



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 277 009**

(51) Int. Cl.:  
**C07C 209/78** (2006.01)  
**C07C 263/10** (2006.01)  
**C08G 18/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03020534 .8**  
(86) Fecha de presentación : **17.09.2003**  
(87) Número de publicación de la solicitud: **1403242**  
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de poliisocianatos de la serie del difenilmetano por fosgenación de poliamina no neutralizada de la serie del difenilmetano.**

(30) Prioridad: **30.09.2002 DE 102 45 703**

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.  
51368 Leverkusen, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2007**

(72) Inventor/es: **Koch, Daniel;  
Pirkl, Hans-Georg;  
Hagen, Torsten y  
Wershofen, Stefan**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2007**

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

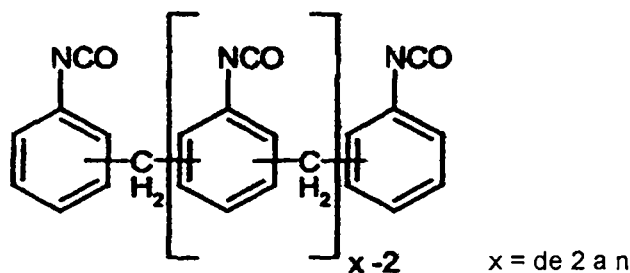
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

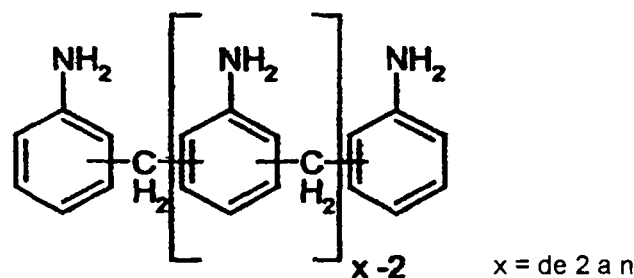
Procedimiento para la preparación de poliisocianatos de la serie del difenilmetano por fosgenación de poliamina no neutralizada de la serie del difenilmetano.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos de la serie del difenilmetano, que se obtienen por reacción con fosgeno de las poliaminas correspondientes de la serie del difenilmetano.

Por poliisocianatos de la serie del difenilmetano se entienden isocianatos y mezclas de isocianatos del siguiente tipo:



Análogamente, por poliaminas de la serie del difenilmetano se entienden compuestos y mezclas de compuestos del siguiente tipo:



La preparación de isocianatos a escala industrial mediante la reacción de aminas con fosgeno en disolventes es conocida y está descrita detalladamente en la bibliografía (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 13, páginas 347-357, editorial Chemie GmbH, Weinheim, 1977). Mediante este procedimiento se produce la mezcla de poliisocianatos que sirve como componente de poliisocianato en la preparación de espumas de poliuretano y otros plásticos de poliuretano, producidos mediante el procedimiento de poliadición.

La preparación continua, discontinua o semicontinua de poliaminas de la serie del difenilmetano, en lo sucesivo también denominadas MDA, está descrita en numerosas patentes y publicaciones. Usualmente, la preparación se lleva a cabo por reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. Habitualmente se usa HCl como catalizador ácido. Al final del proceso según el estado de la técnica se neutraliza y con ello se gasta el catalizador por adición de una base, antes de las etapas concluyentes de tratamiento (como, por ejemplo, la eliminación del exceso de anilina mediante destilación).

Los productos principales de la reacción de anilina y formaldehído catalizada por ácido son la diamina 4,4'-MDA, sus isómeros de posición 2,4'-MDA y 2,2'-MDA, así como poliaminas homólogas superiores de la serie del difenilmetano. Los poliisocianatos de la serie del difenilmetano, en lo sucesivo denominados MDI, se preparan por fosgenación de las poliaminas correspondientes. Los poliisocianatos de la serie del difenilmetano así preparados aquí contienen los diferentes isómeros de isocianatos y sus homólogos superiores con la misma composición que las poliaminas, a partir de las cuales se produjeron. El parámetro de control para influir en la distribución de los isómeros es la cantidad usada de catalizador ácido en el proceso de la reacción de anilina y formaldehído catalizada por ácido. Por ello, para poder preparar MDI con la distribución deseada de isómeros, en parte deben usarse considerables cantidades de catalizador ácido y por consiguiente cantidades considerables de base para la neutralización del catalizador ácido. En consecuencia, además se producen cantidades mayores de corrientes de aguas residuales que contienen sales y, en forma correspondiente, un alto costo de tratamiento posterior y eliminación.

Desde hace bastante tiempo, la meta de numerosos ensayos y trabajos que están descritos en la bibliografía es encontrar procedimientos para evitar o atenuar estos problemas. Así, por ejemplo, el documento WO-A1-0174755 describe la preparación de poliaminas de la serie del difenilmetano en presencia de catalizadores heterogéneos que adoptan la función de catalizador ácido. En contraste con los catalizadores homogéneos usados habitualmente, este tipo de catalizador puede separarse fácilmente de la mezcla de reacción y, por lo tanto, no necesita neutralizarse antes

del tratamiento posterior. Pero la desventaja de este procedimiento es que en el transcurso del tiempo se desactiva la sustancia sólida ácida y que el espectro de productos accesibles mediante el uso de estos catalizadores es limitado. El documento EP-A1-1167343 describe la preparación de MDA según el estado de la técnica con una ampliación por una separación adicional de los isómeros 2,4'-MDA y 2,2'-MDA, así como por su reacción con formaldehído y el retorno de esta mezcla al inicio del proceso. Así preferentemente se hacen reaccionar los isómeros retornados para obtener componentes de MDA de mayor peso molecular. De esta manera, se atenúa la conexión estrecha entre la adición del catalizador y la formación de 2,4'- y 2,2'-MDA por la introducción de otro parámetro. Sin embargo, la desventaja de este procedimiento es que la reacción de los isómeros retornados para formar homólogos superiores de MDA puede influir negativamente en las propiedades de producto del MDI producido mediante la subsiguiente fosgenación, y que la separación de los isómeros requiere un costo adicional de aparatos para la destilación.

Por ello, era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento técnico para la preparación de poliisocianatos de la serie del difenilmetano, mediante el cual pudiera reducirse o evitarse el gasto de catalizador ácido, y en consecuencia de base, para la neutralización en la etapa de la preparación de las MDA.

Según la invención, se alcanza el objetivo mediante un procedimiento para la preparación de poliisocianatos de la serie del difenilmetano, en el que

- a) se hacen reaccionar anilina y formaldehído en presencia de HCl para obtener una mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, anilina y agua, y después
- b) se elimina el exceso de anilina y agua por destilación en presencia de un medio de arrastre, obteniéndose una mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, así como anilina en un contenido máximo del 10% en peso respecto a las poliaminas, y agua en un contenido máximo del 5% en peso respecto a las poliaminas, y después
- c) se fosgena la mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, así como anilina en un contenido máximo del 10% en peso respecto a las poliaminas, y agua en un contenido máximo del 5% en peso respecto a las poliaminas.

El procedimiento puede llevarse a cabo en forma continua, discontinua o semicontinua. Mediante el procedimiento pueden producirse poliisocianatos de la serie del difenilmetano sin neutralizar el catalizador ácido HCl en la etapa de la preparación de las MDA.

La poliamina o la mezcla de poliaminas de la serie del difenilmetano producidas mediante el procedimiento en la etapa a) se obtiene por condensación de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido (H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3 (2), 209 (1974), M. V. Moore en: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3ª edición, Nueva York, 2, 338-348 (1978)). Para el procedimiento según la invención aquí no es relevante si la anilina y el formaldehído en primer lugar se mezclan en ausencia de HCl y se añade el HCl a continuación o si se hace reaccionar una mezcla de anilina y HCl con formaldehído.

Usualmente se obtienen mezclas apropiadas de poliaminas de la serie del difenilmetano mediante la condensación de anilina y formaldehído en la relación molar de cantidades de sustancia de 20:1 a 1,6:1, preferentemente de 10:1 a 1,8:1, así como en una relación molar de cantidades de sustancia de anilina y HCl de 50:1 a 1:1, preferentemente de 20:1 a 2:1.

Por lo general, industrialmente se añade el formaldehído en forma de solución acuosa. Sin embargo, también pueden usarse otros compuestos que proporcionen grupos metileno como por ejemplo polioximetilenglicol, paraformaldehído o trioxano.

Como catalizadores ácidos para la preparación de MDA demostraron ser apropiados ácidos fuertes orgánicos y preferentemente inorgánicos. Para el procedimiento según la invención, como catalizador ácido es exclusivamente apropiado el HCl, preferentemente en forma de solución acuosa.

En una realización preferida del procedimiento, en primer lugar se reúnen anilina y HCl. En una etapa siguiente, dado el caso, después de la evacuación de calor, a esta mezcla se añade formaldehído a temperaturas de entre 20°C y 100°C, preferentemente a 30°C hasta 70°C, mezclando de forma apropiada, y a continuación se somete a una reacción previa en un aparato apropiado de tiempo de permanencia. La reacción previa se lleva a cabo a temperaturas de entre 20°C y 100°C, preferentemente en el intervalo de temperaturas de entre 30°C y 80°C. A continuación del mezclado y de la reacción previa se lleva la temperatura de la mezcla de reacción hasta 100°C a 250°C, preferentemente hasta 100°C a 180°C, muy preferentemente hasta 100°C a 160°C, en etapas o continuamente y, dado el caso, a presión elevada.

Sin embargo, también es posible mezclar en primer lugar la anilina y el formaldehído en ausencia de HCl, en el intervalo de temperaturas de 5°C a 130°C, preferentemente de 40°C a 110°C, muy preferentemente de 60°C a 100°C y hacerlos reaccionar de esta forma. Aquí se forman productos de condensación de anilina y formaldehído (llamados aminal). A continuación de la formación de aminal puede eliminarse agua que está presente en la mezcla de reacción, mediante separación de fases u otras etapas apropiadas de procedimiento, por ejemplo por destilación. En otra etapa del procedimiento se mezcla el producto de condensación de forma apropiada con HCl, y en un aparato de tiempo de

permanencia se somete a una reacción previa a 20°C hasta 100°C, preferentemente a 30°C hasta 80°C. A continuación, se lleva la temperatura de la mezcla de reacción hasta 100°C a 250°C, preferentemente hasta 100°C a 180°C, con especial preferencia, hasta 100°C a 160°C, en etapas o de forma continua y, dado el caso, a presión elevada.

- 5 La reacción de anilina y formaldehído en presencia de HCl para obtener poliaminas de la serie del difenilmetano puede llevarse a cabo en presencia de otras sustancias (por ejemplo, disolventes, sales, ácidos orgánicos e inorgánicos).

La mezcla de productos obtenida en la etapa a), además de las MDA deseadas, contiene anilina añadida en exceso, agua, HCl como catalizador, así como, dado el caso, otras sustancias que se han añadido al proceso. Antes de la  
10 reacción de esta mezcla para obtener el MDI correspondiente mediante fosgenación, de la mezcla debe eliminarse en gran medida la anilina en exceso y el agua. Deben ajustarse contenidos de anilina de un máximo del 10% en peso, preferentemente de un máximo del 2% en peso, con especial preferencia de un máximo del 0,2% en peso respecto a las poliaminas, y contenidos de agua de un máximo del 5% en peso, preferentemente de un máximo del 1% en peso, con especial preferencia de un máximo del 0,1% en peso respecto a las poliaminas.

15 Antes de la fosgenación debe eliminarse en alto grado la anilina de la mezcla de productos obtenida en la etapa a) porque la anilina reaccionaría en la fosgenación, resultando fenilisocianato. Pero el fenilisocianato, debido a su monofuncionalidad interruptora de cadena es indeseado en el MDI.

20 Debe eliminarse el agua porque el agua presente en la fosgenación reaccionaría tanto con el fosgeno como con los productos y productos intermedios de la fosgenación y de esta manera resultaría un menor rendimiento y se formarían productos secundarios indeseados en el MDI.

La eliminación de la anilina en la etapa b) se logra por destilación, aunque la anilina se encuentre al menos  
25 parcialmente protonizada debido a la reacción con HCl. Preferentemente, como medio de arrastre para eliminar la anilina se usa agua que de cualquier manera se encuentra en la mezcla de reacción y también debe eliminarse. Pero también es posible usar otros medios de arrastre, orgánicos o inorgánicos. Por ejemplo, es posible usar como medio de arrastre el disolvente que también se usa en la fosgenación.

30 La separación de la anilina y del agua se realiza ventajosamente conduciendo la mezcla de reacción ácida de la condensación de anilina/formaldehído a una columna de destilación. La mezcla de anilina y agua y, dado el caso, de un medio de arrastre adicional, se recoge en la cabeza de la columna como fracción de bajo punto de ebullición. Dado el caso, puede devolverse la anilina a la preparación de MDA (por ejemplo, mediante separación de fases), después del procesamiento. La mezcla de productos que queda en el depósito de decantación está altamente exenta de anilina y de  
35 agua y contiene anilina en contenidos de un máximo del 10,0% en peso respecto a las poliaminas contenidas, y agua en contenidos de un máximo del 5,0% en peso respecto a las poliaminas contenidas. Para ajustar los bajos contenidos deseados de anilina, se necesita una nueva adición de agua y/o de otro medio de arrastre. Esto puede realizarse por ejemplo por introducción de una cantidad correspondiente de agua y/o de disolvente en el material que ingresa en la etapa de destilación. Pero también es posible introducir la cantidad necesaria de agua y/o de disolvente en forma de  
40 vapor en la etapa de destilación y de esta forma, introducir simultáneamente la energía necesaria para la destilación.

También es posible llevar a cabo la separación de anilina y agua en varias etapas, preferentemente en dos etapas. Aquí, en primer lugar puede efectuarse la separación de la anilina por destilación con agua como medio de arrastre, y  
45 después, en una segunda etapa de destilación, la separación de agua usando otro agente de arrastre.

Los contenidos de anilina deben ajustarse a un contenido máximo del 10% en peso, preferentemente a un contenido máximo del 2% en peso, con especial preferencia a un contenido máximo del 0,2% en peso respecto a las poliaminas, y los contenidos de agua deben ajustarse a contenidos de un máximo del 5% en peso, preferentemente de un máximo del 1% en peso, con especial preferencia de un máximo del 0,1% en peso respecto a las poliaminas.

50 La mezcla de productos así obtenida contiene poliaminas de la serie del difenilmetano y HCl como componentes principales, así como, dado el caso, contenidos de anilina y agua remanentes, encontrándose las poliaminas y, dado el caso, la anilina parcialmente en forma protonizada. De cualquier forma, a continuación puede hacerse reaccionar esta mezcla de productos con fosgeno en un disolvente orgánico inerte para obtener los isocianatos correspondientes. Recomendablemente, la relación molar de poliamina respecto al fosgeno se ajusta de tal forma que por mol de función  
55 amina en la poliamina se añadan de 1 a 10 mol, preferentemente de 1,2 a 6 mol de fosgeno. Como disolventes inertes para la etapa de la fosgenación demostraron ser apropiados hidrocarburos clorados, aromáticos como por ejemplo monoclorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, los toluenos y xilenos correspondientes (dado el caso clorados), así como cloroetilbenceno. En particular, pueden usarse monoclorobenceno, diclorobenceno o mezclas de  
60 estos clorobencenos como disolventes orgánicos inertes. Preferentemente, se calcula la cantidad de disolvente de manera que la mezcla de reacción presente un contenido de MDI de 2 a 50% en peso, preferentemente de entre 5 y 30% en peso respecto al peso total de la mezcla de reacción. Después de terminada la reacción de amina y fosgeno, de la mezcla de reacción se separan el exceso de fosgeno, disolventes orgánicos inertes y HCl. El HCl separado está compuesto por el HCl formado en la fosgenación de MDA con fosgeno y el HCl usado como catalizador para la  
65 reacción de la anilina con formaldehído para obtener MDA. Como producto se obtiene MDI, que puede someterse a otras etapas de procesamiento.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que puede prescindirse del uso de una base como NaOH para la neutralización de HCl usado. De esta forma, se evitan corrientes de aguas residuales que contienen sales y el consiguiente costo de tratamiento y eliminación. El HCl usado como catalizador en la condensación de anilina y formaldehído se recupera en la fosgenación como sustancia de valor, y después de un tratamiento correspondiente puede retornarse al procedimiento de preparación de MDA. Además, puede prescindirse de una etapa de neutralización y de lavado en el procedimiento de obtención de MDA.

#### Ejemplo

A 513 g de anilina en el transcurso de 20 min se añadieron simultáneamente por goteo a 80°C 884 g de anilina y 486 g de una solución acuosa de formaldehído al 32%. Después de la adición se agitó durante 10 min más y a continuación se efectuó una separación de fases a 70-80°C. De la fase orgánica se templó una cantidad de 356 g a 35°C y, a continuación, en el transcurso de 30 min a esta temperatura se añadieron la fase orgánica restante y 427 g de un ácido clorhídrico acuoso al 32%. Después de finalizada la adición y de un tiempo de agitación posterior de 30 minutos a esta temperatura, durante 10 min se calentó hasta 60°C y se mantuvo durante 30 min a esta temperatura. A continuación, en el transcurso de 30 min se calentó hasta temperatura de reflujo y se agitó durante 10 h a reflujo.

Se transfirieron 1177 g de la mezcla ácida de condensación producida a un aparato de destilación discontinua y mediante la insuflación de vapor de agua en la caldera, en ésta se ajustó un contenido de anilina menor del 0,1% en peso respecto a la poliamina. A la mezcla de la caldera altamente exenta de anilina así obtenida, pero que aún contenía agua y HCl, en un segundo aparato de destilación se le añadió clorobenceno en forma continua manteniendo la mezcla en ebullición durante el tiempo necesario para que el contenido de agua en la caldera hubiera caído hasta por debajo del 0,1% en peso respecto a la poliamina. La mezcla que se condensa en la cabeza, constituida por clorobenceno y agua, puede separarse por separación de fases para retornar el clorobenceno a la destilación.

La mezcla de transposición de la condensación de anilina/formaldehído que ahora se encontraba en forma de suspensión altamente exenta de anilina y de agua en clorobenceno, fue retirada del conjunto de aparatos de destilación. A continuación se añadió clorobenceno y se ajustó un contenido de poliamina del 16% en peso respecto a la suspensión.

De esta suspensión se calentaron 300 g a 55°C y se añadieron rápidamente y con agitación vigorosa a una solución acondicionada térmicamente a 0°C de 105 g de fosgeno en 310 ml de clorobenceno. Se calentó la mezcla de reacción resultante a 100°C en el transcurso de 45 min, haciendo pasar fosgeno, y a continuación se calentó durante 10 min a temperatura de reflujo. Después de mantener otros 10 min a esta temperatura, se eliminó el clorobenceno a presión reducida, hasta llegar a una temperatura del depósito de decantación de 100°C. A continuación se calentó el isocianato bruto transparente en un conjunto de aparatos de destilación a una presión de 0,4 a 0,6 kPa, mediante un baño de calentamiento a 260°C, hasta el comienzo de la destilación de producto y después en el transcurso de 5 min se enfrió hasta temperatura ambiente.

El MDI obtenido presenta un contenido de NCO de 32,5% en peso, respecto al MDI.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos de la serie del difenilmetano, en el que

- a) se hacen reaccionar anilina y formaldehído en presencia de HCl para obtener una mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, anilina y agua, y después
- b) se eliminan el exceso de anilina y agua por destilación en presencia de un medio de arrastre, obteniéndose una mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, así como anilina en un contenido máximo del 10% en peso respecto a las poliaminas, y agua en un contenido máximo del 5% en peso respecto a las poliaminas, y después
- c) se fosgena la mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, así como anilina en un contenido máximo del 10% en peso respecto a las poliaminas, y agua en un contenido máximo del 5% en peso respecto a las poliaminas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la destilación se lleva a cabo en dos etapas, eliminándose en una primera etapa de destilación anilina en presencia de agua como medio de arrastre, y eliminándose agua en una segunda etapa de destilación.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que en la etapa b) se obtiene una mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, así como anilina en contenidos de un máximo de 2% en peso respecto a las poliaminas, y agua en un contenido máximo del 1% en peso respecto a las poliaminas, y después se fosgena en la etapa c).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa b) se obtiene una mezcla de productos que contiene poliaminas de la serie del difenilmetano, HCl, así como anilina en contenidos de un máximo del 0,2% en peso respecto a las poliaminas, y agua en un contenido máximo del 0,1% en peso respecto a las poliaminas, y después se fosgena en la etapa c).