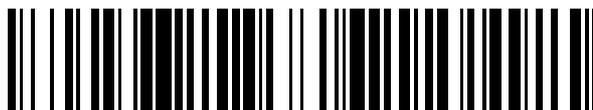


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 746**

51 Int. Cl.:  
**C07C 201/08** (2006.01)  
**C07C 205/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08736570 .6**  
96 Fecha de presentación: **25.04.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2155655**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.02.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS DE DIISOCIANATOS DE DIFENILMETANO Y POLIISOCIANATOS DE POLIFENILPOLIMETILENO.**

30 Prioridad:  
**06.06.2007 EP 07109689**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.12.2011**

73 Titular/es:  
**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC  
500 HUNTSMAN WAY  
SALT LAKE CITY, UT 84108, US**

72 Inventor/es:  
**CARR, Robert y  
VAN WIECHEN, Nicolaas**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

**ES 2 370 746 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para preparar mezclas de diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y poliisocianatos de polifenilpolimetileno, conocidos como PMDI, mediante la reacción de las mezclas correspondientes de difenilmetanodiaminas (MDA) y polifenilpolimetilendipoliisocianatos, conocidas como PMDA, con fosgeno en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte.

10 El PMDI es un isocianato industrialmente importante para producir espumas de poliuretano rígidas que se usan preferiblemente como material de aislamiento en la industria de la construcción, como espuma aislante en la industria de aparatos de refrigeración y como material de construcción de panel intercalado. Habitualmente, parte del 4,4'-diisocianato de difenilmetano, conocido como MMDI, presente en el PMDI, se recupera por medio de una operación tecnológica adecuada tal como destilación o cristalización. El MMDI es a su vez un constituyente importante de formulaciones de poliuretano para poliuretanos celulares, microcelulares y compactos tales como adhesivos, recubrimientos, fibras, elastómeros y espumas integrales. Asimismo, pueden prepararse diversas mezclas de los isómeros de diisocianato en proporciones variables (los denominados productos de "isómero mezclado"). Por consiguiente, el término "PMDI" tal como se usa en el presente documento también abarca mezclas de PMDI en las que está presente MDI monomérico, por ejemplo 4,4'-, 2,2'- y/o 2,4'-MDI.

20 El PMDI se fabrica comercialmente mediante la conversión secuencial de benceno en nitrobenceno y en anilina que entonces, mediante una reacción catalizada por ácido con formaldehído, forma las correspondientes mezclas de difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetilendipoliisocianatos, conocidas como PMDA. La fosgenación de PMDA produce PMDI.

25 De manera similar, el tolueno se convierte en dinitrotolueno (normalmente la mezcla 80:20 de isómeros 2,4- y 2,6- aunque también se conocen bien otros) que se hidrogena catalíticamente para producir la correspondiente mezcla de isómeros de toluendiamina (TDA) que, cuando se fosgena y se destila produce el otro isocianato aromático comercial principal, TDI (diisocianato de tolueno).

30 Se conoce bien y se practica ampliamente la preparación de PMDI mediante reacción de las correspondientes mezclas de difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetilendipoliisocianatos, conocidas como PMDA, con fosgeno. Las patentes representativas y las referencias contenidas en las mismas ilustran algunas de las técnicas de fosgenación, tales como el diseño de boquillas de mezclado y otro equipo de procedimiento y un control riguroso de las condiciones de reacción a lo largo del procedimiento, y son las siguientes:

35 El documento US 2006/0041166 describe un procedimiento para la preparación continua de isocianatos orgánicos a través de la reacción de aminas orgánicas con fosgeno en presencia de disolventes orgánicos bajo presión mediante lo cual una corriente que contiene fosgeno concentrado se mezcla preferentemente con una corriente que contiene amina en una mezcladora de chorro para crear un chorro combinado de mezcla de amina-fosgeno reactante.

40 El documento WO 2004/080587 da a conocer una invención que se refiere a un método para producir poliisocianatos haciendo reaccionar aminas primarias con fosgeno que comprende las siguientes etapas: a) mezclar la amina con el fosgeno, b) hacer reaccionar la amina con el fosgeno en un reactor dentro del cual la mezcla permanece durante un periodo de tiempo y, opcionalmente, c) transferir la descarga del reactor de la etapa b) a una columna de destilación. La invención se caracteriza porque el reactor citado en la etapa b) se proporciona en forma de un reactor tubular.

45 El documento US 6576788 describe un procedimiento para preparar mezclas de diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno que tienen un contenido reducido de subproductos clorados y un índice de color de yodo reducido mediante reacción de dos etapas de las correspondientes mezclas de difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetilendipoliisocianatos con fosgeno en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte a temperatura elevada; separación del exceso de fosgeno y disolvente tras completar la fosgenación y tratamiento térmico del producto de reacción; las razones en masa de fosgeno con respecto a cloruro de hidrógeno en el aparato de tiempo de residencia de la segunda etapa de la fosgenación son al mismo tiempo 10-30:1 en la fase líquida y 1-10:1 en la fase gaseosa.

50 El documento US 2006/025556 describe un procedimiento de dos etapas para la preparación de isocianatos orgánicos haciendo reaccionar aminas primarias con fosgeno en el que a) en una primera etapa, se hacen reaccionar amina y fosgeno en una reacción dirigida de manera adiabática en la que la temperatura de reacción está restringida a valores entre 100 y 220°C ajustando activamente la presión absoluta en el reactor a valores entre 8 y 50 bar mediante descompresión y la temperatura se mantiene a valores entre 100 y 220°C hasta que la conversión estequiométrica del fosgeno ha alcanzado al menos el 80% y entonces b) en una segunda etapa, la mezcla de reacción de a) se descomprime hasta una presión absoluta de 1 a 15 bar y la mezcla de reacción se hace reaccionar adicionalmente a temperaturas entre 90 y 240°C opcionalmente con la introducción de calor.

60

Se conoce bien y se practica ampliamente la preparación de PMDA a partir de la reacción catalizada por ácido de formaldehído en diversas formas con anilina con un amplio intervalo de configuraciones de equipo de procedimiento y condiciones de reacción y tratamiento final. La preparación continua, discontinua o semi-continua de di- y poliaminas de la serie de difenilmetano, denominadas PMDA, se describe en numerosas patentes y publicaciones [véanse, por ejemplo los documentos JP 9406590, DE 19804915, EP 1616890 y referencias en los mismos y también H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 209 (1974), M. V. Moore en Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol, 3ª ed., Nueva York, 2, 338-348 (1978)]. La preparación de estas poliaminas se lleva a cabo de manera convencional mediante la reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. Se emplea de manera convencional cloruro de hidrógeno acuoso como catalizador ácido. Según la técnica anterior, el catalizador ácido se neutraliza mediante la adición de una base y, por tanto, se consume al final del procedimiento, y antes de las etapas finales del tratamiento final (tales como, por ejemplo, eliminación del exceso de anilina mediante destilación). El uso de catalizadores ácidos sólidos también se conoce bien [véase, por ejemplo, Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry, Applied Catalysis A: General 221, 303-335 (2001)].

También se conoce bien y se practica ampliamente la preparación de anilina a partir de la hidrogenación catalizada de nitrobenzeno con un amplio intervalo de configuraciones de equipo de procedimiento y condiciones de reacción y tratamiento final [véase, por ejemplo, "Aniline and derivatives", Report No.76C, 1993, SRI international issue].

Generalmente, se ha llevado a cabo la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos a la amina equivalente, por ejemplo nitrobenzeno a anilina y dinitrotolueno a toluendiamina, efectuando la hidrogenación en fase líquida sobre un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación tal como níquel Raney. Normalmente en el procedimiento de hidrogenación, se purifica el producto nitrado y se retira del material ácido y material alcalino que actúan como venenos de catalizador en la reacción de hidrogenación. El documento US 4224249 da a conocer un procedimiento de este tipo para esta hidrogenación. También se conocen bien hidrogenaciones en fase gaseosa.

Se han desarrollado numerosos procedimientos para efectuar la nitración de hidrocarburos aromáticos generalmente; algunos se han centrado en la síntesis de compuestos mononitroaromáticos mientras que otros se han centrado en la producción de composiciones dinitro o trinitroaromáticas. La nitración de composiciones aromáticas se ha realizado normalmente mediante la técnica del ácido mezclado, es decir una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, aunque también se ha efectuado la nitración de compuestos aromáticos utilizando ácido nítrico solo o mezclas de óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico. Las patentes representativas que ilustran algunas de las técnicas de nitración son las siguientes:

Los documentos US 2362743, US 2739174 y US 3780116 dan a conocer procedimientos para la nitración de hidrocarburos aromáticos usando ácido nítrico como único medio de nitración. El documento US 2362743 usa un procedimiento de nitración de dos etapas para formar dinitrotolueno en la primera etapa; el tolueno se nitra con ácido nítrico al 60-75% a temperaturas de aproximadamente 75-80°C y entonces se dinitra con ácido nítrico al 90-100% a la misma temperatura. En el documento US 2739174, se nitraron benceno, tolueno y xileno usando ácido nítrico al 70% a temperaturas de desde aproximadamente 110-120°C. En este procedimiento, una mezcla de reacción líquida que comprende agua, ácido nítrico e hidrocarburo nitrado se sacó del reactor y el ácido nítrico se separó del azeótropo de hidrocarburo nitrado con agua mediante destilación. El documento US 3780116 usó ácido nítrico aproximadamente al 40% como medio de nitración para benceno y tolueno y el procedimiento implicaba burbujear vapor de hidrocarburo a través del medio de ácido nítrico a temperaturas de desde aproximadamente 50-100°C. Una mezcla de nitrobenzeno-ácido nítrico se saca del reactor y la mezcla se separa mediante descavitación. El ácido nítrico y el benceno sin reaccionar y el agua se retiran como vapor separándose y reciclándose el benceno.

En general, la técnica para nitrar hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, antraquinona ha sido la técnica del ácido mezclado. Los documentos US 2256999, US 2370558, US 2773911, US 2849497, US 3434802, US 4021498 y US 4112005 dan a conocer variaciones en la técnica del ácido mezclado para producir composiciones nitroaromáticas y, particularmente, composiciones mono y dinitroaromáticas. La técnica del ácido mezclado se prefiere en la fabricación de compuestos nitroaromáticos puesto que la concentración del ión nitronio, que es el agente de nitración, es mucho más baja en el ácido nítrico solo que en el ácido mezclado. En la mononitración de compuestos aromáticos, los hidrocarburos aromáticos se ponen en contacto con una mezcla de ácido nítrico/ácido sulfúrico, siendo la concentración de ácido nítrico normalmente de aproximadamente el 20-70% en volumen o más diluida que en la reacción de dinitración; el ácido sulfúrico se usa normalmente en una concentración del 80-98%.

El documento US 4112005 mencionado anteriormente da a conocer la preparación de los compuestos mononitroaromáticos nitrando un compuesto aromático reactivo en ausencia de ácido sulfúrico hasta que se completa la mononitración, llevándose a cabo la nitración al 40-68% en peso de ácido nítrico.

Los compuestos dinitroaromáticos, por ejemplo dinitroxileno y particularmente dinitrotolueno, se han producido normalmente usando composiciones de ácido nítrico altamente concentradas o la técnica del ácido mezclado y los documentos US 2362743, US 2934571 y US 3092671 son representativos. El documento US 2362743 efectúa la

dinitración del tolueno en ausencia de ácido sulfúrico. La mononitración se lleva a cabo con ácido nítrico al 70%, mientras que la dinitración se lleva a cabo usando ácido nítrico al 98% a temperaturas de aproximadamente 70-80°C. Se requieren altas razones molares de ácido, por ejemplo 2-5:1 moles de ácido nítrico por mol de hidrocarburo. El documento US 2934571 da a conocer la nitración de diversos compuestos aromáticos tales como benceno, nitrobenceno, bencenos sustituidos con halógeno y etc. mediante la técnica del ácido mezclado. En ese procedimiento, se hace reaccionar una mezcla de ácido nítrico fumante y ácido sulfúrico fumante con el hidrocarburo aromático a temperaturas de 50-60°C.

Comercialmente, la nitración de tolueno para formar dinitrotolueno se realiza en un procedimiento de dos etapas en el que se forma mononitrotolueno en una primera etapa, retirándose el agua de reacción y el ácido gastado del producto de reacción de mononitrobenceno y entonces se carga el mononitrobenceno en el aparato de dinitración para la nitración posterior.

El denominado benceno de "grado de nitración" está disponible a más del 99,9% en peso con impurezas de compuestos de hidrocarburo (C6/C7) y tolueno [Netzer & Ghalayini en Hydrocarbon Processing, abril de 2002, páginas 71-78], en el que el nivel de tolueno está por debajo de 500 ppm [Netzer & Ghalayini en Benzene Recovery from Refinery Sources by co-production of olefins, presentado en la reunión anual de la National Petrochemical & Refiners Association, 23-25 de marzo de 2003, San Antonio, Texas]. También está disponible un tolueno de "grado de nitración" de alta pureza. El documento DE1900090A1 da a conocer benceno sin tratar que en primer lugar se purifica para retirar impurezas de tiofeno, tras lo cual dicho benceno purificado se nitra.

El benceno de "grado de nitración" convencionalmente puro se usa para la fabricación secuencial de nitrobenceno, anilina, PMDA y, en última instancia, PMDI y, de manera similar, el uso de tolueno de "grado de nitración" puro para la fabricación secuencial de dinitrotolueno, toluendiamina y, en última instancia, TDI. De esta manera se reducen los requisitos tecnológicos para la eliminación de impurezas en diversas etapas de la cadena de producción secuencial y, por tanto, los costes de capital y operacionales de producción y costes de eliminación de desechos. Sin embargo, este enfoque de usar materiales de partida de alta pureza debe considerarse frente a los costes considerables de obtener los materiales de partida (benceno y tolueno, respectivamente) en una forma tan pura. Véase, por ejemplo, el documento US 5004851 y las referencias en el mismo para descripciones de los procedimientos de purificación de benceno.

Se ha notificado (documento US 4185036) que las composiciones nitroaromáticas mezcladas pueden hidrogenarse en condiciones apropiadas para formar aminas aromáticas con menos subproductos de alquitrán a tasas superiores y rendimientos superiores que los que se logran con procedimientos de hidrogenación de la técnica anterior. Más particularmente, el documento US 4185036 da a conocer que una mezcla de compuestos aromáticos puede hidrogenarse de manera selectiva a la amina, conteniendo la mezcla al menos el 25% de un compuesto mononitro no aromático y al menos el 25% de un compuesto dinitro o mononitroamino. Los ejemplos de reactivos que son adecuados para la cohidrogenación selectiva incluyen o-nitrotolueno, o-nitroanilina, mononitrotolueno, dinitrobenceno, dinitrotolueno y otros compuestos nitroaromáticos.

El documento US 4935557 da a conocer la fabricación de una mezcla que comprende un compuesto mononitroaromático y un compuesto dinitroaromático, incluyendo opcionalmente otros compuestos nitroaromáticos, que pueden cohidrogenarse selectivamente para formar la correspondiente amina aromática. En una realización preferida, la composición nitroaromática comprende una mezcla de mononitrobenceno y dinitrotolueno. El procedimiento implica la reacción de una mezcla de alimentación que comprende benceno y tolueno con ácido nítrico en condiciones adecuadas para la nitración. Normalmente, la concentración de ácido nítrico es de desde el 88 hasta el 95% en peso en el estado estacionario y la temperatura de reacción es de desde 40 hasta 70°C. El tiempo de reacción es suficiente para efectuar la mononitración del benceno pero insuficiente para efectuar la dinitración sustancial del benceno en la mezcla de alimentación. Características de este procedimiento son la capacidad para utilizar corrientes de refinería que comprenden benceno y tolueno, opcionalmente con pequeñas cantidades de xileno, sin separación previa para formar una materia prima adecuada para la nitración; una capacidad para nitrar selectivamente una mezcla de alimentación para formar una mezcla nitroaromática que consiste principalmente en mononitrobenceno y dinitrotolueno como productos de benceno y tolueno nitrados; una capacidad para formar selectivamente mononitrobenceno y dinitrotolueno en combinación entre sí para la hidrogenación adicional sin una pluralidad de etapas de separación que implican la separación de composiciones nitroaromáticas inestables y una capacidad para reducir la cantidad de etapas de procedimiento necesarias para producir productos intermedios de amina aromática sin numerosas etapas de separación previas a la generación de tales productos intermedios de amina aromática.

Sin embargo, una desventaja importante de la producción conjunta de nitrobenceno y dinitrotolueno es la producción conjunta de cantidades significativas de dinitrobenceno y nitrotolueno (véanse las tablas en el documento US 4935557). La hidrogenación conjunta posterior de la mezcla de nitrobenceno - dinitrotolueno para producir anilina y toluendiamina también forma diaminobenceno y toluidina no deseados. La separación posterior de la anilina y toluendiamina para la producción en última instancia de PMDI y TDI por medio de los métodos de producción convencional adicionales produce desechos de diaminobenceno y toluidina, lo que no es satisfactorio desde el punto

de vista económico. La alternativa de permitir que permanezcan cantidades significativas de diaminobenceno y toluidina no deseados con o bien la anilina o bien la TDA o se distribuyan entre las mismas daría como resultado en última instancia la formación de PMDI y/o TDI con composiciones no deseadas, debido a la presencia de cantidades significativas de compuestos de impurezas.

Por tanto, aún existe una necesidad de un procedimiento para la producción de PMDI que pueda utilizar ventajosamente una composición de benceno no totalmente puro atractiva económicamente como punto de partida de la cadena de producción [benceno - nitrobenceno - anilina - PMDA - PMDI] que no produce simultáneamente o bien corrientes de desechos adicionales o bien composiciones de producto final no deseadas o requiera etapas de procesamiento adicionales.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de PMDI en el que el benceno usado como material de partida tiene una pureza inferior a la usada de manera convencional en la técnica anterior.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de benceno que contiene de 500 a 5000 ppm, preferiblemente de 500 a 1000 ppm p/p de tolueno en la etapa de nitración satisface exactamente estos requisitos.

Se conoce el uso de benceno no totalmente puro en la producción de nitrobenceno. El documento DE 1900090 describe el uso de benceno que contiene 1200 ppm de tiofeno para producir nitrobenceno. Sin embargo, antes de introducir el benceno en el reactor de nitración se requiere el lavado con y la separación posterior de ácido sulfúrico con el fin de producir nitrobenceno con niveles bajos de azufre; por tanto se introduce una etapa de procesamiento adicional.

La presente invención, por consiguiente, proporciona un procedimiento para la producción de PMDI mediante la reacción secuencial de benceno a nitrobenceno a anilina a PMDA a PMDI, en el que el benceno usado como material de partida contiene de 500 a 5000 ppm, preferiblemente de 500 a 1000 ppm p/p de tolueno. De manera similar, la presente invención también se aplica a benceno que contiene estos mismos niveles (de 500 a 5000 ppm, preferiblemente de 500 a 1000 ppm p/p) de otros compuestos aromáticos sustituidos con alquilo tales como xilenos y también se aplica a benceno que contiene combinaciones variables de compuestos aromáticos sustituidos con alquilo, por ejemplo tolueno y xilenos en los que el nivel total de estas impurezas está en el intervalo de 500 a 5000 ppm p/p. De manera similar, puede observarse que la presente invención se aplica a benceno que contiene niveles similares de estas impurezas que permiten que el benceno se use en los procedimientos descritos en el presente documento por ejemplo, cuando se usa benceno producido a partir de materiales de origen biológico tales como lignina, lignocelulosa y similares o a benceno producido a partir de carbón o materiales derivados del carbón.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el benceno que contiene bajos niveles de compuestos aromáticos sustituidos con alquilo, de manera notable tolueno, puede usarse en el procedimiento de nitración de ácido mezclado sin recurrir a ningún cambio en el equipo de procedimiento de producción, condiciones de reacción del procedimiento o mecanismos de control del procedimiento y sin introducir etapas de procesamiento adicionales.

Pueden encontrarse condiciones de procedimiento típicas para la nitración de ácido mezclado de benceno, por ejemplo, en Nitration - Methods and Mechanisms, Olah, Malhotra y Narang, VCH Publishers Inc, Nueva York; Nitration - Recent Laboratory and Industrial Developments, ed. Albright, Carr y Schmitt, ACS, Washington, D.C. y referencias en los mismos y en descripciones de los procedimientos de nitrobenceno de Noram Engineering and Constructors Ltd. (por ejemplo, documento US 4994242).

El nitrobenceno bruto que contiene bajos niveles de isómeros de nitrotolueno producido en el procedimiento de nitración de ácido mezclado puede someterse a tratamiento final con procedimientos convencionales (separación y reconcentración de ácido sulfúrico, lavado de la corriente de producto aromático para eliminar compuestos inorgánicos y destilación del benceno para reciclado posterior).

Sorprendentemente, se ha encontrado que el nitrobenceno que contiene bajos niveles de isómeros de nitrotolueno puede usarse en el procedimiento convencional para preparar anilina sin recurrir a ningún cambio en el equipo de procedimiento de producción, condiciones de reacción del procedimiento o mecanismos de control del procedimiento. Por tanto, el nitrobenceno que contiene bajos niveles de isómeros de nitrotolueno puede convertirse en anilina que contiene bajos niveles de isómeros de toluideno mediante hidrogenación sobre catalizadores de metal o de metal soportados. Pueden encontrarse condiciones de procedimiento típicas para el procedimiento de producción de anilina, por ejemplo, en los documentos GB 982902 y GB 982903.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la anilina que contiene bajos niveles de isómeros de toluideno puede usarse en el procedimiento convencional para preparar difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetileno poliaminas (conocidas como PMDA) sin recurrir a ningún cambio en el equipo de procedimiento de producción, condiciones de reacción del procedimiento o mecanismos de control del procedimiento. Por tanto, la anilina que contiene bajos niveles de isómeros de toluideno puede hacerse reaccionar con formaldehído en presencia de catalizadores de

ácido para preparar difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetileno poliaminas en las que los isómeros de toluideno se incorporan en moléculas de poliamina mezcladas. "Mezclado/a" en el contexto usado en el presente documento indica moléculas que contienen uno o más restos anilina y, en la mayoría de casos, un isómero de toluideno unido mediante grupos metileno derivados del formaldehído [la presencia de moléculas que contienen más de un isómero de toluideno es posible teóricamente pero tales compuestos sólo estarán presentes en niveles extremadamente bajos, si lo están].

Tales PMDA se obtienen ventajosamente mediante condensación de anilina y formaldehído en una razón molar de 6-1,6:1, preferiblemente 4-1,9:1, y una razón molar de anilina con respecto a catalizadores de ácido de 1:0,98-0,01, preferiblemente 1:0,8-0,1. El formaldehído puede usarse en cualquier forma física (sólida, líquida o gaseosa) y se usa preferiblemente en forma de una disolución acuosa, por ejemplo como una concentración al 30-55% comercial en disolución en masa. Los catalizadores de ácido que se ha encontrado que son útiles son donadores de protones tales como resinas de intercambio iónico ácido o ácidos orgánicos y preferiblemente inorgánicos fuertes. Para los fines de la presente invención, los ácidos fuertes son los que tienen un pKa de menos de 1,5; en el caso de ácidos polibásicos, este valor es el de la primera disociación de hidrógeno. Ejemplos que pueden mencionarse son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorosulfónico y ácido oxálico. También puede usarse cloruro de hidrógeno en forma gaseosa. Se da preferencia a usar ácido clorhídrico acuoso en concentraciones de desde aproximadamente el 25 al 33% en masa. Se describen procedimientos adecuados para preparar PMDA, por ejemplo, en los documentos CA 700026, DE 2227110 (equivalente al documento US 4025557), DE 2238920 (equivalente al documento US 3996283), DE 2426116 (equivalente al documento GB 1450632), DE 1242623 (equivalente al documento US 3478099), GB 1064559 y DE 3225125.

También pueden usarse procedimientos basados en la condensación de la anilina que contiene bajos niveles de isómeros de toluideno con formaldehído en condiciones neutras o básicas, con separación opcional posterior de agua y, adicionalmente, secado adicional opcional del condensado. El denominado condensado neutro, que contiene N,N'-metileno-dianilina (aminal) y posiblemente otros anilinoacetales y los análogos sustituidos con metilo se convierten entonces posteriormente en aminas secundarias y la mezcla de aminas primarias final PMDA usando especies ácidas. Éstas pueden ser los mismos catalizadores de ácido que se describieron anteriormente aunque también podrían usarse otros catalizadores de ácido sólidos heterogéneos descritos en la técnica anterior (véanse, por ejemplo, Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry, Applied Catalysis A: General 221, 303-335 (2001) y los documentos US 3362979, US 4039580 y US 4039581).

Sorprendentemente, se ha encontrado que esta PMDA no convencional [difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetileno poliaminas con bajos niveles de isómeros de toluideno incorporados en moléculas de poliamina mezcladas] pueden usarse en el procedimiento convencional para preparar PMDI sin recurrir a ningún cambio en el equipo de procedimiento de producción, condiciones de reacción del procedimiento o mecanismos de control del procedimiento.

La fosgenación de aminas primarias en un reactor de mezclado como primera etapa de la fosgenación se ha descrito varias veces. Por tanto, por ejemplo, los documentos US 3544611 y EP 150435 notifican la fosgenación en un circuito de mezclado a presión. Además, el documento EP 291819 da a conocer que se lleva a cabo esta reacción en una bomba de reacción. Se han descrito muchos diseños diferentes de mezcladoras estáticas, por ejemplo: boquilla de ranura anular (documentos FR 2325637, DE 1792660), boquilla de abertura en anillo (documento DE 3744001), boquilla de chorro plano (documento EP 65727), boquilla de chorro en abanico (documento DE 2950216), boquilla de cámara de chorro en ángulo (documento DD 300168), boquilla de tres fluidos (documento DD 132340), boquilla mezcladora de chorro coaxial con cuerpo central saliente (documento US 2004/008572). La temperatura en la primera etapa de la fosgenación es habitualmente de desde 40 hasta 150°C, preferiblemente desde 60 hasta 130°C, particularmente de manera preferible desde 90 hasta 120°C. Permitiendo que las reacciones exotérmicas tengan lugar para aumentar la temperatura de la mezcla hasta por encima de aproximadamente 80°C, puede impedirse la solidificación de cloruros de carbamoilo. Un diseño cuidadoso del dispositivo de mezclado minimiza la formación del subproducto urea minimizando el contacto de la amina entrante con los productos de reacción, de manera que se evita la formación de "poliureas" insolubles. La formación de algunos grupos funcionales de urea no es problemática puesto que estas estarán simultáneamente presentes en compuestos que también contienen poliisocianatos y, por tanto, tales compuestos "de funcionalidad mezclada" serán solubles en la mezcla de poliisocianatos normales.

En una etapa posterior, los cloruros de carbamoilo correspondientes y los clorhidratos de amina formados en la primera etapa de la fosgenación pueden procesarse a través de muchos tipos de aparatos de tiempo de residencia en los que los clorhidratos de amina se fosgenan para formar los cloruros de carbamoilo correspondientes y los cloruros de carbamoilo se disocian dando los correspondientes isocianatos y cloruro de hidrógeno. Por ejemplo, la mezcla de una etapa previa de la fosgenación puede alimentarse a una serie de reactores de tanque de agitación, reactores tubulares o en columna o dispositivos de película fina (tal como en el documento WO 2004/031132) o combinaciones de diferentes tipos de reactores. Se conocen bien en la técnica procedimientos semicontinuos, continuos y discontinuos, y combinaciones de éstos, que funcionan a presión atmosférica o superior.

Las mezclas de PMDI preparadas mediante el procedimiento de la presente invención habitualmente tienen un contenido en isómero de diisocianato de difenilmetano de desde el 30 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 30 hasta el 70% en peso, un contenido en NCO de desde el 29 hasta el 33% en peso, preferiblemente desde el 30 hasta el 32% en peso, basándose en el peso de MDI bruto, y una viscosidad, determinada a 25°C según la norma DIN 51550, de no más de 2.500 mPa.s, preferiblemente desde 40 hasta 2.000 mPa.s.

Pueden prepararse PMDI brutos que tienen tales isómeros y homólogos mediante fosgenación de PMDA no convencionales que tienen las composiciones de producto correspondientes en presencia de al menos un disolvente.

El otro componente de partida para preparar PMDI bruto es fosgeno. El fosgeno puede usarse como líquido o gas, diluido en disolventes o con otros gases que son inertes en las condiciones de reacción, por ejemplo monoclorobenceno, ortodichlorobenceno, nitrógeno, monóxido de carbono, etc. La razón molar de PMDA no convencional con respecto a fosgeno se selecciona ventajosamente de manera que desde 1 hasta 10 moles, preferiblemente desde 1,2 hasta 4 moles, de fosgeno están presentes en la mezcla de reacción por mol de grupos NH<sub>2</sub>. El fosgeno puede alimentarse completamente a la primera etapa de la fosgenación o parte de él puede añadirse al aparato de tiempo de residencia de la etapa posterior de la fosgenación.

Los disolventes adecuados son compuestos en los que la PMDA no convencional y el fosgeno son al menos parcialmente solubles. Los disolventes que se ha encontrado que son útiles son hidrocarburos aromáticos, clorados por ejemplo monoclorobenceno, diclorobencenos tales como o-diclorobenceno y p-diclorobenceno, triclorobencenos, los correspondientes toluenos y xilenos, cloroetilbenceno, monoclorobifenilo, cloruro de alfa- o beta-naftilo y ftalatos de dialquilo tales como isoftalato de dietilo. Mezclas o compuestos de isocianato distintos de MDF o, preferiblemente, PMDI purificado o bruto u otro material de MDI también pueden usarse para reemplazar parte o todo el disolvente distinto de isocianato tras haber reaccionado inicialmente la PMDA no convencional con el fosgeno. También puede usarse fosgeno en exceso para asumir el papel del disolvente. Se da preferencia particular al uso de monoclorobenceno (MCB), diclorobencenos o mezclas de estos clorobencenos como disolventes orgánicos inertes. Los disolventes pueden usarse individualmente o como mezclas. Es ventajoso usar un disolvente que tiene un punto de ebullición inferior al de los isómeros de MDI de modo que el disolvente puede separarse fácilmente del PMDI bruto mediante destilación. La cantidad de disolvente se selecciona ventajosamente de manera que la mezcla de reacción tiene un contenido en isocianato de desde el 2 hasta el 40% en masa, preferiblemente desde el 5 hasta el 20% en masa, basándose en el peso total de la mezcla de reacción.

La PMDA no convencional puede emplearse como tal o como una disolución en disolventes orgánicos. Sin embargo, se da particular preferencia a usar disoluciones de PMDA no convencional que tienen un contenido en amina de desde el 2 hasta el 45% en masa, preferiblemente desde el 25 hasta el 44% en masa, basándose en el peso total de la disolución de amina.

Dependiendo del diseño exacto de la sección de reacción de fosgenación y las condiciones de temperatura y presión seleccionadas, se repartirán proporciones variables de fosgeno, cloruro de hidrógeno, disolvente y otros componentes de la mezcla de reacción compleja entre las fases de vapor, disolución y sólidos. La fase de vapor puede separarse en gran parte o parcialmente o puede mantenerse en contacto directo con la disolución y los sólidos durante las diferentes etapas de la fosgenación.

Posteriormente a las etapas de fosgenación, la mezcla de reacción se somete a tratamiento final de manera que el fosgeno y cloruro de hidrógeno en exceso restante y el disolvente se separan preferiblemente del producto de reacción. El procedimiento de tratamiento final también incluye una etapa de tratamiento térmico (la denominada "decloración") que asimismo se conoce bien en la técnica. El PMDI bruto puede tratarse entonces adicionalmente para producir productos de MDI poliméricos y diisocianato. Los niveles minoritarios de moléculas sustituidas con metilo presentes en el PMDI que resulta del uso de benceno que contiene bajos niveles de tolueno no son generalmente perjudiciales para las aplicaciones finales convencionales del PMDI.

Las cantidades minoritarias de compuestos de impurezas que resultan de la conversión de menos del 100% del benceno no totalmente puro o como resultado de su uso pueden tratarse por medio de las diversas corrientes de salida y procedimientos asociados normalmente proporcionados en plantas a escala industrial para tratar las impurezas, por ejemplo tal como se describe en los documentos WO 2006/022641 y WO 2007/039362.

Un objeto adicional de la presente invención es el sorprendente descubrimiento de que los espectros de absorción de muestras de benceno no totalmente puro varían suficientemente incluso cuando sólo hay diferencias de concentración relativamente pequeñas y las impurezas están a niveles relativamente bajos, de manera que pueden determinarse las concentraciones de impurezas basándose en la medición del espectro, preferiblemente en la región NIR, de benceno no totalmente puro, con la ayuda de un modelo de calibración quimiométrica.

Por tanto la presente invención también proporciona el control del procedimiento del procedimiento de nitración inicial mediante el análisis de la corriente de benceno no totalmente puro puesto que es un requisito que el nivel de

impurezas no exceda significativamente los niveles especificados, de lo contrario surgirán problemas dentro de las diferentes etapas de la cadena de producción y, en última instancia, el producto final puede no cumplir con los requisitos del cliente y, por tanto, no ser aceptable comercialmente. De manera convencional, se ha llevado a cabo la monitorización de la calidad tomando muestras del benceno y, por ejemplo, mediante análisis cromatográfico manual posterior, preferiblemente cromatografía de gases (CG), de estas muestras. En el caso de las corrientes de producción de muestra, es necesario tener en cuenta las condiciones de protección medioambiental y seguridad ocupacional, con el fin de evitar riesgos implicados en el manejo de las muestras de benceno. Además, el número de muestras que pueden tomarse de manera realista es limitado debido al coste laboral asociado, y no está disponible información sobre la composición de la muestra hasta después de un lapso significativo. Por tanto, en el control del procedimiento, este método manual tiene desventajas significativas.

Con el muestreo y controles manuales, es concebible que la calidad del benceno que está usándose puede tener una diferencia relativamente grande en el contenido en isómeros de la composición de referencia, particularmente durante periodos relativamente largos de tiempo. Esto puede dar como resultado una reducción de la calidad del producto o de la producción de desechos.

Pueden usarse todos los métodos espectroscópicos en línea o cromatografía de proceso, especialmente espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR), de infrarrojo medio (mid-IR) o Raman para analizar o evaluar la calidad de la materia prima de benceno. El método analítico de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) es una técnica extendida, que se usa tanto en el laboratorio como en operación en línea. La combinación de espectroscopia NIR con métodos de evaluación quimiométrica para tareas de medición especiales se conoce asimismo *per se* de la técnica anterior tal como se describe en, por ejemplo, los documentos DE 2139269, WO 97/41420, WO 98/29787, WO 99/31485, JP 11350368, WO 2002/0834, JP 2000146835, JP 2000298512, WO 2002/04394, WO 2002/12969, WO 95/31709, US 5707870, US 5712481 y WO 2000/68664. Se conocen las ventajas de combinar fibras ópticas y un espectrómetro NIR, en comparación con usar espectroscopia de infrarrojo medio, de Khetty (véase "In-line monitoring of polymeric processes", Antec '92, 2674-2676).

Con el fin de usar espectroscopia NIR en el campo de determinaciones cuantitativas, se usa frecuentemente el método analítico en combinación con métodos de evaluación quimiométrica. Por ejemplo, es habitual usar el método de los mínimos cuadrados parciales (PLS) en este caso, como puede encontrarse y se describe, por ejemplo, por Raphael Vieira en "In-line and in Situ Monitoring of Semi-Batch Emulsion Copolymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy", J. Applied Polymer Science, vol. 84, 2670-2682 (2002), o por T. Rohe en "Near Infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes", Talanta 50 (1999) 283-290, o por C. Miller en "Chemometrics for on-line spectroscopy applications-theory and practice", J. Chemometrics 2000, 14:513-528 y en "Multivariate Analysis of Near-Infrared Spectra Using G-Programming Language", J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2000, 40, 1093-1100.

El uso de técnicas NIR para tareas de medición especiales se conoce y describe además en, por ejemplo, los documentos WO 00/02035, US 5717209, US 6228650, WO 99/31485, US 6339222, WO 00/68664 y DE 10005130. Una revisión del uso de modelos de calibración quimiométrica multivariada en química analítica se proporciona también por "Multivariate Calibration", Jörg-Peter Conzen, 2001, ISBN 3-929431-13-0. En la técnica anterior, sin embargo, tales métodos espectroscópicos no se usan para la monitorización en línea del benceno no totalmente puro para la producción de nitrobenceno como parte de la cadena de producción para preparar PMDI.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento que comprende la etapa de
- 5 a. proporcionar benceno que contiene de 500 a 5000 ppm p/p de compuestos aromáticos sustituidos con alquilo;
- b. nitrar dicho benceno que contiene de 500 a 5000 ppm p/p de compuestos aromáticos sustituidos con alquilo para dar nitrobenceno,
- 10 c. y posteriormente convertir dicho nitrobenceno en anilina.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el benceno contiene de 500 a 1000 ppm p/p de compuestos aromáticos sustituidos con alquilo.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que los compuestos aromáticos sustituidos con alquilo son tolueno y/o xilenos.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la anilina se convierte posteriormente en difenilmetanodiaminas y/o polifenilpolimetilendipoliaminas.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la polifenilpolimetilendipoliamina se convierte posteriormente en diisocianatos de difenilmetano y poliisocianato de polifenilpolimetileno.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la calidad del material de partida de benceno se monitoriza mediante:
- (1) el registro de un espectro del benceno no totalmente puro, y
- 30 (2) la evaluación del espectro mediante un modelo de calibración quimiométrica, determinando de ese modo las concentraciones de impurezas reales.