

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2004.05.06	(73) Titular(es): BAYER MATERIALSCIENCE AG 51368 LEVERKUSEN DE
(30) Prioridade(s): 2003.05.19 DE 10322439	
(43) Data de publicação do pedido: 2004.11.24	(72) Inventor(es): HANS-GEORG PIRKL JOCHEN MAHRENHOLTZ ANDREA WIMSCHEIDER HEINZ-HERBERT MÜLLER STEFAN DRESELY DE DE DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2009.07.22 172/2009	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOMÉRICA DURANTE PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE ISOCIANATO**

(57) Resumo:

RESUMO**"PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOMÉRICA
DURANTE PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE ISOCIANATO"**

A invenção refere-se a um processo para a determinação da composição isomérica de uma mistura de isómeros de isocianato, no qual é obtido um espectro da mistura isomérica, sendo esse espectro introduzido num modelo de calibração quimiométrico.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOMÉRICA DURANTE PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE ISOCIANATO"

A presente invenção refere-se ao domínio da determinação da composição isomérica durante processos de preparação de isocianato, bem como à regulação de uma unidade de isómeros, destinada à mistura ou separação dos isómeros.

No estado da técnica é conhecida a preparação de uma mistura de isómeros de isocianatos de uma composição isomérica específica, por meio de uma unidade de isómeros.

Por exemplo, pode ter lugar uma separação de isómeros por meio de destilação ou por meio de cristalização. Ou então, a preparação de uma determinada mistura de isómeros é efectuada por meio da mistura de misturas de partida de isómeros adequadas. A qualidade pode ser regulada, por exemplo numa separação de isómeros por destilação, de forma grosseira por meio dos parâmetros processuais pressão da e temperatura, bem como por meio da proporção produtos de destilado/pé e proporção de refluxo. Neste caso, existe a desvantagem de, por exemplo no caso de níveis de pureza do produto elevadas, a pressão e a temperatura não fornecerem praticamente qualquer informação útil acerca da concentração dos isómeros, quer dizer, a sensibilidade da determinação da concentração situa-se ao nível das interferências da medição devido à estreita proximidade dos pontos de ebulição. Além disso, no caso de uma mistura de isómeros de isocianato, não se conhecia até hoje nenhum método físico para a determinação das misturas de isómeros.

Por este motivo, até agora, este controlo de qualidade era efectuado por meio de recolha de amostras e, por exemplo, subsequente análise cromatográfica manual, de preferência por cromatografia gasosa (CG). Neste caso deve-se ter em

atenção condições de protecção no trabalho e do meio ambiente para evitar agressões devido às reacções com as substâncias químicas; além disso, o número de amostras é limitado devido aos encargos laborais e a informação sobre a composição da amostra só fica disponível com um atraso considerável. Por conseguinte, no caso do controlo da qualidade do produto de cristalizadores ou de colunas de destilação, este processo manual tem desvantagens consideráveis, em especial porque não permite uma previsão de tendências das modificações da concentração nos vários aparelhos de uma unidade complexa. No caso destes controlos manuais pode acontecer que, durante um espaço de tempo relativamente longo, a mistura isomérica preparada apresente um desvio relativamente grande da composição pretendida. Isto pode significar a diminuição da qualidade do produto ou a produção de desperdícios.

São considerados como processos em linha a cromatografia em processo ou a titulação automática. É comum a estes processos o facto de o resultado só estar disponível com um atraso considerável, após longos tempos de medição. Além disso, estes processos caracterizam-se por dispendiosas recolhas de amostras, ocorrência de acidentes e grande consumo de adjuvantes e materiais consumíveis.

A supervisão e a regulação da composição isomérica é importante especialmente para a preparação de isocianatos. Vários isocianatos A, B, C, D, etc. consistem, neste caso, numa mistura de dois ou vários isómeros 1, 2, 3, ..., n.

Estes isocianatos podem ser, por exemplo, diisocianatos de naftileno (bis-[isocianato]-naftaleno), diisocianatos de xilileno (bis-[isocianato-metil]-benzeno), diisocianatos de metileno-difenilo (MDI) ou diisocianatos de toluileno (TDI), bem como outros isocianatos aromáticos, alicíclicos ou alifáticos e respectivas misturas.

Em geral, os produtos intermédios ou acabados de isocianato consistem nos vários isómeros em diferentes proporções.

Tecnicamente, estes produtos intermédios ou acabados de isocianato são preparados a partir de uma mistura de partida de isocianato (mistura em bruto) constituída por vários isómeros, 1, 2, 3, ..., n.

Por exemplo, o isocianato A pode ser diisocianato de toluileno (TDI), uma mistura isomérica dos isómeros 2,4-TDI (2,4-Bis[isocianato]benzeno), 2,6-TDI (2,6-Bis[isocianato]benzeno), 2,3-TDI e 3,4-TDI. A mistura de partida pode ser decomposta nos seus isómeros para se obter características do produto valiosas, especiais. Assim, é possível obter-se no mercado um produto acabado I com cerca de 100% de 2,4-TDI, bem como um produto acabado II com cerca de 65% de 2,4-TDI e cerca de 35% de 2,6-TDI.

Por exemplo, o isocianato B pode ser diisocianato de metileno-difenilo (MDI), uma mistura isomérica dos isómeros 2,2'-MDI (bis-[2-isocianato-fenil]-metano), 2,4'-MDI (2-isocianato-fenil)-(4-isocianato-fenil)-metano, 4,4'-MDI (bis-[4-isocianato-fenil]-metano), bem como outros isómeros de núcleo maior.

A mistura de partida pode ser decomposta nos seus isómeros para se obter características do produto valiosas, especiais. Assim, é possível obter-se no mercado, um produto acabado I com cerca de 100% de 4,4'-MDI, bem como um produto acabado II com cerca de 50% de 2,4'-MDI e cerca de 50% de 4,4'-MDI.

É necessária com urgência uma supervisão, o mais exacta possível, da composição de isómeros para a manutenção de uma especificação do produto pré-estabelecida. Esta supervisão deve proporcionar a composição o mais rapidamente possível a fim de se poder efectuar a regulação da unidade de isómeros com eficácia. Uma vez que, no caso da preparação de isómeros de isocianato, se pode tratar de

subprodutos condicionados pela produção, é especialmente importante uma supervisão o mais rápida e precisa possível.

Os processos praticados até hoje só podem satisfazer estes requisitos com consideráveis limitações. Por exemplo, para a o exame por cromatografia gasosa fora da linha é necessário recolher amostras, que têm de ser transportadas para um laboratório, onde as amostras têm de ser preparadas e depois analisadas por cromatografia gasosa.

Em alternativa à cromatografia gasosa e titulação, são conhecidos do estado da técnica processos de espectroscopia para a análise quantitativa da composição de misturas de substâncias, por exemplo a espectroscopia de infravermelhos próximos (NIR), a espectroscopia de infravermelhos médios e espectroscopia Raman.

O processo analítico da espectroscopia de infravermelhos próximos (NIR) é uma técnica amplamente divulgada, utilizada tanto em laboratório como numa indústria em linha. A combinação da espectroscopia NIR com processos de avaliação quimiométricos para medições específicas é igualmente conhecida do estado da técnica, por exemplo DE 02139269, WO 97/41420, WO 98/29787, WO 99/31485, JP 11350368, WO 20002/0834, JP 2000146835, JP 2000298512, WO 2002/04394, WO 2002/12969, WO 95/31709, patente norte-americana 5,707,870, patente norte-americana 5,712,481 e WO 2000/68664. As técnicas de análise espectroscópicas, para a determinação das características químicas dos polímeros ou das características físicas das espumas de poliuretano, tanto em laboratório como em linha, são conhecidas de "A review of process near infrared spectroscopy: 1980-1994" (J. Workman, J. Near Infrared Spectroscopy 1, 221-245 (1993)). As vantagens da combinação de fibras ópticas e espectrómetro NIR, em comparação com a utilização da espectroscopia de infravermelhos médios, são conhecidas de Khettry "In-Line Monitoring of Polymeric Processes" Antec

'92, 2 674-2 676. Para a utilização da espectroscopia NIR no âmbito das determinações quantitativas, o processo analítico é utilizado frequentemente em combinação com métodos de avaliação quimiométricos. É corrente, por exemplo, a técnica dos mínimos quadrados parciais, como se encontra por exemplo em Raphael Vieira "In-line and In Situ Monitoring of Semi-Batch Emulsion Copolymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy" J Applied Polymer Science, Vol. 84, 2670-2682 (2002) ou T. Rohe "Near Infrared (NIR) spectroscopy for inline monitoring of polymer extrusion processes" Talanta 50 (1999) 283-290 ou C. Miller "Chemometrics for on-line spectroscopy applications - theory and practice", J Chemometrics 2000; 14: 513-528 ou "Multivariate Analysis of Near-Infrared Spectra Using G-Programming Language" J. Chem. Inf.Comput. Sci. 2000, 40, 1093-1100.

A utilização de técnicas de NIR para medições especiais é também conhecida em: WO 00/02035 (Determinação de ácidos orgânicos em polímero orgânico), US 005717209 (Análise espectral de hidrocarbonetos), US 006228650; WO 99/31485 (Controlo da separação de componentes químicos num processo de alquilação com catalisador ácido), US 6339222; WO 00/68664 (Determinação de espécies iónicas em licor de polpa), DE 10005130A1 (Controlo de processos de polimerização, determinação do NCO em PU).

Uma síntese da utilização de modelos de calibração quimiométricos multivariável na química analítica é indicada ainda em "Multivariate Kalibration", Jörg-Peter Conzen, 2001, ISBN 3-929431-13-0.

A US 6162644 descreve a separação de isómeros, entre outros processos, por medição da concentração de xilenos, por comparação de espectros NIR.

A DE 10005130 A1 divulga um processo de controlo de reacções de polimerização de isocianatos por meio da

medição de bandas de absorção no espectro dos infravermelhos próximos.

Contudo, no estado da técnica estes processos espectroscópicos não são utilizados para misturas de isómeros de isocianatos.

A presente invenção tem, assim, por objectivo um processo aperfeiçoado para a determinação da composição de isómeros numa mistura de isómeros de isocianatos, bem como um processo aperfeiçoado de regulação de uma unidade de isómeros.

Os objectivos fundamentais da presente invenção são atingidos com as características das reivindicações independentes. As formas de concretização preferidas da presente invenção são indicadas nas reivindicações dependentes. O ponto de partida da presente invenção consiste na revelação de que os espectros de absorção de misturas de isómeros de isocianatos divergem, surpreendentemente, o suficiente, mesmo com diferenças de concentração mínimas e com teores mínimos de isómeros individuais, para que se possa determinar, com auxílio de um modelo de calibração quimiométrico, as concentrações de isómeros numa mistura de isómeros, com base na medição do espectro da mistura de isómeros.

De acordo com a presente invenção, a determinação das concentrações de isómeros de diisocianato de metileno-difenilo (MDI) é efectuada de acordo com a reivindicação 1. A determinação da composição numa mistura de isómeros de isocianatos é efectuada de modo a que, por exemplo em linha, se recolha um espectro da mistura de isómeros com um sensor óptico por meio de espectroscopia de infravermelhos próximos (NIR), espectroscopia de infravermelhos médios ou espectroscopia Raman. O espectro medido é então introduzido num modelo de calibração quimiométrico, que foi previamente preparado para a mistura destes isómeros.

Por meio da avaliação do espectro no modelo de calibração quimiométrico, obtêm-se as concentrações de isómeros na mistura de isómeros. Por meio da comparação das concentrações reais dos isómeros, determinadas deste modo, com concentrações pretendidas especificadas é possível regular a unidade de produção de isómeros em conformidade. O modelo de calibração quimiométrico pode ser, por exemplo, um modelo multivariável, por exemplo um algoritmo de mínimos quadrados parciais.

Reveste-se de especial vantagem, neste caso, a possibilidade de efectuar medições constantes da concentração, isto é, por exemplo em intervalos de tempo curtos, possibilitando assim uma regulação da unidade de produção de isómeros dentro de níveis apertados de valores pretendidos. Em especial, pode-se excluir em grande parte a produção de desperdícios ou de produtos de baixa qualidade. Uma outra vantagem reside na eliminação da recolha de amostras e de análises por CG manuais. Esta vantagem reflecte-se principalmente a nível de segurança laboral e da protecção do meio ambiente.

Reveste-se ainda de especial vantagem a possibilidade de recolha de espectros em linha em um ponto ou vários pontos diferentes de uma unidade complexa, e sem recolha de amostras. Uma unidade complexa deste género consiste, por exemplo, em um ou vários aparelhos interligados, por exemplo colunas ou cristalizadores. Permite-se assim uma informação rápida e frequente sobre as concentrações de isómeros. Esta informação pode ser utilizada para uma regulação manual de um ou vários parâmetros da unidade de isómeros ou ainda para uma regulação contínua e automática da unidade de produção.

Por exemplo, é possível existirem vários sensores ópticos de recolha de espectros em diferentes pontos de uma unidade de isómeros, destinados à recolha dos espectros das várias

misturas de isómeros. Estes sensores ópticos podem, por exemplo, estar ligados por meio de fibra óptica a um único espectrómetro, o qual funciona em modo multiplex. Deste modo minimizam-se os encargos com o investimento. Além disso, graças a estas análises online, é possível evitar condutas para recolha de amostras, que se estendem até um aparelho de análise, com o perigo de entupimentos devido a cristalizações e semelhantes. Este aspecto é uma especial vantagem da presente invenção, uma vez que estas condutas para análise são sensíveis e implicam um manuseamento adicional do fluxo de produto ou substância para análise em questão.

Uma outra vantagem reside na possibilidade de execução automática do processo com base nas informações sobre as concentrações, sendo assim possível manter uma qualidade do produto quase constante, com consumo mínimo de energia e elevado rendimento, bem como o consequente esgotamento da capacidade da unidade.

Reveste-se de especial vantagem a aplicabilidade universal da presente invenção para as mais variadas composições de isómeros, em processos de fabrico de isocianatos. Especialmente com o auxílio da presente invenção, é possível conseguir uma exactidão de medição muito elevada para a determinação da composição isomérica, quando existe um ou vários isómeros em concentrações muito baixas, bem como quando as concentrações da mistura estão praticamente em equilíbrio. Por exemplo, com ajuda da presente invenção é possível efectuar medições da concentração de um isómero numa mistura de isómeros quando a concentração do isómero se encontra entre 0,01% e 99,99%. Algumas aplicações preferidas para a determinação da composição isomérica em processos de produção de isocianato são indicadas em seguida:

a) 0-3% 2,4'-MDI,, 0-3% 2,2'-MDI, resíduo 4,4'-MDI

b) 40%-70% 2,4'-MDI, 0%-3% 2,2'-MDI, resíduo 4,4'-MDI

Outras aplicações para a determinação da composição isomérica em processos de produção de isocianato são: 0-40% 2,6-TDI, resíduo 2,4-TDI.

Em seguida as formas de realização são esclarecidas mais em pormenor, com referência às figuras. Estas mostram:

Figura 1 um fluxograma de uma forma de realização de um processo de acordo com a presente invenção para a determinação da composição isomérica em diferentes misturas de isómeros,

Figura 2 um diagrama de blocos de uma unidade de separação de isómeros,

Figura 3 um diagrama de blocos de uma unidade de mistura de isómeros,

Figura 4 diferentes espectros de isómeros MDI,

Figura 5 os espectros de duas misturas de isómeros MDI diferentes,

Figura 6 o espectro diferencial dos espectros da figura 5,

Figura 7 diferentes espectros de isómeros TDI,

Figura 8 uma curva de calibração para a determinação de 2,4-TDI em 2,6-TDI.

Na etapa 100 é realizada a preparação de uma mistura de isómeros. A mistura é, por exemplo, uma mistura MDI em bruto, que consiste em três isómeros MDI, ou uma mistura TDI em bruto, que consiste em até quatro isómeros TDI.

Na etapa 102, a partir da mistura de isómeros em bruto, preparada na etapa 100, são preparadas, por meio de separação dos isómeros, uma ou várias misturas G_i que apresentam uma determinada composição isomérica teórica. Esta preparação tem lugar numa unidade de separação de isómeros, por exemplo por meio de destilação ou de

cristalização. Do mesmo modo é possível ser uma unidade de mistura de isómeros em vez de uma unidade de separação de isómeros.

Na etapa 104 é inicializado o índice i . Na etapa 106 é medido em linha o espectro da mistura G_i à saída da unidade de produção de isómeros. Esta etapa é realizada, por exemplo, por meio de uma medição em linha do espectro NIR. A medição é efectuada, por exemplo, por meio de um sensor óptico que está ligado a um espectrómetros NIR por meio de um cabo de fibra óptica.

Na etapa 108, é efectuada uma análise espectral do espectro NIR medido com ajuda de um modelo de calibração quimiométrico. Desta resulta, na etapa 110, a composição isomérica real da mistura G_i . Na etapa 112 é feita a diferença a partir dos valores pretendido e real da composição isomérica da mistura G_i . Com base neste valor diferencial é efectuada uma regulação *a posteriori* da unidade de produção de isómeros na etapa 114. Na etapa 116 é incrementado o índice i e é medido o espectro próximo na etapa 106. Esta sequência é repetida até estar determinada a composição isomérico real para todas as misturas G_i . Em seguida repõe-se o índice i , de modo a serem determinadas de modo contínuo, a intervalos de tempo relativamente curtos, de, por exemplo, poucos minutos, as composições isoméricas reais de várias misturas G_i e se realizar uma regulação *a posteriori* em tempo real.

A figura 2 mostra uma unidade de separação de isómeros 200, para a preparação de misturas de isómeros G_1 e G_2 com concentrações de isómeros definidas em cada caso a partir de uma mistura de isómeros em bruto. Por exemplo, obtém-se na zona do pé 202 da unidade de separação de isómeros por destilação 200 a mistura G_1 e na zona da cabeça 204 da unidade de separação de isómeros 200 obtém-se a mistura G_2 .

Pelo menos à saída da zona do pé 202 da unidade de separação de isómeros 200 encontra-se uma célula detectora óptica 206. A célula detectora 206 inclui um sensor NIR e pode ser construída, por exemplo, com a "Janela de processamento à prova de pressão", reivindicada na WO 00/58711. A célula detectora 206 está preferencialmente ligada por meio de fibra óptica 208 a um espectrómetro 210. O espectrómetro 210 produz um espectro que é introduzido num modelo de calibração quimiométrico 212. O modelo de calibração quimiométrico 212 pode ser realizado por meio de uma unidade de avaliação separada, por exemplo um PC disponível no comércio. Em alternativa, o próprio espectrómetro 210 pode conter uma unidade de avaliação destas para o espectro.

Como resultado da análise do espectro medido, o modelo de calibração quimiométrico 212 apresenta a composição real da mistura de isómeros G_1 . Esta composição real é introduzida num regulador 214, tal como a composição pretendida da mistura de isómeros G_1 . A partir de um desvio entre a composição real e a composição pretendida, o regulador 214 emite uma variável de correcção para a regulação a *posteriori* da unidade de produção de isómeros 200.

No caso da forma de realização da figura 2, a medição do espectro da mistura G_2 não é imprescindível, uma vez que a concentração de isómeros na mistura G_2 pode ser determinada a partir das concentrações conhecidas na mistura de isómeros em bruto e da composição real da mistura G_1 .

Por outro lado, em vários locais da unidade de separação de isómeros 200, em especial em diferentes colunas, encontram-se outros sensores 206, que estão por sua vez ligados por fibra óptica ao espectrómetro 210. Neste caso, o espectrómetro 210 é operado em modo multiplex, tal como o modelo de calibração quimiométrico 212 e o regulador 214. A medição dos espectros pode também ser efectuada em

diferentes pontos da unidade de separação de isómeros 200, de preferência nas entradas, dentro do aparelho de separação e/ou numa fracção separada.

No caso da mistura de isómeros, trata-se, por exemplo, de um MDI monomérico em bruto, o qual consiste em três isómeros 2,4'-MDI, 2,2'-MDI e 4,4'-MDI.

O regulador 214 pode ser concretizado por meio de um sistema de controlo processual da unidade de separação de isómeros 200. Em alternativa é também possível indicar os resultados da medição, por exemplo numa unidade indicadora de uma consola da unidade de separação de isómeros 200, de modo que estes possam ser regulados manualmente.

A figura 3 mostra uma unidade de mistura de isómeros 216. Os elementos da unidade de mistura de isómeros 216, que correspondem aos elementos da unidade de separação de isómeros 200, encontram-se identificados na figura 3 com as mesmas referências. A unidade de mistura de isómeros 216 destina-se à preparação de uma mistura de isómeros com uma determinada composição pretendida de diferentes isómeros. Para a mistura de isómeros preparada na unidade de mistura de isómeros 216 é determinado um espectro por meio da célula detectora 206, que está ligada por um cabo de fibra óptica 208 a um espectrómetro 210, espectro esse que é introduzido num modelo de calibração 212 quimiométrico multivariável. Como resultado da análise do espectro medido, o modelo de calibração quimiométrico 212 apresenta a composição real da mistura de isómeros. Esta composição real é introduzida num regulador 214, bem como a composição pretendida da mistura de isómeros. A partir de um desvio entre a composição real e a composição pretendida, o regulador 214 emite uma variável de correcção para a regulação *a posteriori* da unidade de mistura de isómeros 216.

Para a preparação da mistura de isómeros são introduzidos na unidade de mistura de isómeros dois ou mais isómeros puros ou misturas de isómeros g_1 , g_2 , ... Neste caso, pode-se tratar, por exemplo, de isómeros puros TDI e/ou misturas de isómeros TDI. Para a supervisão das composições dos isómeros ou das misturas de isómeros g_1 , g_2 , ... podem encontrar-se células detectoras 206 nas entradas correspondentes da unidade de mistura de isómeros, que estão igualmente ligadas ao espectrómetro 210, para supervisionar as composições reais da matéria-prima g_1 , g_2 , ...

A figura 4 mostra exemplos dos espectros correspondentes, isto é, o espectro 300 para 4,4'-MDI puro, o espectro 302 para 2,4'-MDI e o espectro 304 para 2,2'-MDI. Tal como é evidente na figura 4, estes espectros 300, 302, 304 são semelhantes.

A figura 5 mostra o espectro 400 de uma mistura de isómeros constituída por 0,34% de 2,4'-MDI em 4,4'-MDI. Esta mistura é obtida, por exemplo como mistura G_1 na zona do pé 202 da unidade de separação de isómeros (comparar com a figura 1). A figura 5 mostra ainda o espectro 402 de uma mistura de isómeros constituída por 2,12% de 2,4'-MDI em 4,4'-MDI. Tal como é evidente na figura 5, os espectros destas misturas de isómeros são quase congruentes.

A figura 6 mostra o espectro diferencial entre os espectros 402 e 400 da figura 5. De preferência, são utilizadas apenas as bandas de frequência 502 e/ou 504 e/ou 506 para a avaliação no modelo de calibração multivariável 212 (comparar com a figura 2). As bandas preferidas para a avaliação do espectro são, especialmente, de 5000-7000 cm^{-1} , de preferência 6250-6080 cm^{-1} ou 5840-5650 cm^{-1} . Deste modo é possível determinar concentrações reais de isómeros, numa mistura de isómeros, por exemplo no intervalo de 0,01% a 99,99% com uma exactidão absoluta inferior a 0,1%. Pode,

portanto, efectuar-se uma intervenção de regulação a um desvio do valor pretendido de apenas 0,1%, de modo que é fornecida uma qualidade de produto praticamente uniforme a cada momento, em especial no caso de uma regulação totalmente automática.

Os espectros de absorção continuam a ser processados, seja como espectros originais seja como espectros de desvio primeiro, segundo ou superiores. De preferência, continua-se a processar os primeiros espectros de desvio.

A figura 7 revela os espectros correspondentes para diferentes misturas de 2,4-TDI e 2,6-TDI. Para uma mistura de isómeros de 67% de 2,4-TDI com o resto de 2,6-TDI, obtém-se do espectro 700; para 81% de 2,4-TDI com o resto de 2,6-TDI obtém-se o espectro 702; para uma concentração de 99,5% de 2,4-TDI com um resíduo de 2,6-TDI, obtém-se o espectro 704. Tal como é evidente na figura 7, estes espectros 700, 702 e 704 são muito semelhantes. Além disso, torna-se possível em especial determinar com exactidão mesmo pequenas diferenças de concentração.

A figura 8 mostra a curva de calibração para a determinação de 2,4-TDI em 2,6-TDI. Neste caso torna-se evidente que a análise quantitativa é possível com uma grande exactidão, apesar da semelhança dos espectros. As bandas de frequência preferidas para a avaliação do espectro são, especialmente, as bandas de frequência de 4500-9000 cm^{-1} , de preferência 5610-6220 cm^{-1} bem como 5240-5480 cm^{-1} .

Lista de referências

Unidade de separação de isómeros	200
Zona do pé	202
Zona da cabeça	204
Célula detectora	206
Fibra óptica	208

Espectros	210
Modelo de calibração quimiométrico	212
Regulador	214
Unidade de mistura de isómeros	216
Espectro de 4,4'-MDI	300
Espectro de 2,4'-MDI	302
Espectro de 2,2'-MDI	304
Espectro	400
Espectro	402
Espectro	500
Banda de frequências	502
Banda de frequências	504
Banda de frequências	506
Espectro	700
Espectro	702
Espectro	704

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

A lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor, não sendo parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- DE 02139269 [0017]
- WO 9741420 A [0017]
- WO 9829787 A [0017]
- WO 9931485 A [0017] [0020]
- JP 11350368 B [0017]
- WO 200020834 A [0017]
- JP 2000146835 B [0017]
- JP 2000298512 B [0017]
- WO 200204394 A [0017]
- WO 200212969 A [0017]
- WO 9531709 A [0017]
- US 5707870 A [0017]
- US 5712481 A [0017]
- WO 200068664 A [0017]
- WO 0002035 A [0020]
- US 005717209 A [0020]
- US 006228650 B [0020]
- US 6339222 B [0020]
- WO 0068664 A [0020]
- DE 10005130 A1 [0020] [0023]
- US 6162644 A [0022]
- WO 0058711 A [0042]

Literatura não relacionada com patentes referida na descrição

- **J. Workman ; J. Near.** A review of process near infrared spectroscopy: 1980-1994. *Infrared Spectroscopy*, 1993, vol. 1, 221-245 [0018]
- **Raphael Vieira.** In-line and In Situ Monitoring of Semi-Batch Emulsion Copolymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy. *J Applied Polymer Science*, 2002, vol. 84, 2 670-2 682 [0019]

- **T. Rohe.** Near Infrared (NIR) spectroscopy for inline monitoring of polymer extrusion processes. *Talanta*, 1999, vol. 50, 283-290 **[0019]**
- **C. Miller.** Chemometrics for on-line spectroscopy applications - theory and practice. *J Chemometrics*, 2000, vol. 14, 513-528 **[0019]**
- Multivariate Analysis of Near-Infrared Spectra Using G-Programming Language. *J. Chem. Inf.Comput. Sci.*, 2000, vol. 40, 1 093-1 100 **[0019]**

Lisboa, 28/08/2009

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a determinação de concentrações de isómeros de diisocianato de metileno-difenilo (MDI) numa mistura de isómeros de diisocianato de metileno-difenilo, em que
 - a) é recolhido um espectro de infravermelhos próximos (NIR) da mistura de isómeros de diisocianato de metileno-difenilo,
 - b) o espectro é introduzido num modelo de calibração quimiométrico e
 - c) o espectro no modelo de calibração quimiométrico é avaliado numa banda de frequência de $6250 - 6080 \text{ cm}^{-1}$ ou $5840 - 5650 \text{ cm}^{-1}$.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1 com uma mistura de isómeros de diisocianato de metileno-difenilo de 2,4'-MDI e 4,4'-MDI.
3. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores 1 a 2, **caracterizado por** se proceder à recolha do espectro em especial na linha de produção, sem recolha em linha de amostra.
4. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores 1 a 3, em que o resultado da determinação da composição de isómeros é empregue para o controlo e/ou regulação, de preferência para regulação automática.
5. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores 1 a 4, **caracterizado por** as concentrações de isómeros, na mistura de isómeros, se situarem no intervalo de 0,01% a 99,99%.
6. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores 1 a 5, **caracterizado por** se proceder à avaliação do espectro com um modelo quimiométrico, com um processo de mínimos quadrados parciais.
7. Processo para a regulação de uma unidade de produção de isómeros para a preparação de uma mistura de isómeros de

diisocianato de metileno-difenilo, com uma composição teórica de isómeros de acordo com uma das reivindicações anteriores

- registo um espectro de infravermelhos próximos (NIR) da mistura de isómeros de diisocianato de metileno-difenilo,
- introdução do espectro num modelo de calibração quimiométrico, para a determinação de uma composição real de isómeros da mistura de isómeros,

em que a avaliação do espectro da mistura de isómeros de diisocianato metileno-difenilo é efectuada no modelo de calibração quimiométrico, numa banda de frequência de 6250-6080 cm^{-1} ou 5840-5650 cm^{-1}

- determinação subsequente de um desvio entre o pretendido e o real e

regulação de um ou vários parâmetros processuais da unidade de isómeros, com base no desvio entre o pretendido e o real.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a preparação da mistura de isómeros é efectuada na unidade de produção de isómeros de isocianatos por meio de destilação ou de cristalização.

9. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores 7 a 8, **caracterizado por** se proceder à medição do espectro em linha, em especial na linha de produção.

Lisboa, 28/08/2009

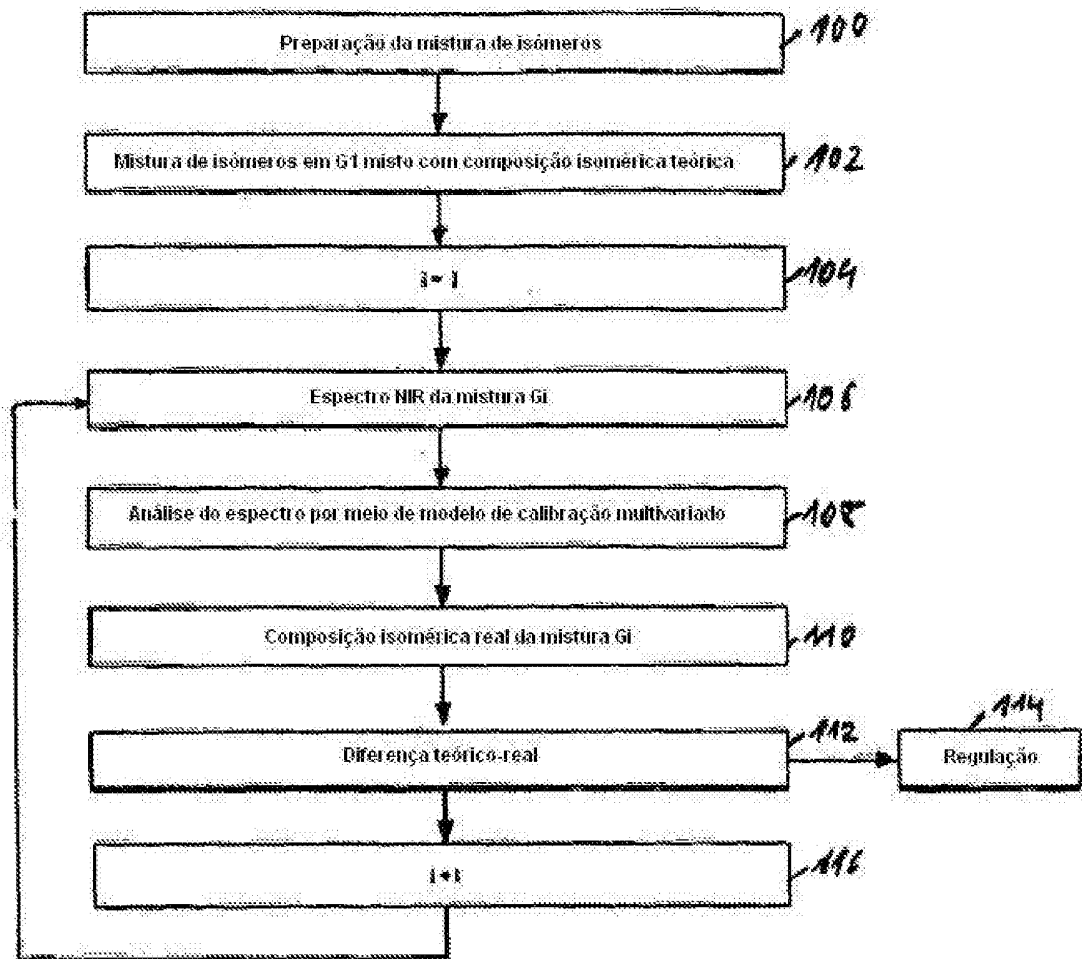


Fig. 1

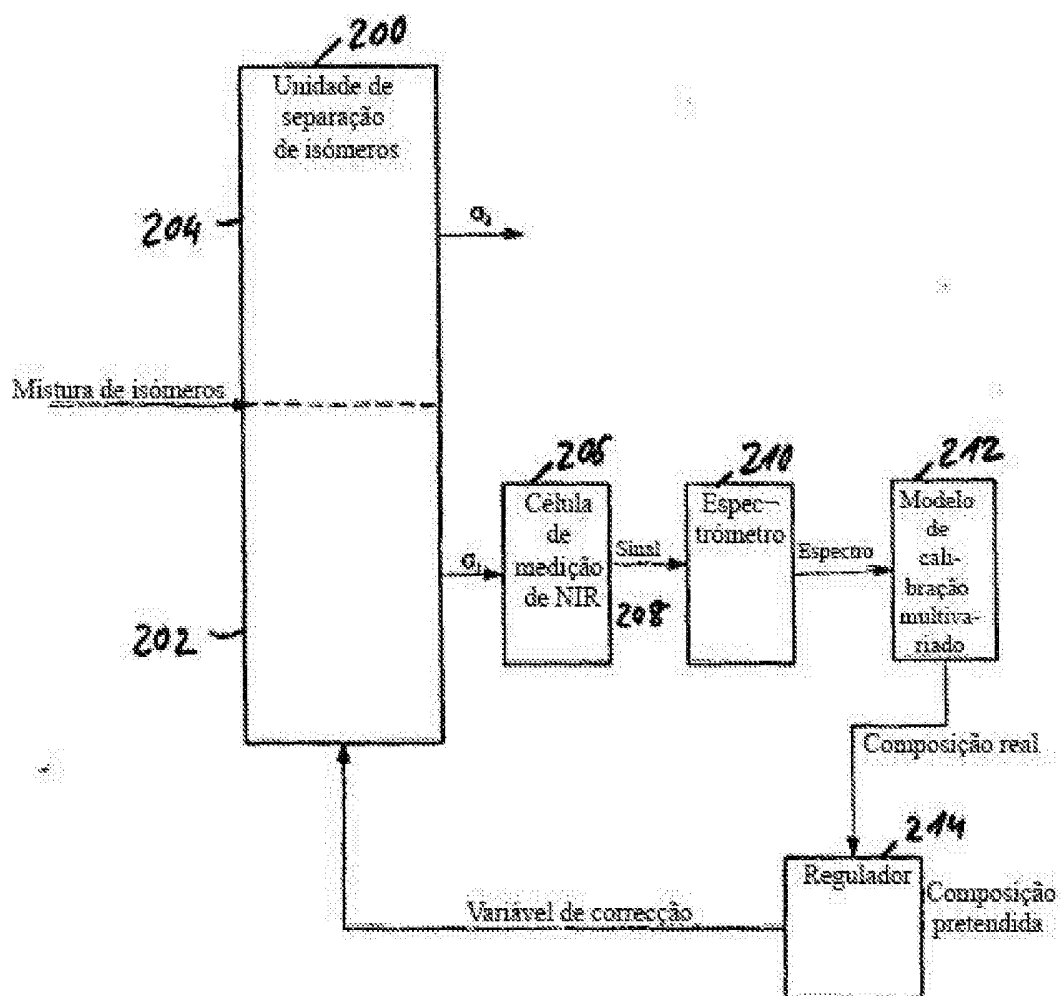


Fig. 2

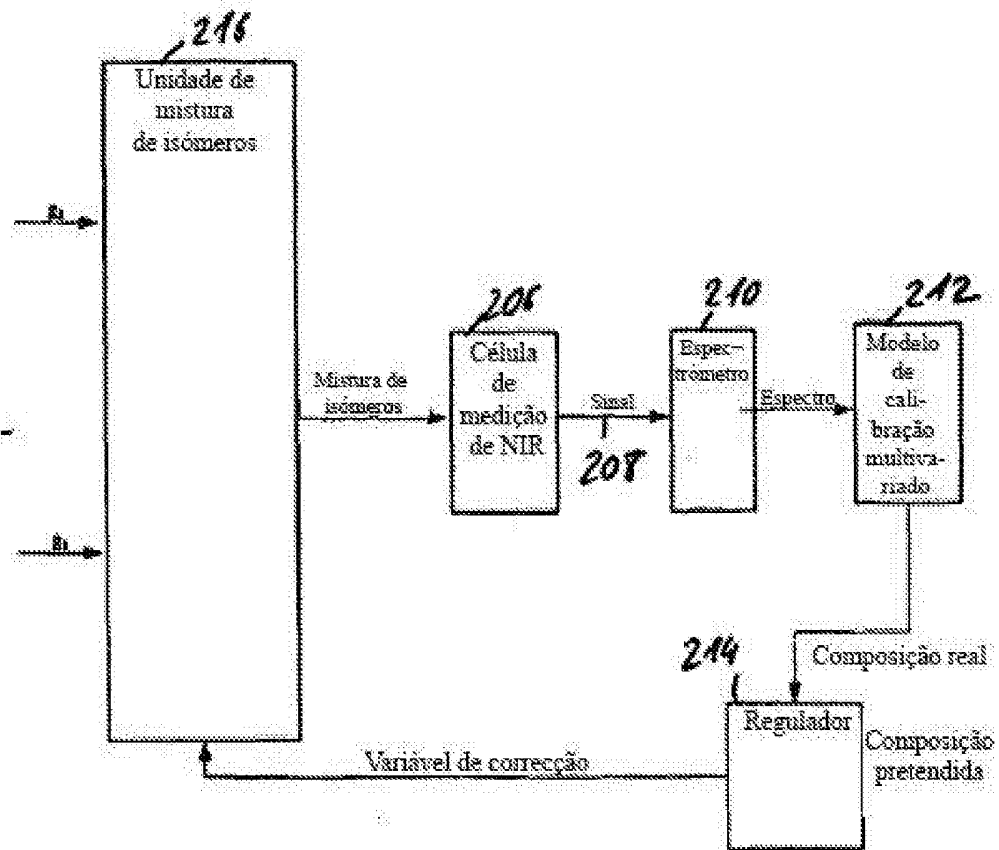


Fig.3

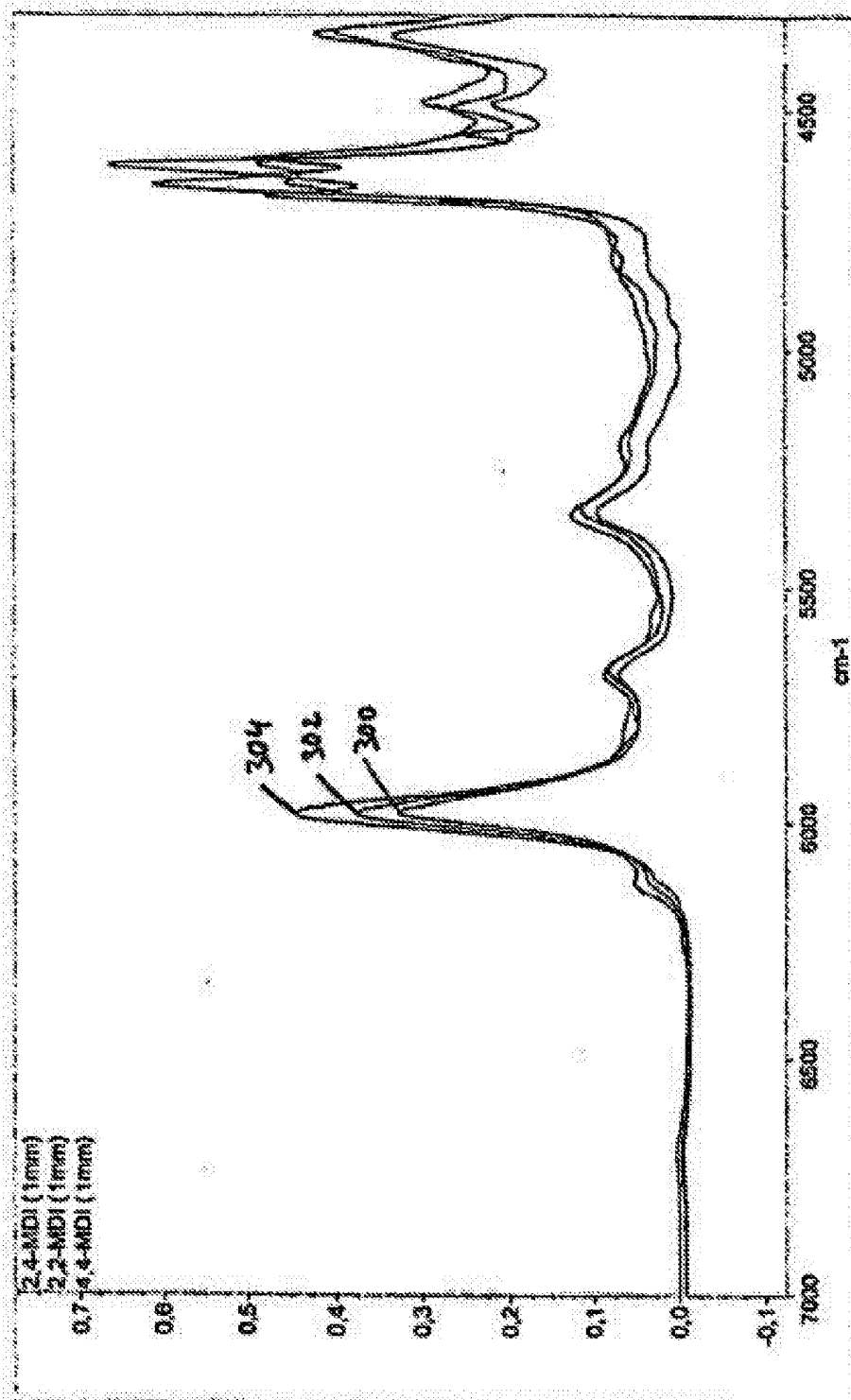


Fig. 4

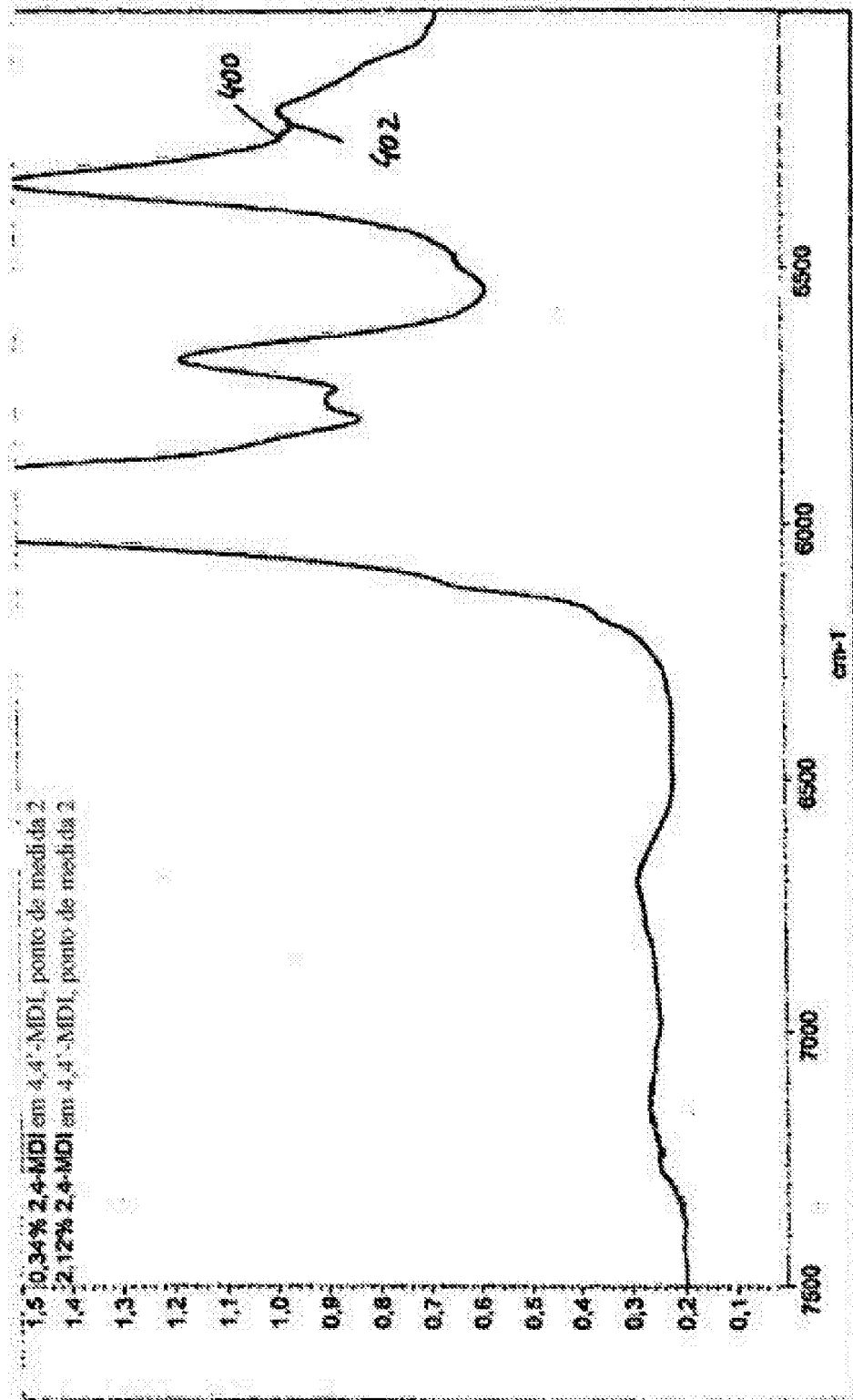


Fig. 5

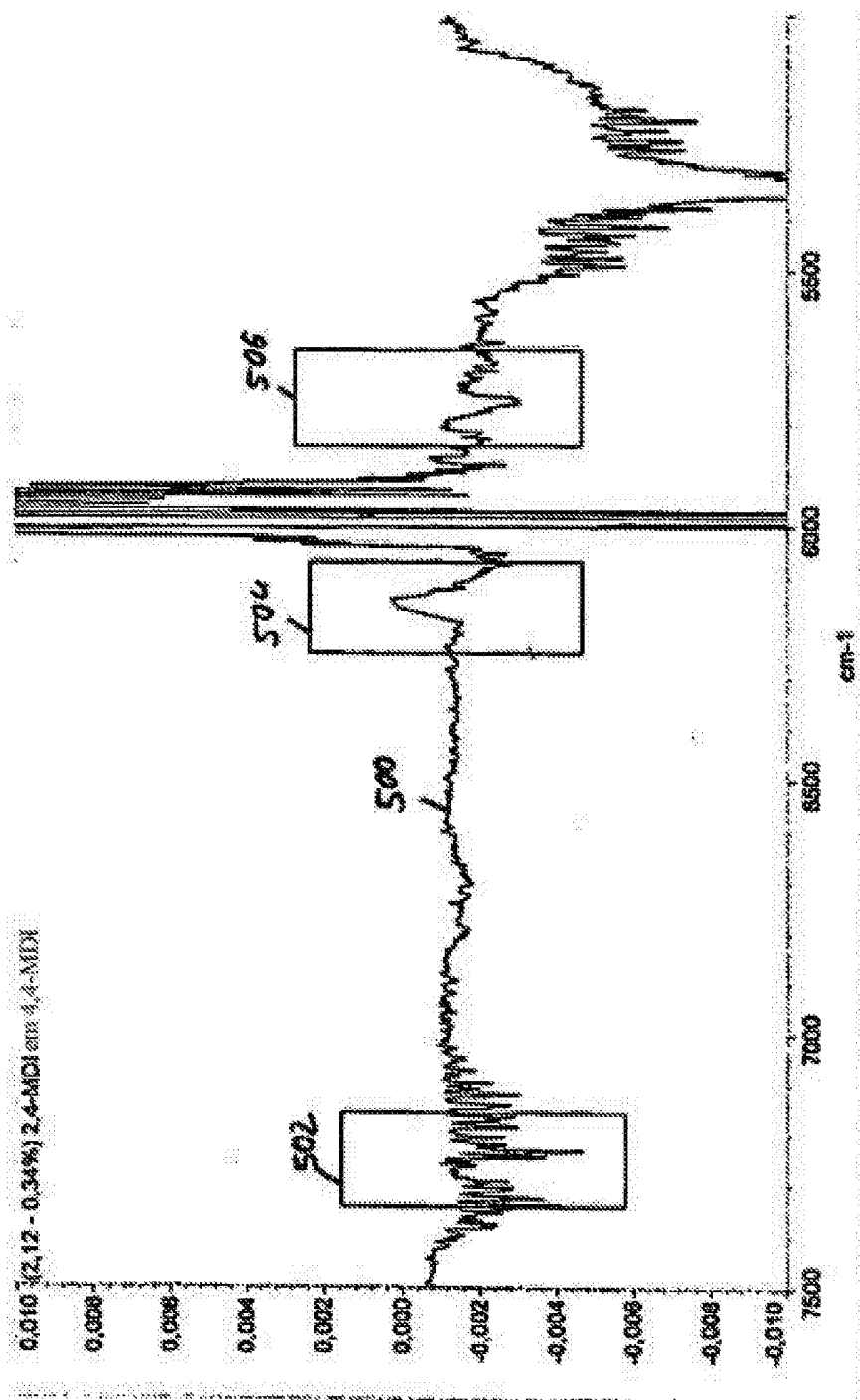


Fig. 6

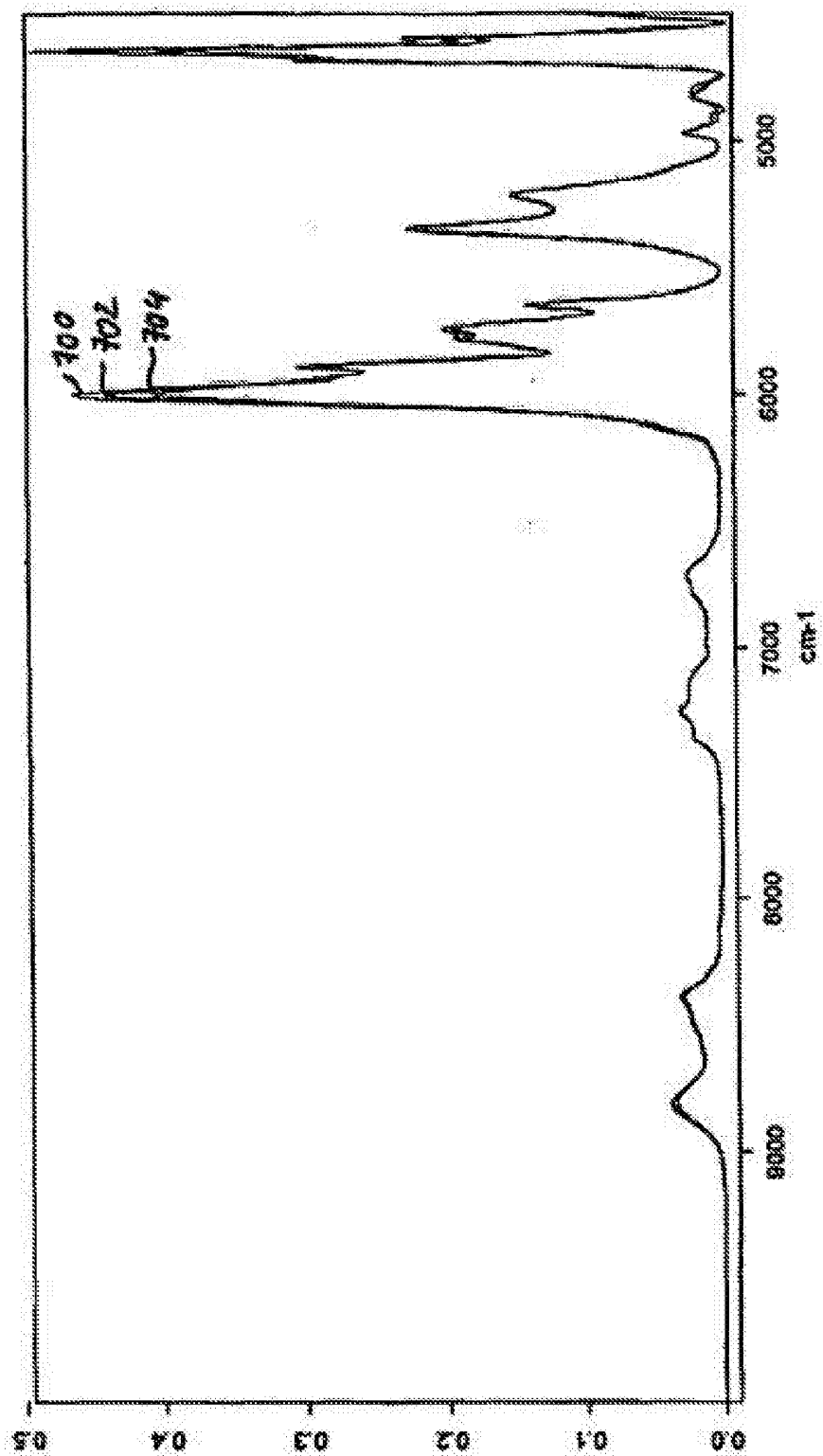


Fig. 7

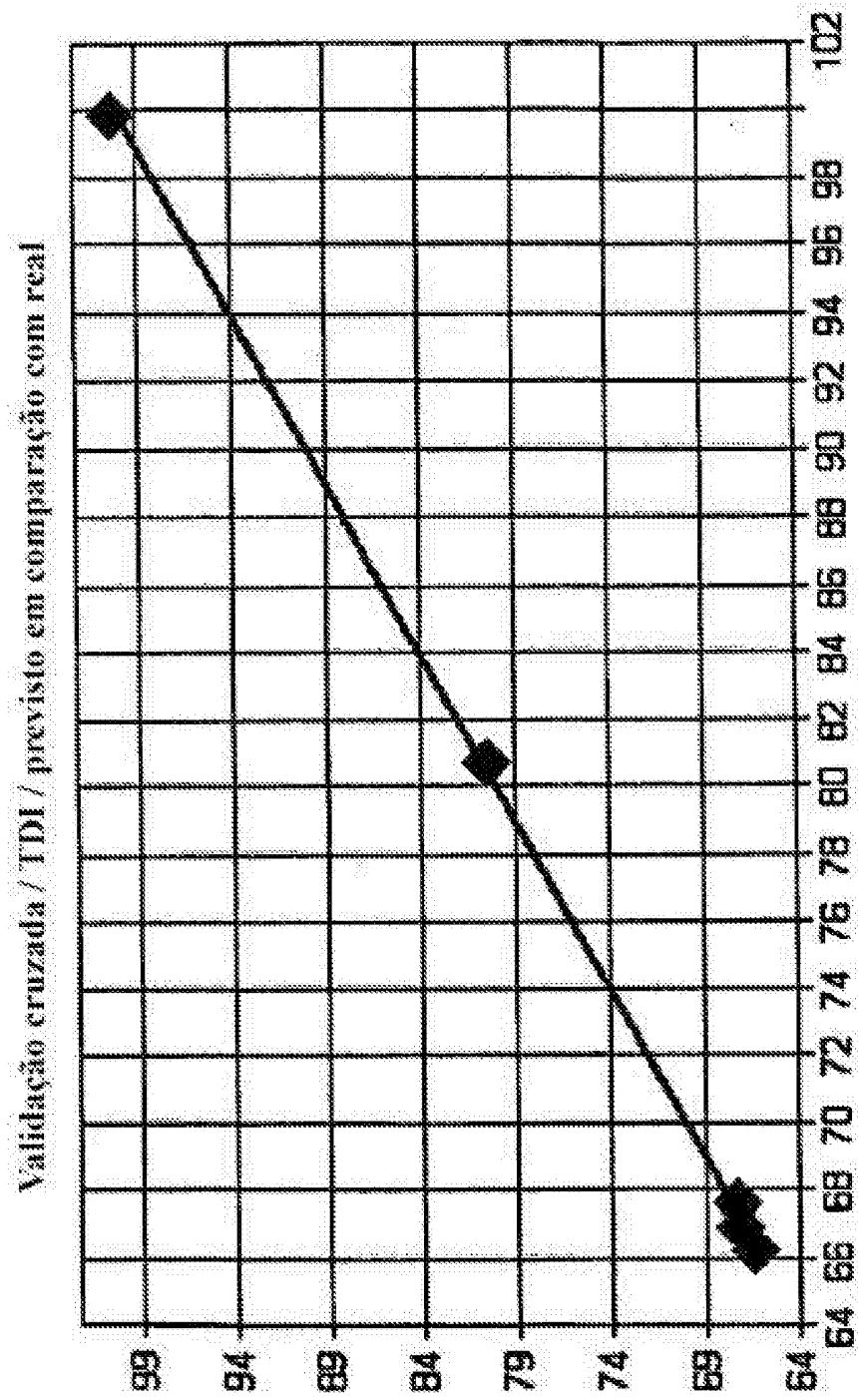


Fig. 8