de fosgeno químicamente unido. Este Ejemplo muestra que en el caso de un tiempo de permanencia de acuerdo con la invención entre la obtención de la corriente de producto líquida **2** y la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del fosgeno y del cloruro de hidrógeno, el contenido en fosgeno químicamente unido permanece prácticamente inalterado (que el valor se volviera nominalmente incluso menor, puede atribuirse a variaciones de medición).

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo):

45 Una muestra adicional de la descarga de reactor líquida **2** se trató con alimentación continua de fosgeno durante 3 h a 180°C y presión normal, para reajustar lo más posible a la realidad las condiciones a un tiempo de permanencia no de acuerdo con la invención entre la obtención de la corriente **2** y separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del fosgeno y del cloruro de hidrógeno.

Con respecto a TDI, la muestra contenía **485 ppm en masa (0,0485 % en masa)** de fosgeno químicamente unido.

50 Los Ejemplos muestran que el contenido en fosgeno químicamente unido en el modo de proceder de acuerdo con la invención no varía de manera desventajosa, mientras que en el caso de un tiempo de permanencia demasiado largo entre la obtención de la corriente **2** y la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del fosgeno y del cloruro de hidrógeno, el contenido en fosgeno químicamente unido aumenta significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de un isocianato mediante

- 5 (i) reacción de la amina primaria correspondiente con fosgeno en exceso estequiométrico en un espacio de reacción, en donde la reacción se lleva a cabo o bien
 en la fase líquida en presencia de un disolvente inerte o
 en la fase gaseosa, añadiéndose al producto de procedimiento obtenido después de abandonar el espacio de reacción una corriente que contiene un disolvente líquido inerte,
 de modo que se obtiene un producto bruto **1**, que comprende el isocianato deseado, disolvente inerte, componentes secundarios con un punto de ebullición por debajo del del isocianato (componentes de bajo punto de ebullición), componentes secundarios con un punto de ebullición por encima del del isocianato (componentes de alto punto de ebullición), cloruro de hidrógeno y fosgeno sin reaccionar,
 10 (ii) separación del producto bruto **1** en una corriente de producto líquida que contiene el isocianato deseado **2** y en una corriente de producto gaseosa **3**,
 (iii) tratamiento de la corriente de producto líquida **2**, separándose disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, componentes de alto punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno del isocianato deseado,
 15

caracterizado porque

- la separación de los componentes de bajo punto de ebullición, del cloruro de hidrógeno y del fosgeno en la etapa (iii) tiene lugar dentro del plazo de un periodo de tiempo de 30 segundos a 60 minutos después de la separación del producto bruto **1** en la etapa (ii) en las corrientes de producto **2** y **3** y la temperatura de la corriente de producto **2** se mantiene siempre inferior o igual a 250 °C.
 20

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tratamiento en la etapa (iii) se lleva a cabo en varias etapas, separándose mediante destilación en una primera etapa (iii.a) disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno de la corriente de producto **2**, de modo que se obtiene una corriente de producto **4** empobrecida en disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno, y en al menos una etapa adicional (iii.b) se obtiene por destilación isocianato puro **5** a partir de la corriente de producto **4**.
 25

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa (iii.a) se lleva a cabo en una columna de desfogación y la etapa (iii.b) se lleva a cabo en una columna para la purificación fina, y en donde el tiempo de permanencia de isocianato formado en la etapa (i) después de la separación del producto bruto **1** en la etapa (ii) hasta la descarga de la corriente de producto **4** empobrecida en disolvente inerte, componentes de bajo punto de ebullición, cloruro de hidrógeno y fosgeno a partir de la columna de desfogación en la etapa (iii.a) asciende a de 30 segundos a 60 minutos.
 30

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reacción de la amina primaria con fosgeno en el espacio de reacción en la etapa (i) se lleva a cabo en la fase gaseosa.
 35

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que como amina primaria se emplea tolulendiamina.