



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 037**

51 Int. Cl.:
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 263/20 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **06011048 .3**
86 Fecha de presentación : **30.05.2006**
87 Número de publicación de la solicitud: **1734035**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Procedimiento de preparación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano.**

30 Prioridad: **10.06.2005 DE 10 2005 026 864**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2008

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

72 Inventor/es: **Keggenhoff, Berthold;**
Echterhoff, Ralf y
Serra, Ricardo

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI) que se puede llevar a cabo en etapas en dos emplazamientos diferentes.

10 Convencionalmente, el 4,4'-MDI se produce industrialmente mediante la condensación de la anilina con formaldehído catalizada con ácido, reacción de las mezclas de poliamina resultantes con fosgeno para dar una mezcla de isómeros y homólogos de MDI (diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano) y la posterior separación por destilación de la mezcla para dar 4,4'-MDI técnicamente puro, MDO polimérico y, opcionalmente, otras mezclas de isómeros. Este procedimiento se lleva a cabo en plantas de producción interconectadas en un emplazamiento de
15 producción. Tal como se describe en el Documento EP-A-1475367, por ejemplo, la primera etapa de este procedimiento es para preparar una mezcla de isómeros y homólogos de MDI (diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano). A continuación se separa de esta mezcla un destilado parcial de diisocianatos de difenilmetano que contienen 4,4-MDI como constituyente principal, usándose industrialmente el producto del calderín como MDI polimérico. A continuación se separa 4,4'-MDI puro del resto de los isómeros y diversos subproductos en este destilado
20 parcial.

Puede ser ventajoso, sin embargo, llevar a cabo estas etapas del procedimiento en dos emplazamientos de producción que opcionalmente están muy lejanos entre sí. Para dichos dos emplazamientos de producción, las etapas del procedimiento hasta la mezcla de isómeros y homólogos de MDI (diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano) podrían tener lugar en un primer emplazamiento de producción y la destilación separativa posterior de la mezcla para dar 4,4'-MDI, MDI polimérico y, opcionalmente, otras mezclas de isómeros, podría llevarse a cabo en un segundo emplazamiento de producción. Dicho procedimiento podría ser económicamente atractivo si, por ejemplo, están disponibles en un país material sin tratar y las condiciones de infraestructuras favorables, pero los mercados de clientes importantes con una obligación hacia la producción local del producto final están disponibles en otro país
30 muy lejano. Una ventaja concreta de la producción de 4,4'-MDI en la vecindad inmediata de los mercados del cliente surge del hecho de que el producto es sólido a temperatura ambiente, pero únicamente puede almacenarse durante un tiempo limitado en estado líquido debido a su tendencia a dimerizar. En consecuencia, el transporte a lo largo de grandes distancias requiere un costoso transporte en estado sólido con enfriamiento constante. Por la misma razón, ni el 4,4'-MDI puro ni el destilado bruto impuro usados para su preparación son adecuados para el transporte a granel durante períodos más largos. Por barco, el 4,4'-MDI puro se transporta en barriles (cubas, bidones), en estado sólido
35 con enfriamiento. A continuación, normalmente el producto debe fundirse de nuevo antes del uso. Es por tanto fácilmente aparente que el transporte de grandes cantidades de 4,4'-MDI a grandes distancias es un procedimiento muy caro.

40 El Documento US-A-5.258.417 describe un procedimiento para la preparación de mezclas almacenables de poliisocianato conteniendo de un 60 a un 75% en peso de 4,4'-MDI, de un 4 a un 10% de 2,4'-MDI y menos de un 1% en peso de 2,2'-MDI, siendo el resto homólogos 3,4 y superiores de MDI nuclear (poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores). Estas mezclas se preparan mezclando MDI monomérico y polimérico y son estables en almacenamiento a 25°C. La patente no incluye ninguna enseñanza con respecto a la adecuabilidad de estas mezclas para el transporte por barco, por ejemplo, de tal manera que puedan usarse posteriormente para preparar 4,4'-MDI en un emplazamiento de producción muy lejano.

Breve descripción de la invención

50 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento sencillo para la preparación de 4,4'-MDI mediante la condensación de anilina con formaldehído catalizada con ácido, la reacción de las mezclas de poliamina resultantes con fosgeno para dar una mezcla de isómeros y homólogos de MDI, y una posterior separación por destilación de la mezcla para dar 4,4'-MDI, MDI polimérico y opcionalmente otras mezclas de isómeros en una localización diferente. Es también un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento en el que un material sin tratar adecuado para la preparación de 4,4'-MDI, por ejemplo, una mezcla adecuada de MDI, puede transportarse desde un primer emplazamiento de producción a un segundo emplazamiento de producción sin las desventajas de los procedimientos de la técnica anterior.

60 Estos y otros objetos que serán aparente para aquellas personas expertas en la técnica se llevan a cabo mediante la condensación de anilina con formaldehído catalizada con ácido, la reacción de la(s) mezcla(s) de poliamina(s) resultante(s) con fosgeno para dar una mezcla de isómeros y homólogos de MDI (diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano) en una primera instalación de producción. En una segunda localización opcionalmente lejana se destila la mezcla de isómeros y homólogos de MDI para separar la mezcla en restos de 4,4'-MDI, MDI polimérico y, opcionalmente, otras mezclas de isómeros.

65

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano en el que

- a) anilina y formaldehído se hacen reaccionar en presencia de un catalizador ácido para dar diaminas y poliaminas de la serie del difenilmetano, en un primer emplazamiento de producción y
- b) diaminas y poliaminas se hacen reaccionar con fosgeno en el primer emplazamiento de producción para dar los diisocianatos y poliisocianatos correspondientes de la serie del difenil metano, que pueden separarse opcionalmente mediante destilación para dar una mezcla de diisocianatos y poliisocianatos que contienen de un 50 a un 80% en peso, preferiblemente de un 55 a un 75% en peso, y lo más preferible de un 55 a un 70% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano; de un 1 a un 12% en peso, preferiblemente de un 4 a un 10% en peso, y lo más preferible de un 5 a un 9% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto; y de un 10 a un 45% en peso, preferiblemente de un 20 a un 40% en peso, y lo más preferible de un 30 a un 40% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos.
- c) la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos se transfiere a contenedores de transporte y se transporta a un segundo emplazamiento de producción, lejano respecto del primero, y
- d) la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos se separa mediante destilación y/o cristalización para dar un diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro que contiene al menos un 97% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y un máximo de un 3% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano y un máximo de un 0,1% en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano.

En una forma de realización preferida de la invención, únicamente un primer resto de un 10 a un 80% en peso, preferiblemente de un 20 a un 50% en peso, de la cantidad total de diisocianato y poliisocianato preparado en la etapa b) mediante fosgenación se transfiere a los contenedores de transporte y se transporta al segundo emplazamiento de producción, opcionalmente tras la separación o purificación por destilación y mezcla discontinua. El resto que queda se procesa adicionalmente en el primer emplazamiento de producción u opcionalmente en otro emplazamiento de producción, o se comercializa.

Preferiblemente, el segundo emplazamiento de producción está al menos a 10 km, más preferiblemente al menos a 100 km y lo más preferible al menos a 1000 km del primer emplazamiento de producción. El transporte se lleva a cabo preferiblemente por barco.

La preparación industrial de diaminas y poliaminas de la serie del difenilmetano en la etapa a) tiene lugar generalmente en dos etapas. En la primera etapa, se condensa la anilina con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir la correspondiente mezcla de MDA. El catalizador ácido usado es convencionalmente un ácido mineral fuerte tal como un ácido clorhídrico acuoso. Se pueden controlar las proporciones de 4,4'-difenilmetano diamina y sus isómeros y homólogos eligiendo las proporciones de anilina, formaldehído y ácido mineral y las condiciones de temperatura y tiempo de residencia. Se puede llevar a cabo la condensación industrialmente mediante cualquiera de un procedimiento continuo o discontinuo. Se han descrito un gran número de procedimientos para la preparación de MDA mediante la condensación de la anilina catalizada con ácido (Véanse, por ejemplo, los Documentos WO-A-99/40059, y WO-A-99/54289).

En la etapa b) del procedimiento de la presente invención, las diaminas y poliaminas de la series del difenilmetano, opcionalmente tras la neutralización y separación de fases y posiblemente otras etapas de purificación, a continuación se convierten en los diisocianatos y poliisocianatos correspondientes de la serie del difenilmetano mediante reacción con fosgeno. La reacción tiene lugar convencionalmente en un solvente inerte tal como clorobenceno, diclorobenceno o tolueno. Las soluciones de amina y fosgeno se mezclan y se hacen reaccionar a continuación mediante calentamiento. A continuación se eliminan mediante separación el cloruro de hidrógeno formado simultáneamente y el exceso de fosgeno y el solvente usado se elimina mediante separación, normalmente en etapas. Tras la separación completa del solvente, se obtienen los diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano como el producto del calderín. Se conocen también un gran número de procedimientos para la preparación de diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano haciendo reaccionar MDA con fosgeno (Véase, por ejemplo, el Documento WO-A-99/54289).

En una forma de realización de la presente invención, las mezclas de diisocianatos y poliisocianatos transferidas y transportadas en la etapa c) que contienen de un 50 a un 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, de un 1 a un 12% en peso de diisocianato de 2,4' y 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y de un 10 a un 45% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos, se obtienen eligiendo las proporciones de anilina, formaldehído y ácido mineral y las condiciones de temperatura y tiempo de residencia de la preparación de MDA en la etapa a) para dar las proporciones deseadas de 4,4'-MDI y resto de isómeros y homólogos, de tal manera que la mezcla de MDI correspondiente se obtendrá directamente tras la reacción con fosgeno en la etapa b). Una relación molar de anilina a formaldehído que oscila entre 1,9:1 y 3:1, y una relación molar de anilina y ácido mineral (ácido clorhídrico), que oscila entre 10:1 y 2:1 han demostrado ser proporciones adecuadas para la preparación de MDA. Las condiciones de temperatura y tiempo

de residencia se escogen normalmente de tal manera que la reacción inicial de la anilina con formalina catalizada con ácido y ácido mineral, o la reacción de un precondensado, obtenido mediante reacción preliminar de la anilina y formalina no catalizada con ácido, con ácido mineral, se inicia a los 35 a 50°C con un tiempo de residencia de 10 a 30 min, tras lo cual se aumenta uniformemente la temperatura de la mezcla de reacción hasta una temperatura final de 100 a 150°C durante 60 a 200 min.

En otra forma de realización de la presente invención, las diaminas y poliaminas que contienen una proporción de 4,4'-MDA inferior a de 40 a 55% en peso en base al peso de las diaminas y poliaminas, se producen en primer lugar en la condensación de la anilina y el formaldehído de la etapa a), y a continuación se fosgenan en los diisocianatos y poliisocianatos correspondientes. A continuación se produce un destilado parcial de, por ejemplo, 5 a 25% de estos diisocianatos y poliisocianatos brutos mediante evaporación instantánea a vacío. Este destilado parcial tiene preferiblemente una composición de un 80 a un 95% en peso de 4,4'-MDI, de un 5 a un 15% en peso de 2,4'-MDI y un máximo de un 1% en peso de 2,2'-MDI. El producto obtenido del calderín es preferiblemente una mezcla de MDI comercial convencional que contiene una proporción reducida de diisocianato (denominado también polímero de MDI, por ejemplo, el producto comercial que se vende bajo el nombre Desmodur® 44V20 que está disponible de Bayer Material Science AG). El producto del calderín tiene preferiblemente una composición de un 35 a un 45% en peso de 4,4'-MDI, de un 2 a un 7% en peso de 2,4'-MDI y menos de un 1% en peso de 2,2'-MDI, junto con de un 50 a un 60% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores.

Debido a que el destilado parcial no es adecuado para el transporte a grandes distancias debido a su elevado punto de cristalización superior a 30°C y a su tendencia a formar componentes insolubles, se mezcla de nuevo a continuación, en una relación en peso preferible de 1:1 a 1:4 (destilado parcial de polímero de MDI), con polímero de MDI que tiene una composición preferida de 35 a 45% en peso de 4,4'-MDI, 2 a 7% en peso de 2,4'-MDI y menos de 1% en peso de 2,2'-MDI, junto con un 50 a 60% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores para dar la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos transportable transferidos en la etapa c). Por este medio, aunque se obtienen cantidades en exceso de polímero de MDI, una mezcla de diisocianatos y poliisocianatos que contiene 50 a 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1 a 2% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y 10 a 45% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos, se pueden obtener a partir de una mezcla más pobre en 4,4'-MDI, siendo posible elegir libremente el contenido de 4,4'-MDI dentro de amplios límites. Esta forma de realización puede ser particularmente ventajosa si la planta de producción del primer emplazamiento de producción tiene sólo una fracción de los diisocianatos y poliisocianatos producidos disponible para la preparación de 4,4'-MDI en un segundo emplazamiento de producción y comercializa también, por ejemplo polímero de MDI como producto acabado.

En una forma de realización adicional de la presente invención, tal como en la segunda, el procedimiento se lleva a cabo en primer lugar hasta la preparación del destilado parcial que tiene una composición preferida de 85 a 95% en peso de 4,4'-MDI, 5 a 15% en peso de 2,4'-MDI y un máximo de 1% en peso de 2,2'-MDI, y el producto del calderín (polímero de MDI), que tiene una composición preferida de 35 a 45% en peso de 4,4'-MDI, 2 a 7% en peso de 2,4'-MDI y menos de un 1% en peso de 2,2'-MDI, junto con 50 a 60% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores. A continuación se prepara el destilado parcial como 4,4'-MDI técnicamente puro (con un máximo del 3% en peso de 2,4'-MDI) y una corriente secundaria mediante destilación multietapa (por ejemplo, de acuerdo con el Documento EP-A-79516) o cristalización o mediante una combinación de etapas de destilación y cristalización. A continuación se mezcla el 4,4'-MDI puro, en una relación en peso preferiblemente de 1:1 a 1:3 (4,4'-MDI a polímero de MDI), con polímero de MDI que tenga una composición preferida de 35 a 45% en peso de 4,4'-MDI, 2 a 7% en peso de 2,4'-MDI y menos de un 1% en peso de 2,2'-MDI, junto con un 50 a 80% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, para dar la mezcla transportable de diisocianatos y poliisocianatos transferidos en la etapa c), que contienen 50 a 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1 a 12% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y 10 a 45% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos. Para obtener altos contenidos de 2,4'-MDI y/o 2,2'-MDI de hasta un 12% en peso, es también posible preparar un producto en el calderín (polímero de MDI) con contenidos mayores de 2,4'-MDI y/o 2,2'-MDI. Un ejemplo de una composición adecuada para el producto del calderín (polímero de MDI) es un 35 a 45% en peso de 4,4'-MDI, 2 a 15% en peso de 2,4'-MDI y menos de un 1% en peso de 2,2'-MDI junto con un 50 a 60% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores. Se obtiene de esta manera la mezcla mezclando dos productos preparados industrialmente y comercialmente disponibles (por ejemplo, aquellos productos que se comercializan bajo los nombres Desmodur 44 M y Desmodur® 44V20, que están comercialmente disponibles de Bayer Material Science AG). Si la calidad del polímero de MDI es apropiada, esta mezcla de MDI permite que se recupere 4,4'-MDI, por ejemplo, mediante una destilación instantánea simple. A pesar de los costes elevados del primer emplazamiento de producción, esta forma de realización puede ser económicamente ventajosa si el segundo emplazamiento de producción es pequeño y capaz por tanto de producir 4,4'-MDI con costes técnicos mínimos.

Las mezclas de diisocianatos y poliisocianatos obtenidas en las tres formas de realización anteriormente descritas de la presente invención son adecuadas para el transporte a granel a grandes distancias, por ejemplo, por barco, incluso con tiempos de transporte de algunas semanas.

En la etapa c) las mezclas de diisocianatos y poliisocianatos que contienen 50 a 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1 a 12% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y 10 a

ES 2 304 037 T3

45% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos, se transfieren a continuación a contenedores de transporte, por ejemplo cubas, contenedores de transporte líquido, contenedores de volumen, o buques cisterna y se transportan a un segundo emplazamiento de producción lejos del primer emplazamiento de producción, por ejemplo a una distancia de cientos de kilómetros. Esto puede aumentar hasta tiempos de transporte de algunas semanas.

Las mezclas de diisocianatos y poliisocianatos transferidas y transportadas en la etapa c) tienen convencionalmente un punto de cristalización inferior a 20°C. Pueden contener opcionalmente un máximo de un 1% en peso, preferiblemente de menos de un 0,1% en peso en base al peso de la mezcla de solventes o diluyentes orgánicos, homogéneamente disueltos. Los solventes o diluyentes particularmente adecuados son compuestos aromáticos clorados tales como clorobenceno o diclorobenceno.

El procesamiento de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos que contienen 50 a 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1 a 12% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y 45% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos, en el segundo emplazamiento de producción, que es convencionalmente más pequeño que el primer emplazamiento de producción con respecto a la capacidad de preparar diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano, tiene lugar de manera conocida (Véanse, por ejemplo, los documentos DE-A-1938384, DE-A-2631168, EP-A-79516, EP-A-1475367). La primera etapa del procedimiento en el segundo emplazamiento es normalmente una separación de una fracción de diisocianato de difenilmetano procedente de los homólogos superiores mediante destilación o cristalización. Se obtienen como el producto del calderín polímeros de MDI comercialmente convencionales de diferentes viscosidades. La composición preferida de polímero de MDI es de 35 a 45% en peso de 4,4'-MDI, 2 a 7% en peso de 2,4'-MDI y menos de un 1% en peso de 2,2'-MDI, junto con 50 a 60% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores. Dependiendo de la pureza de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos suministrados (especialmente en la tercera forma de realización), el diisocianato de difenilmetano separado puede satisfacer directamente los requerimientos de calidad para el 4,4'-MDI. Si este no es el caso, el diisocianato de difenilmetano se libera de los isómeros 2,2' y 2,4' y resto de impurezas, convencionalmente en diversas etapas de destilación o cristalización, para dar el 4,4'-MDI puro que contiene al menos un 97% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y un máximo de un 3% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano. Pueden usarse individualmente las corrientes individuales separadas, mezclarse con el polímero de MDI producido de manera concomitante o bien opcionalmente eliminarse en pequeñas fracciones.

Se pretende que los Ejemplos siguientes ilustren la invención con más detalle sin limitar, sin embargo, su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1

a) Preparación de la mezcla de poliamina

En un tanque agitado se mezclaron íntimamente 2.600 g de anilina a 25°C con 1.000 g de formalina (solución acuosa al 30% en peso) con agitación hasta que se calentó la mezcla hasta 60°C. Se detuvo el agitador y se separó la fase acuosa de la parte superior. A continuación se mezclaron 68 g de ácido clorhídrico acuoso al 30% en peso, con agitación y enfriamiento renovados. Se mantuvo la temperatura a 45°C. Tras agitar durante 15 min más a esta temperatura, se sustituyó el enfriamiento por calentamiento y se calentó la mezcla uniformemente a 140°C durante 120 min bajo presión de 5 bares ($5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$) y a continuación se mantuvo a esta temperatura durante 5 min.

A continuación se enfrió la mezcla a 100°C, disminuyendo a presión normal y se neutralizó añadiendo 54 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso, con agitación. Tras detener el agitador, se dejaron separar las fases y la fase acuosa inferior se eliminó mediante sifonado. A continuación se eliminó por destilación el exceso de anilina con agua residual, inicialmente bajo presión normal, y se eliminaron los residuos de anilina mediante destilación, dando como resultado la mezcla de poliamina a 100 mbar ($1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) y 250°C.

Esto dio como resultado 1.900 g de una mezcla de poliamina que tenía la siguiente composición:

4,4'-MDA: 60,1% en peso

2,4'-MDA: 6,0% en peso

2,2'-MDA: 0,2% en peso

poliaminas de mayor peso molecular: 33,7% en peso

b) Preparación de la mezcla de poliisocianato

En otro reactor agitado se disolvieron los 1.900 g de la mezcla de poliamina en 5.700 g de clorobenceno. En un segundo reactor se preparó una solución de fosgeno al 33% en peso disolviendo 3.800 g de fosgeno en 7.600 g de clorobenceno, con enfriamiento a 0°C, y mezclando las soluciones de amina y fosgeno con agitación vigorosa. A con-

ES 2 304 037 T3

tinuación se calentó lentamente la suspensión sólida formada y se retiró el cloruro de hidrógeno gaseoso producido de manera apropiada. Esto proporcionó una solución homogénea del poliisocianato. A continuación se separó el solvente mediante destilación para dar 2.370 g de una mezcla de poliisocianato que tenía la siguiente composición:

4,4'-MDI: 59,3% en peso

2,4'-MDI: 5,5% en peso

2,2'-MDI: 0,2% en peso

poliisocianatos de mayor peso molecular: 35,5% en peso

Esta mezcla tuvo un punto de cristalización inferior 20°C y fue adecuada para el transporte en grandes barriles y cisternas.

c) Preparación de 4,4'-MDI

Se destiló en un matraz la mezcla de poliisocianato procedente de b) a 10 mbar ($1 \times 10^3 \text{ N/m}^2$) de presión y una temperatura de 215°C en el matraz de destilación hasta que se hubieron obtenido 950 g de destilado. Quedaron 1.420 g de producto en el calderín.

Se preparó el destilado en una columna con deflector que correspondía a la descrita en el Documento EP-A-1475367, se introdujeron 59 g/h de destilado en la columna en la región del deflector. Se retiró una corriente del calderín de 51 g/h con un contenido en 4,4'-MDI del 98% en peso y un contenido en 2,4'-MDI del 2% procedente de la columna con deflector. Se retiraron también una corriente de la cabeza de 0,7 g/h, que tenía una composición de un 25% en peso de 2,2'-MDI, 73% en peso de 2,4'-MDI y 2% en peso de 4,4'-MDI, y una corriente lateral de 6,1 g/h que tenía una composición de 42,6% en peso de 2,4'-MDI y 57,4% en peso de 4,4'-MDI; estas dos corrientes secundarias podrían mezclarse de nuevo con el producto del calderín.

Se usaron paquetes de tejido con un área superficial específica de $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ como elementos de intercambio de materia en la columna con deflector. La zona de rectificación y la zona de arrastre tuvieron cada una 8 etapas de separación y la zona de prefraccionamiento y la zona de fraccionamiento principal tuvieron cada una 12 etapas de separación en la cabeza y el calderín, es decir, por encima y por debajo del punto de introducción de la corriente de alimentación procedente de la zona de fraccionamiento principal. La presión en la cabeza fue de 6 mbar (600 N/m^2). El reflujo fue de 90:1 en el punto de retirada del destilado y 2,6:1 en el punto de retirada de la corriente lateral.

Ejemplo 2

a) Preparación de la mezcla de poliamina

En un tanque agitado, se mezclaron íntimamente 1.800 g de anilina a 30°C con 1.000 g de formalina (solución acuosa al 30% en peso), con agitación. Se calentó la mezcla hasta 80°C. Se detuvo el agitador y se separó la fase acuosa de la parte superior. A continuación se premezclaron 23 g de ácido clorhídrico acuoso al 30%, con agitación y enfriamiento renovados. Se mantuvo la temperatura a 45°C. tras agitar durante 15 min más a esta temperatura, se sustituyó el enfriamiento por calentamiento y se calentó uniformemente la mezcla a 140°C durante 150 min bajo presión de 5 bares (600 N/m^2) y a continuación se mantuvo a esta temperatura durante 20 min.

A continuación se enfrió la mezcla a 100°C, disminuyendo a presión normal y se neutralizó añadiendo 18 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 50% en peso, con agitación. Después que se hubo parado el agitador, se dejaron separar las fases, y se eliminó mediante sifonado la fase acuosa inferior. A continuación se eliminó mediante destilación el exceso de anilina con agua residual, inicialmente bajo presión normal, y se eliminaron mediante destilación los residuos de anilina dando como resultado la mezcla de poliamina a 100 mbar ($1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) y 250°C. Esto proporcionó 1.880 g de una mezcla de poliamina que tenía la siguiente composición:

4,4'-MDA: 44,5% en peso

2,4'-MDA: 7,3% en peso

2,2'-MDA: 0,5% en peso

poliaminas de mayor peso molecular: 47,7% en peso

b) Preparación de la mezcla de poliisocianato

Se hizo reaccionar la mezcla de poliamina con fosgeno en clorobenceno de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1 para dar la mezcla de poliisocianato.

ES 2 304 037 T3

Esto proporcionó 2.330 g de una mezcla de poliisocianato que tenía la siguiente composición:

4,4'-MDI: 44,1% en peso

2,4'-MDI: 7,2% en peso

2,2'-MDI: 0,5% en peso

poliisocianatos de mayor peso molecular: 48,2% en peso

Se destiló la primera mezcla de poliisocianato en un matraz a 10 mbar (1×10^3 N/m²) de presión y 215°C de temperatura en el calderín hasta que se hubieron obtenido 280 g de destilado. Se mezcló este destilado con 420 g del producto restante del calderín. Esto proporcionó 700 g de una segunda mezcla de poliisocianato que tenía la siguiente composición:

4,4'-MDI: 57,4% en peso

2,4'-MDI: 9,0% en peso

2,2'-MDI: 0,5% en peso

poliisocianatos de mayor peso molecular: 33,1% en peso

Esta mezcla tuvo un punto de cristalización por debajo de 20°C y fue adecuada para el transporte en grandes barriles y cisternas.

c) Preparación de 4,4'-MDI

Se destiló en un matraz la segunda mezcla de poliisocianato procedente d b) a 10 mbar (1×10^3 N/m²) de presión y 215°C de temperatura en el calderín hasta que se hubieron obtenido 280 g de destilado. Quedaron 420 g de producto en el calderín.

Se preparó el destilado en una columna con deflector que correspondía a la descrita en el Documento EP-A-1475367 tal como en el Ejemplo 1. Se introdujeron 1,59 g/h de destilado en la columna en la región del deflector. Se retiró una corriente del calderín de 46,9 g/h con un contenido en 4,4'-MDI del 98% en peso y un contenido en 2,4'-MDI de un 2% en peso procedente de la columna con deflector. Se retiraron también una corriente de la cabeza de 1,2 g/h que tenía una composición de un 25% en peso de 2,2'-MDI, un 73% en peso de 2,4'-MDI y un 2% en peso de 4,4'-MDI, y una corriente lateral de 10,7 g/h que tenía una composición de un 54,9% en peso de 2,4'-MDI y un 44,3% en peso de 4,4'-MDI. Estas dos corrientes secundarias podrían premezclarse de nuevo con el producto del calderín.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de diisocianato de 4,4' difenilmetano que comprende:

- a) hacer reaccionar anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir diaminas y poliaminas de la serie del difenilmetano en un primer emplazamiento,
- b) hacer reaccionar las diaminas y poliaminas con fosgeno para producir los diisocianatos y poliisocianatos correspondientes de la serie del difenilmetano en el primer emplazamiento,
- c) opcionalmente, separar los diisocianatos y poliisocianatos mediante destilación para dar una mezcla que comprenda: 50 a 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, 1 a 12% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y 10 a 45% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso total de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos,
- d) transferir la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos para transporte en contenedores,
- e) transportar los contenedores de transporte que contienen los diisocianatos y poliisocianatos a un segundo emplazamiento, lejos del primer emplazamiento, y
- f) separar la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos mediante destilación y/o cristalización para dar un diisocianato de 4,4'-difenilmetano que comprenda al menos un 97% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y un máximo de un 3% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano.

2. El procedimiento de la Reivindicación 1 en el que se obtiene en la etapa f) una mezcla que comprende al menos un 98% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, un máximo de un 2% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano y un máximo de un 0,1% en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano.

3. El procedimiento de la Reivindicación 1 en el que una primera fracción de la cantidad total de diisocianato y poliisocianato preparados en la etapa b) mediante fosgenación se transfiere a contenedores de transporte, y se transporta al segundo emplazamiento de producción, opcionalmente tras separación por destilación.

4. El procedimiento de la Reivindicación 3 en el que una segunda fracción de la cantidad total de diisocianato y poliisocianato preparados en la etapa b) se procesan adicionalmente en el primer emplazamiento de producción o en un tercer emplazamiento de producción.

5. El procedimiento de la Reivindicación 1 en el que se obtiene en la etapa c) una mezcla que comprende un 55 a 75% en peso de diisocianato de 4,4' difenilmetano, un 4 a 10% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y un 20 a 40% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso total de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos.

6. El procedimiento de la Reivindicación 1 en el que se obtiene en la etapa c) una mezcla que comprende entre un 50 a 70% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, entre un 5 a 9% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y entre un 30 a 40% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso total de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos.

7. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que se hacen reaccionar anilina y formaldehído en una relación molar de entre 1,9:1 a 3:1 y se usan anilina y ácido clorhídrico en una relación molar de entre 1:1 a 2:1 en la etapa a).

8. El procedimiento de la Reivindicación 7 en el que la mezcla de diaminas y poliaminas producidas en la etapa a) comprende entre un 50 a 80% en peso de 4,4'-difenilmetano diamina, entre un 1 a 12% en peso de 2,4' y 2,2'-difenilmetano diamina tomadas en conjunto, y entre un 10 a 45% en peso de poliaminas trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso total de la mezcla de diaminas y poliaminas.

9. El procedimiento de la Reivindicación 1 en el que los diisocianatos y poliisocianatos producidos en la etapa b) se separan mediante evaporación instantánea a vacío dando un destilado parcial que comprende entre un 85 a 95% de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, entre un 5 a un 15% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano, y un máximo de un 1% en peso de diisocianato de 2,2'-difenilmetano y un producto del calderín.

10. El procedimiento de la Reivindicación 9 en el que el producto del calderín comprende entre un 35 a 45% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, entre un 2 a 7% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano, menos de un 1% de diisocianato de 2,2'-difenilmetano, y entre un 50 a 60% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores que se obtienen de la separación instantánea.

11. El procedimiento de la Reivindicación 9 en el que el destilado parcial se mezcla con el producto del calderín en una proporción tal que se obtiene una mezcla que comprende un 50 a 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, entre un 1 a 12% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y entre un 10 a 45%

ES 2 304 037 T3

en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso total de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos.

5 12. El procedimiento de la Reivindicación 9 en el que el producto del calderín comprende entre un 35 a 45% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, entre un 2 a 15% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano, y entre un 50 a 60% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores.

10 13. El procedimiento de la Reivindicación 12 en el que el diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro de la etapa f) se mezcla con el producto del calderín en una proporción tal que se obtiene una mezcla de diisocianatos y poliisocianatos que comprende un 50 a 80% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, entre un 1 a 12% en peso de diisocianato de 2,4' y/o 2,2'-difenilmetano tomados en conjunto, y entre un 10 a 45% en peso de poliisocianatos trifuncionales y funcionales superiores, en base al peso total de la mezcla de diisocianatos y poliisocianatos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65