



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 081**

51 Int. Cl.:
C07C 209/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06807765 .0**

96 Fecha de presentación : **07.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1960346**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Procedimiento para preparar diaminodifenilmetanos.**

30 Prioridad: **08.12.2005 EP 05111828**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2011

73 Titular/es: **HUNTSMAN INTERNATIONAL L.L.C.**
500 Huntsman Way
Salt Lake City, Utah 84108, US

72 Inventor/es: **Carr, Robert Henry**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 364 081 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

5 Se utilizan ampliamente isómeros de diisocianato de metilendifenileno (MDI) y las mezclas de los diisocianatos con homólogos de peso molecular superior conocidos como poli-(diisocianato de metilendifenileno) (a continuación en el presente documento PMDI) como aglutinantes especializados para diversos materiales compuestos, con poliaminas para poliureas y, junto con poliéter y poliéster polioles, para formar la gama diversa de materiales de poliuretano incluyendo espumas rígidas reticuladas para aislamiento, espumas flexibles para asientos y mobiliario de automóviles y como elastómeros y recubrimientos. Se produce PMDI convencionalmente mediante fosgenación de la mezcla de poliaminas correspondiente conocida como poli-(diaminodifenilmetano) (a continuación en el presente documento DADPM) formada a partir de la condensación de anilina y formaldehído.

10 Son numerosos y variados los métodos para la producción de DADPM. La condensación de anilina y formaldehído (como la disolución acuosa denominada formalina, como formaldehído gaseoso o como el paraformaldehído sólido) puede tener lugar en condiciones neutras, básicas o ácidas, aunque la conversión a través de la mezcla de aminas primarias poliméricas requiere de manera invariable el uso de especies ácidas.

15 La condensación de anilina con formaldehído en condiciones neutras o básicas, con la separación opcional posterior de agua y, adicionalmente, secado adicional opcional del condensado se ha descrito ampliamente. El denominado condensado neutro, que contiene N,N'-metilendianilina (aminal) y posiblemente otros anilinoacetales se convierte posteriormente entonces en aminas secundarias y la mezcla de aminas primarias final usando especies ácidas. Se han descrito catalizadores ácidos sólidos heterogéneos (por ejemplo en los documentos US 3362979; US 4039580 y US 4039581), teniendo una gama de ácidos homogéneos y, predominantemente, ácidos minerales acuosos especialmente ácido clorhídrico acuoso. Se han descrito también sólido de clorhidrato de anilina (véanse, por ejemplo, los documentos US 4297294 y EP 0003303) y cloruro de hidrógeno gaseoso (documento US 3676497). Las dificultades con tales procedimientos incluyen las etapas de producción adicionales, que conducen a una mayor complejidad del procedimiento y, en el caso de catalizadores heterogéneos, regeneración o eliminación de los sólidos contaminados.

25 La condensación de anilina y formaldehído en condiciones ácidas produce directamente las aminas secundarias que posteriormente se convierten en las aminas primarias deseadas mediante el catalizador ya en su sitio. Se ha descrito un procedimiento anhidro usando sal de clorhidrato de anilina como catalizador (véase el documento GB 1167950), pero problemas de movilidad con la mezcla resultante requirieron la adición de anilina adicional, impidiendo por tanto la reacción a la razón deseada de anilina/formaldehído.

30 Se encontraron también problemas con la precipitación de la sal de anilina en un procedimiento de condensación de anilina/formaldehído ácida (descrito en el documento US 3825598). La técnica anterior descrita en el mismo solucionó el problema mediante la adición de agua adicional, aumentando de ese modo el efluente del procedimiento. La invención dada a conocer solucionó el problema de los posibles sólidos separando la mezcla de amina/catalizador en dos partes, añadiendo el formaldehído a una primera parte y posteriormente añadiendo la segunda parte, aumentando de ese modo la complejidad del procedimiento.

35 Con mucha diferencia, los métodos más numerosos en uso comercial para la producción de DADPM son métodos que usan ácido clorhídrico acuoso, predominantemente debido a su coste relativamente bajo, disponibilidad extendida y facilidad de eliminación del catalizador neutralizado con hidróxido de sodio para dar disoluciones acuosas de cloruro de sodio (salmuera).

40 Variaciones en el procedimiento de producción de DADPM usando ácido clorhídrico incluyen variaciones de las proporciones de reactantes y catalizador, variaciones en la forma de los reactantes, variaciones del orden y método de mezclado de los componentes, variaciones en las temperaturas y presiones en partes diferentes del procedimiento, variaciones en el funcionamiento de las secciones de reacción de la planta y variaciones en el tratamiento final del producto y las corrientes de efluente, variaciones del tipo de procedimiento (discontinuo, continuo, semicontinuo), variaciones del equipo del procedimiento y variaciones en las combinaciones de esas variaciones. Esta plétora de procedimientos se han empleado para afectar a las cantidades relativas de los componentes principales de la mezcla de DADPM polimérica, para afectar a los niveles de diversas especies de impurezas tales como grupos N-metilados y para mejorar la economía del procedimiento.

50 Los requisitos químicos de la producción catalizada por ácido clorhídrico de DADPM son anilina, una fuente de grupo metileno (formaldehído en alguna forma física) y cloruro de hidrógeno. El otro componente principal presente es agua.

55 La cantidad de agua producida mediante la reacción de condensación requerida se determina mediante la elección de estequiometría de los reactantes, pero están presentes cantidades significativas de agua adicional a partir de la formalina acuosa normalmente usada y del ácido clorhídrico acuoso. Podrían resultar beneficios económicos significativos mediante la reducción de las cantidades de éste agua adicional debido a la reducción del volumen total de la mezcla de reacción y, por tanto, un uso más eficaz de cualquier equipo para el procedimiento que se use. Además, menos agua da como resultado una concentración de catalizador relativamente superior, aumentando de ese modo las velocidades de reacción y mejorando el rendimiento. Además, la reducción de la cantidad del agua adicional minimiza el tamaño de todo el diverso equipo para los procedimientos requerido para separar y someter a tratamiento final las

corrientes de agua de desecho (salmuera) antes de su eliminación. Los beneficios económicos surgen de la reducción de la cantidad de hidróxido de sodio neutralizante en relación con la cantidad de DADPM producido, la reducción del tamaño del equipo, la reducción del número de artículos por planta, la evitación de una etapa de concentración de salmuera para recetas bajas en ácido, la simplicidad y robustez de funcionamiento del procedimiento.

5 Puede reducirse la cantidad de agua adicional presente cambiando la fuente de formaldehído o la fuente de cloruro de hidrógeno o ambas. Puede emplearse formaldehído sin agua o bien como un gas o bien como paraformaldehído sólido. En el caso de la formalina, la cantidad de agua puede reducirse aumentando la concentración de la disolución. Normalmente, el ácido clorhídrico acuoso está disponible comercialmente como la disolución a del 30 al 33 por ciento en peso (% en peso) de HCl en agua y procedimientos de producción previamente descritos usan
10 frecuentemente tales concentraciones o similares.

La solubilidad del clorhidrato de anilina en anilina está limitada a niveles inferiores al 5% en peso a temperaturas normalmente usadas para la fase de condensación de anilina/formaldehído catalizada en la producción de DADPM (hasta un máximo de 75°C). Esto significa que si se hace reaccionar cloruro de hidrógeno gaseoso con anilina, se forma clorhidrato de anilina sólido antes de que el nivel de la especie catalítica alcance el nivel normalmente
15 requerido para el funcionamiento económico del procedimiento de DADPM. El clorhidrato de anilina sólido sería perjudicial para el funcionamiento del procedimiento a escala comercial debido a la posibilidad de incrustación y bloqueo del equipo para el procedimiento y debido a las posibles variaciones en los niveles de catalizador a través del tiempo debido a la deposición variable y posterior desintegración de depósitos sólidos. De ese modo, a pesar de que el uso de cloruro de hidrógeno gaseoso es una variación alternativa obvia de la producción de DADPM (véanse, por ejemplo, los
20 documentos US 2004/0171869, US 6576788, US 5207942, US 3804849, GB 1365454 y EP 0031423), se usa de manera invariable ácido clorhídrico acuoso.

Por tanto, aún existe una necesidad de usar cloruro de hidrógeno gaseoso como fuente de catalizador para la producción de DADPM con el fin de lograr los beneficios de reducir la cantidad de agua en el procedimiento pero sin encontrar los problemas de no tener suficiente catalizador presente para velocidades comerciales de funcionamiento o
25 formación de sólidos perjudiciales.

Es por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para el uso de cloruro de hidrógeno gaseoso como fuente de catalizador ácido para la condensación catalizada por ácido de anilina y formaldehído, con posterior conversión en la mezcla de DADPM de aminas primarias que en última instancia se convierte en el PMDI comercialmente importante por medio de fosgenación.

30 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que tal procedimiento puede realizarse mediante la absorción del gas cloruro de hidrógeno en la anilina que contiene una cantidad baja, pero significativa de compuesto químico prótico, preferiblemente agua. Esta cantidad de agua es menor que la que estaría presente a partir de la creación de la misma razón de anilina/HCl usando anilina y el ácido clorhídrico acuoso más concentrado posible.

El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja adicional de que puede utilizar el cloruro de hidrógeno producido como subproducto de la conversión de DADPM en PMDI mediante fosgenación, en comparación con la técnica anterior en la que se usa HCl para producir cloro por medio de procedimientos complejos (tal como se da a conocer en los documentos EP 0876335 y US 6916953, por ejemplo) o se absorbe simplemente en agua para producir ácido clorhídrico acuoso. Además, el equipo necesario para utilizar el HCl gaseoso puede adecuarse fácilmente a unidades de fabricación de DADPM comercial convencionales existentes, minimizando de ese modo los costes de
40 modificación del equipo y obviando la necesidad de diseños y equipo del procedimiento totalmente diferentes. El procedimiento de la presente invención también tiene un efecto beneficioso sobre el color del MDI derivado del DADPM obtenido de ese modo.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar diaminodifenilmetano y poli-
45 (diaminodifenilmetano) [DADPM] que comprende hacer reaccionar anilina que contiene catalizador con formaldehído, en el que la fuente del catalizador es cloruro de hidrógeno gaseoso que se ha absorbido en anilina en el que la anilina contiene del 0,1 al 7% en peso, preferiblemente del 2 al 5% en peso de un compuesto químico prótico, siendo el compuesto químico prótico agua o metanol.

La cantidad exacta de agua que va a estar contenida en la anilina depende de la receta deseada de anilina/formaldehído/HCl necesitada y la temperatura a la que la mezcla de anilina/HCl/agua va a hacerse reaccionar con el formaldehído, eligiéndose esta temperatura de reacción como parte de la técnica anterior bien establecida para controlar la composición de producto de DADPM final y los niveles de impurezas que contienen grupos funcionales N-
50 metilo, formiato y quinazolina (véase, por ejemplo, "The Chemistry and Technology of Isocyanates", Henri Ulrich, John Wiley & Sons Ltd., 1996 ISBN 0-471-96371-2).

El límite superior exacto de cuánto HCl puede disolverse en la mezcla de anilina/agua depende también de la pureza de la anilina. Por ejemplo, la presencia de cantidades minoritarias de impurezas del procedimiento de anilina tales como ciclohexanol puede aumentar ligeramente el límite de solubilidad para añadir HCl gaseoso antes de la
55 formación de sólidos.

Una amplia gama de recetas de anilina/formaldehído/HCl se han usado para producir DADPM y existe una extensa técnica anterior que las documenta. Las razones comúnmente usadas de anilina:formaldehído están en el intervalo de 1,80:1,00 a 5,00:1,00, preferiblemente de 2,10:1,00 a 2,75:1,00 mientras que las razones de formaldehído:HCl normalmente son de 1,00:0,01 a 1,00:2,00, preferiblemente de 1,00:0,1 a 1,00:0,60.

5 Se lleva a cabo normalmente el procedimiento mezclando la anilina y el ácido, frecuentemente con enfriamiento, seguido por la adición del formaldehído, opcionalmente en fases. Se conocen muchas variaciones del procedimiento: discontinuo, continuo, semicontinuo.

10 Se sabe bien que el control de la temperatura a lo largo de todo el procedimiento tiene un impacto sobre la composición final de la mezcla de DADPM, especialmente en cuanto a variaciones de isómeros, tales como las cantidades relativas de los isómeros de diamina 4,4', 2,4' y 2,2' así como un impacto sobre las cantidades relativas de homólogos, además de la razón de anilina:formaldehído global. Los intervalos de temperatura son generalmente de desde 50 hasta 150°C, preferiblemente desde 60 hasta 140°C a menudo con aumentos escalonados a través del procedimiento de manera que la conversión de la especie de amina secundaria intermedia se lleva a niveles bajos al final de los procedimientos (normalmente inferiores al 1% en peso, preferiblemente inferiores al 0,1% en peso definidos en cuanto a cantidades relativas de grupos funcionales alifáticos totales tal como se determina mediante espectroscopia de ¹H RMN de la disolución intercambiada con óxido de deuterio del producto de DADPM en diclorometano deuterado).

Según una realización particular, el procedimiento de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación de una mezcla de anilina/agua con contenido en agua controlado normalmente del 0,1 al 7% en peso, preferiblemente del 2 al 5% en peso de agua;
- 20 (ii) absorción de gas cloruro de hidrógeno, opcionalmente a partir de un procedimiento de fosgenación, en la mezcla de anilina/agua, opcionalmente con enfriamiento hasta una temperatura deseada;
- (iii) adición, opcionalmente con mezclado simultáneo, de formaldehído en la mezcla de anilina/HCl/agua en una o más fases, opcionalmente con enfriamiento, para producir una mezcla de producto intermedio;
- 25 (iv) calentamiento de dicho producto intermedio hasta niveles predeterminados generalmente de desde 50 hasta 150°C, preferiblemente desde 60 hasta 140°C, opcionalmente en aumentos escalonados a través del procedimiento para producir la mezcla deseada de isómeros de amina primarios y homólogos conocidos como DADPM;
- (v) tratamiento final de dicha mezcla mediante neutralización del ácido normalmente con disolución de hidróxido de sodio, separación y lavado de las fases orgánica y de salmuera, seguido por la eliminación y la recirculación del exceso de anilina no reaccionada.

30 Según otra realización de la presente invención, a las 5 etapas anteriores le siguen las siguientes etapas con el fin de preparar PMDI:

- (vi) disolución del DADPM sometido a tratamiento final en disolvente, normalmente clorobenceno, con fosgeno, también opcionalmente en presencia de disolvente, para producir PMDI;
- 35 (vii) tratamiento final y separación mediante métodos conocidos del producto de PMDI en el intervalo de isómeros de diisocianato y mezclas de PMDI.

Puede llevarse a cabo la reacción de fosgenación mediante cualquiera de las muchas y bien conocidas variaciones descritas en la técnica anterior.

40 Por ejemplo, puede disolverse el DADPM en clorobenceno a un nivel de normalmente el 10 al 40% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso, introduciéndose entonces la disolución resultante en recipientes de reacción normalmente por medio de dispositivos de mezclado especiales por medio de los cuales la combinación de amina se mezcla meticulosa e íntimamente con fosgeno, también opcionalmente en disolución, preferiblemente en el mismo disolvente que el DADPM.

45 La temperatura de reacción en esta fase está normalmente en el intervalo de 50 a 150°C, preferiblemente de 75 a 95°C. El producto de esta fase de reacción inicial puede someterse a tratamiento final inmediatamente o puede haber una reacción adicional, opcionalmente en recipientes de reacción adicionales, incluyendo opcionalmente la adición de fosgeno, para una digestión adicional de productos intermedios y/o subproductos de reacción. Se conocen muchas variaciones de los regímenes de presión y temperatura a partir de la técnica anterior y pueden emplearse muchas variaciones en el equipo del procedimiento.

50 Al completar la reacción de fosgenación, puede separarse el producto bruto de MDI del exceso de fosgeno, producto de HCl y disolvente de reacción por cualquier medio conocido por los expertos en la técnica, normalmente mediante destilación, y someterse a tratamiento final adicional tal como el bien establecido craqueo térmico de compuestos de impurezas conocido como "decloración". La mezcla de isómeros de diisocianato y homólogos de PMDI puede usarse como tal o refinarse adicionalmente para dar diversos productos de MDI poliméricos o diisocianatos,

normalmente mediante destilación fraccionada o cristalización fraccionada. Pueden llevarse a cabo todas estas etapas de procedimiento en modos discontinuos, continuos o semicontinuos.

5 Debe entenderse que las realizaciones mencionadas anteriormente se describen únicamente para fines de ilustración y que combinaciones de éstas o variaciones similares no descritas específicamente también se incluyen también dentro de la presente invención.

10 En el procedimiento de la presente invención, la cantidad de cloruro de hidrógeno que puede añadirse a la anilina antes de la formación de sólidos perjudiciales, dentro del intervalo de temperatura normalmente empleado en la fase de condensación de anilina/formaldehído de los procedimientos convencionales de DADPM (de aproximadamente 40 a 75°C), se ha encontrado a partir de los resultados medidos presentados en la tabla a continuación que siguen la relación:

$$\% \text{ en peso de HCl} = 1,43x [\text{agua}] + 0,07T - 0,55$$

en la que [agua] es la concentración de agua en la anilina, expresada como porcentaje en peso y T es la temperatura de la mezcla de anilina/agua, expresada en grados Celsius.

Temp.	% de agua p/p	% de HCl	Temp.	% de agua p/p	% de HCl	Temp.	% de agua p/p	% de HCl
40°C	0,1	2,4	60°C	0,1	3,5	75°C	0,1	4,5
	0,3	2,6		0,3	3,8		0,2	5,0
	1,9	5,2		1,8	6,1		1,6	7,8
	3,2	6,8		3,0	7,7		2,9	9,2
	3,1	7,2		3,1	8,0		3,9	10,6
	4,3	8,3		4,2	9,1		0,2	5,1
						1,6	7,5	
						2,8	9,3	
						3,9	10,5	

15 Se ha investigado también el efecto beneficioso en cuanto al aumento del límite de absorción de cloruro de hidrógeno antes de la formación de sólidos cuando se añaden disolventes próticos distintos de agua a la anilina. Por ejemplo, resultados con metanol indican que puede retenerse significativamente más cloruro de hidrógeno en disolución en anilina mezclada con metanol que en su ausencia, dependiendo también de la cantidad exacta del nivel de agua añadida.

% de HCl (p/p)	metanol (% p/p)		
	0	2	4
0,27% (p/p) de H ₂ O	2,6	3,5	4,5
1,9% (p/p) de H ₂ O	5,1	5,8	6,5
3,2% (p/p) de H ₂ O	6,7	7,4	7,9

El mezclado del agua y la anilina en cantidades controladas para obtener la mezcla deseada y lograr la temperatura deseada para la mezcla puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido.

25 En una realización particular, la mezcla de anilina/agua se alimenta a un recipiente con agitación, en el que se absorbe el gas cloruro de hidrógeno en el líquido por medio de una boquilla de inyección. Cualquier vapor de HCl que pasa a través del líquido se eleva hacia arriba donde pasa a una columna de absorción empacada que se alimenta

de manera continua desde las proximidades de la parte superior con una pequeña cantidad de anilina. Esta anilina absorbe la proporción relativamente pequeña de HCl que ha pasado a través del líquido en los recipientes y luego se combina con la mezcla de anilina/agua/HCl a granel. La mezcla puede transferirse entonces a partes posteriores del procedimiento. Los gases inertes que no se absorben en la mezcla de anilina/agua/HCl pueden eliminarse de la parte superior de la columna de absorción.

También se ha encontrado que si el HCl se toma de una planta de fosgenación para su uso en la presente invención, el HCl no necesita ser completamente puro. Los gases traza que pueden considerarse inertes en el procedimiento de DADPM (monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno) no provocan problemas significativos, mientras que las trazas de fosgeno residual pueden tolerarse debido a que se ha encontrado que la difenilurea que puede formarse a partir de la reacción de fosgeno con anilina es soluble en la mezcla de DADPM de reacción a niveles que podrían esperarse razonablemente, es decir, la urea no forma sólidos perjudiciales.

Debe entenderse que la descripción de la presente invención se proporciona únicamente para fines ilustrativos. Debe entenderse que la presente invención puede usarse en combinación con todas las variaciones conocidas de la reacción catalizada por ácido de anilina y formaldehído, lo que significa variaciones en dispositivos de mezclado, modos de funcionamiento (discontinuos, continuos, semicontinuos) y con todas las variaciones en recetas y perfiles de reacción de temperatura/tiempo y variaciones en procedimientos de tratamiento final, que incluyen neutralización, que se entiende bien que afectan a la composición final del DADPM, tanto en cuanto a isómeros principales como minoritarios y homólogos, y niveles de impurezas (véanse, por ejemplo, los documentos GB 1378423, DD 295628, EP 1403242, EP 1561746, US 6433219, US 6673970, US 2003/045745 y la técnica anterior citada en los mismos).

También pueden considerarse realizaciones adicionales de procedimientos para la fabricación de DADPM usando HCl gaseoso:

El HCl gaseoso puede añadirse totalmente o en parte, en cualquier fracción que sea ventajosa, a la mezcla de anilina/agua al comienzo del procedimiento y pueden añadirse adiciones adicionales de HCl gaseoso en momentos posteriores durante el procedimiento de DADPM. La reacción exotérmica que surge de la adición del HCl puede usarse opcionalmente como parte del calentamiento global de la mezcla de reacción.

El HCl gaseoso puede añadirse también a la mezcla formada mediante la reacción de anilina y formaldehído en condiciones neutras o básicas (denominados procedimientos de "condensación neutra") en las que los compuestos iniciales formados incluyen metilendianilina ("aminial").

El HCl gaseoso también puede usarse en combinación con HCl acuoso en un intervalo de proporciones. Además, el DADPM resultante de cualquier procedimiento de este tipo puede usarse en combinación con cualquiera de los diversos procedimientos de fosgenación conocidos para producir PMDI.

Los diversos aspectos de esta invención se ilustran, pero no se limitan mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo:

Se pusieron 473,1 g de anilina en un reactor con agitación de 1 litro y se añadieron 155,9 g de clorhídrico acuoso al 30,75%. Se equilibró la temperatura a 60°C. Se añadieron lentamente 165,5 g de formalina acuosa al 44,1% a lo largo del transcurso de 20 minutos, dejando que la temperatura subiese hasta 80°C. Se mantuvo esta temperatura durante 15 minutos. La razón de materiales de partida (anilina:formaldehído:HCl) fue por tanto de 2,09:1,00:0,54 molar. El contenido en agua de la mezcla, incluyendo el agua de reacción, es por tanto del 30,9% en peso. Se aumentó entonces la temperatura a una velocidad de 1,6°C/min. hasta 120°C. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante otros 20 minutos. Se enfrió y neutralizó la mezcla de reacción con disolución de hidróxido de sodio en exceso. Se dejó que las fases orgánica y acuosa se separaran. El análisis posterior mostró que el contenido en diamina del DADPM polimérico era del 56,2% en peso y que el contenido en triamina era del 24,4%. Se encontró que el contenido en 2,4'-MDA de la fracción de diamina era del 8,3%.

Ejemplo 1:

Se pusieron 473 g de anilina que contenía un 6,4% en peso de agua en un reactor con agitación de 1 litro y se añadieron 44,6 g de gas cloruro de hidrógeno a partir de un cilindro. Se equilibró la temperatura a 60°C. No pudo observarse ningún material sólido. Se añadieron lentamente 165,4 g de formalina acuosa al 44,1% a lo largo del transcurso de 20 minutos, dejando que la temperatura subiese hasta 80°C. Se mantuvo esta temperatura durante 14 minutos. La razón de materiales de partida fue por tanto de 2,09:1,00:0,50 molar. El contenido en agua de la mezcla, incluyendo el agua de reacción, es por tanto del 23,4% en peso. Se aumentó entonces la temperatura a una velocidad de 1,6°C/min. hasta 120°C. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante otros 20 minutos. Se enfrió y neutralizó la mezcla de reacción con disolución de hidróxido de sodio en exceso. Se dejó que las fases orgánica y acuosa se separaran. El análisis posterior mostró que el contenido en diamina del DADPM polimérico era del 56,4% en peso y que el contenido en triamina era del 24,4%. Se encontró que el contenido en 2,4'-MDA de la fracción de diamina era del 9,3%.

Ejemplo 2:

Se pusieron 473 g de anilina que contenía un 2,1% en peso de agua en un reactor con agitación de 1 litro y se añadieron 45,3 g de gas cloruro de hidrógeno a partir de un cilindro. Se equilibró la temperatura a 60°C. Pudieron observarse materiales sólidos.

5 Ejemplo 3:

Se pusieron 473,6 g de anilina que contenía un 2,1% en peso de agua en un reactor con agitación de 1 litro y se añadieron 23,5 g de gas cloruro de hidrógeno a partir de un cilindro. Se equilibró la temperatura a 60°C. No pudo observarse ningún material sólido. Se añadieron lentamente 165 g de formalina acuosa al 44,1% a lo largo del transcurso de 20 minutos, dejando que la temperatura subiese hasta 80°C. Se mantuvo esta temperatura durante 15 minutos, durante los cuales se añadieron 23 g de gas HCl adicional a la mezcla. La razón de materiales de partida fue por tanto de 2,09:1,00:0,53 molar. El contenido en agua de la mezcla, incluyendo el agua de reacción, es por tanto del 21% en peso. Se aumentó entonces la temperatura a una velocidad de 1,6°C/min. hasta 120°C. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante otros 20 minutos. Se enfrió y neutralizó la mezcla de reacción con disolución de hidróxido de sodio en exceso. Se dejó que las fases orgánica y acuosa se separaran. El análisis posterior mostró que el contenido en diamina del DADPM polimérico era del 55,9% en peso y que el contenido en triamina era del 24,4%. Se encontró que el contenido en 2,4'-MDA de la fracción de diamina era del 10,8%.

Las diferencias en contenidos en diamina de los productos finales son minoritarias y pueden explicarse en gran parte mediante variaciones en los resultados del análisis. Las diferencias en el contenido en 2,4'-MDA pueden explicarse parcialmente mediante las variaciones en el análisis y también diferencias minoritarias en los perfiles de temperatura/tiempo que no pueden replicarse exactamente entre experimentos. Los niveles de impurezas en todos los experimentos estaban en niveles aceptablemente bajos.

Por tanto, los ejemplos anteriores muestran que puede usarse HCl gaseoso en lugar de ácido clorhídrico acuoso dentro de la composición y los intervalos de temperatura reivindicados sin cambios significativos en la calidad del producto. Una cantidad más pequeña de agua presente en los ejemplos que usan HCl gaseoso permitiría un mayor rendimiento de mezcla de reacción en una planta de producción y daría como resultado que se procesara menos material acuoso en operaciones de tratamiento de efluentes posteriores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar diaminodifenilmetano y poli-(diaminodifenilmetano) que comprende la etapa de hacer reaccionar anilina con formaldehído en presencia de cloruro de hidrógeno añadido en forma gaseosa caracterizado porque el gas cloruro de hidrógeno se absorbe en la anilina, conteniendo la anilina del 0,1 al 7% en peso, preferiblemente del 2 al 5% en peso de un compuesto químico prótico, siendo dicho compuesto químico prótico agua o metanol.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se absorbe el cloruro de hidrógeno gaseoso en la anilina.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
10
 - (i) preparación de una mezcla de anilina/agua con contenido en agua controlado normalmente del 0,1 al 7% en peso, preferiblemente del 2 al 5% en peso de agua;
 - (ii) absorción del gas cloruro de hidrógeno, opcionalmente a partir de un procedimiento de fosgenación, en dicha mezcla de anilina/agua, opcionalmente con enfriamiento hasta una temperatura deseada;
 - (iii) adición, opcionalmente con mezclado simultáneo, de formaldehído en la mezcla de anilina/HCl/agua en una o más fases, opcionalmente con enfriamiento, para producir una mezcla de producto intermedio;
15
 - (iv) calentamiento de dicho producto intermedio hasta niveles predeterminados de desde 50 hasta 150°C, preferiblemente desde 60 hasta 140°C para producir la mezcla deseada de isómeros de amina primarios y homólogos conocidos como DADPM;
 - (v) tratamiento final de dicha mezcla mediante neutralización del ácido normalmente con disolución de hidróxido de sodio, separación y lavado de las fases orgánica y de salmuera, seguido por la eliminación y la recirculación del exceso de anilina no reaccionada.
20
4. Procedimiento para preparar diisocianato de metilendifenileno y poli-(diisocianato de metilendifenileno), comprendiendo el procedimiento las etapas de
25
 - preparar diaminodifenilmetano y poli-(diaminodifenilmetano) según uno cualquiera de los procedimientos de las reivindicaciones 1 a 3;
 - fosgenación del diaminodifenilmetano y/o poli-(diaminodifenilmetano) para preparar diisocianato de metilendifenileno y poli-(diisocianato de metilendifenileno).