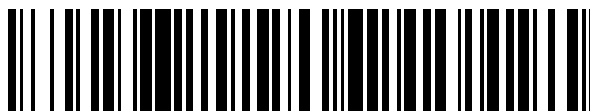


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 593**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/78** (2006.01)

**C07C 209/84** (2006.01)

**C07C 211/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2008** **E 08701190 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 2108011**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de difenilmetanodiamina**

30 Prioridad:

**08.01.2007 EP 07100242**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**31.10.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WLOKA, VERONIKA;**  
**MATTKE, TORSTEN;**  
**BREUNINGER, DANIEL y**  
**SIEGERT, MARKUS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 427 593 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).

**DESCRIPCION**

Procedimiento para la obtención de difenilmetanodiamina

5 La obtención de difenilmetanodiamina (MDA) mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácido es conocida y se describe frecuentemente. En la práctica, la difenilmetanodiamina se produce siempre en mezcla con polifenileno-polimetileno-poliaminas más altamente condensadas. A continuación, se entiende por "MDA" la mezcla de difenilmetanodiamina de dos núcleos y polifenileno-polimetileno-poliaminas.

En la técnica, la MDA se transforma en diisocianato de difenilmetano MDI en la mayor parte de los casos mediante reacción con fosgeno.

10 Para determinados campos de empleo, a modo de ejemplo como reticulantes en materiales sintéticos o esmaltes, se puede emplear también MDA de dos núcleos pura.

15 En la técnica, la obtención de MDA se efectúa como se ha descrito, mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido. Como ácido se emplea habitualmente ácido clorhídrico. Tales procedimientos son conocidos generalmente y se describen, a modo de ejemplo, en Kunststoffhandbuch, tomo 7, poliuretanos, editorial Carl Hanser München Wien, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como en un gran número de solicitudes de patente, a modo de ejemplo la WO 99/40059.

Mediante la variación de la proporción de ácido respecto a anilina y de formaldehído respecto a anilina se puede ajustar la fracción de producto de 2 núcleos en MDA a voluntad.

20 Un problema en la obtención de MDA es la neutralización. Por una parte, la neutralización habitual por medio de hidróxido sódico es costosa. Por otra parte, las aguas salinas producidas en este caso se deben eliminar como agua de escape de manera costosa.

25 Una posibilidad de evitar estas dificultades es el empleo de catalizadores heterogéneos ácidos. De este modo, en la WO 01/58847 se describe un procedimiento para la obtención de MDA, en el que se hace reaccionar anilina con formaldehído en una proporción molar de 1,7 a 100 en presencia de catalizadores sólidos inorgánicos ácidos. En el procedimiento aquí descrito son el insuficiente período de aplicación debido a desactivación a consecuencia de formación de depósito con oligómeros, la titración de grupos ácidos de catalizador con las aminas secundarias contenidas en la anilina, o formadas durante la reacción, como N-metilaminas, así como los costes elevados para el catalizador y para paradas debidas a cambio y regeneración de catalizador.

30 En la WO 2005/007613 se describe un procedimiento para la obtención de MDA, en el que se elimina el catalizador ácido mediante un agente de adsorción. Mediante regeneración se puede recuperar y emplear de nuevo el ácido a partir del agente de adsorción. También en este procedimiento es desfavorable el período de aplicación reducido del agente de adsorción debido al revestimiento de la superficie.

El empleo de óxidos y/o hidróxidos de otros metales, en especial metales alcalinotérreos, para la neutralización de la mezcla de reacción fracasó en la mayor parte de los casos al llegarse a una formación de producto sólido intensificada, que podría conducir a averías de la instalación.

35 La DE 1913473 describe un procedimiento para la obtención de 11DA, neutralizándose el ácido con amoníaco.

Era tarea de la presente invención desarrollar un procedimiento para la obtención de MDA, en el que fuera posible una separación sencilla, económica y segura desde el punto de vista operativo, del catalizador ácido, sin llegar a inconvenientes en el control del procedimiento.

40 Sorprendentemente, el problema se pudo solucionar empleándose como agente de neutralización amoníaco, que se recupera en un paso de procedimiento adicional mediante tratamiento con el óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo.

Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de difenilmetanodiamina, que comprende los pasos

- a) reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido,
- 45 b) neutralización del ácido con amoníaco,
- c) separación de la mezcla de reacción del paso b) en una fase acuosa y una fase orgánica,

- d) tratamiento de la fase acuosa obtenida en el paso c) con un óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo,  
 e) separación de amoníaco obtenido en el paso d).

Preferentemente se emplea como ácido un ácido mineral, en especial ácido clorhídrico.

5 En el paso d) se pueden emplear en principio óxidos o hidróxidos de metales alcalinotérreos. Tiene preferencia óxido de calcio y/o hidróxido de calcio, ya que éstos se encuentran convenientemente a disposición, y los productos de descarga formados se pueden manejar y eliminar sin problemas.

10 La obtención de MDA en el paso a) se efectúa, como se ha descrito anteriormente, mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácidos como catalizadores. Tales procedimientos son conocidos generalmente, y se describen, a modo de ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, tomo 7, poliuretanos, editorial Carl Hanser München Wien, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como en un gran número de solicitudes de patente, a modo de ejemplo la WO 99/40059.

15 En lugar de, o en mezcla formaldehído, también se puede emplear al menos un compuesto que elimina formaldehído. En especial se emplea el formaldehído como disolución acuosa de formalina, disolución alcohólica de formalina, semiacetal, metiliminina de una amina primaria, o N,N'-metilendiamina de una amina primaria o secundaria, así como paraformaldehído.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de manera continua, semicontinua o discontinua, preferentemente de manera continua o semicontinua.

20 En el caso de régimen continuo, los reactivos se introducen con dosificación en la proporción deseada, y de éste reactor se extrae una cantidad de producto de reacción igual que la corriente de alimentación. Como reactores se emplean, a modo de ejemplo, reactores tubulares. En el caso de régimen discontinuo o semicontinuo, los reactivos se dosifican en un reactor por cargas provisto preferentemente de un agitador y/o una bomba de recirculación, se extraen del producto de reacción que ya ha reaccionado completamente, y se alimenta a la elaboración.

25 El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente en una proporción molar de anilina respecto a formaldehído mayor que 2. La proporción molar de ácido respecto a anilina es preferentemente mayor que 0,5. En estas condiciones se lleva a una formación intensificada de los respectivos productos de dos núcleos en la mezcla de reacción.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo entre 0 y 200°C, preferentemente entre 20 y 150°C, y en especial entre 40 y 120°C. Se ha mostrado que con el incremento de temperatura aumenta la fracción de isómeros 2,2' y 2,4' en el producto de reacción.

30 La presión en la reacción asciende a 0,1 - 50, preferentemente a 1 - 10 bar absolutos.

35 En el caso de puesta en práctica discontinua y semicontinua de la reacción, tras la dosificación completa de las sustancias de empleo, se puede someter la mezcla de reacción a un denominado envejecimiento. A tal efecto se deja la mezcla de reacción en el reactor, o se traslada a otro reactor, preferentemente agitado. En este caso, la temperatura de la mezcla de reacción se sitúa preferentemente por encima de 75°C, en especial en un intervalo entre 110 y 150°C.

40 A la obtención en el paso a) sigue la neutralización b) de la mezcla de reacción. A tal efecto se añade amoníaco a la mezcla de reacción. Este se puede añadir a la mezcla de reacción en forma gaseosa, en caso dado saturado con agua, como disolución acuosa de amoníaco, o como mezcla de ambas fases. La reunión de amoníaco con la mezcla de reacción se efectúa habitualmente en un aparato de mezclado apropiado, como una caldera de agitación, un tubo, que está provisto, en caso dado, de elementos mezcladores estáticos, u otras instalaciones. La adición de amoníaco básico ocasiona una neutralización de la mezcla de reacción, y de este modo la formación de dos fases no miscibles, la fase acuosa y la fase orgánica. La neutralización se efectúa a una temperatura media de 40 a 120°C, y a una presión de 1 a 10 bar absolutos.

45 La mezcla del paso b), como se ha descrito, se presenta en una fase orgánica y una fase acuosa. Estas fases se separan en el paso c). A modo de ejemplo, las fases se pueden separar una de otra mediante decantación. Después se elaboran las respectivas fases por separado.

50 La fase acuosa, que está constituida esencialmente por agua, la sal amónica de ácido empleado como catalizador, disuelta en el agua, así como trazas de las sustancias de empleo anilina y formaldehído, y también del producto final MDA, se trata con el óxido y/o hidróxido de un metal alcalinotérreo en el paso d). Como se ha descrito anteriormente, preferentemente se emplean los correspondientes compuestos de calcio, en la mayor parte de los

casos en forma de lechada de cal, o bien cal muerta. En este caso, la sal de amoníaco se descompone bajo formación de amoníaco. Este paso de procedimiento es conocido como paso parcial del proceso SOLVAY para la obtención de sosa. La separación de amoníaco se efectúa preferentemente mediante destilación o destilación fraccionada con vapor de agua o un gas inerte.

- 5 La fase gaseosa rica en amoníaco se concentra, en caso dado en pasos adicionales, como secado mediante adsorción o condensación de vapor de agua, y se purifica, y a continuación se puede alimentar de nuevo a la neutralización b).

10 En una forma de ejecución especial, el gas que contiene vapor de agua se conduce a través de óxido de calcio, también denominado cal viva. En este caso se seca por una parte el gas, y en segundo lugar se transforma la cal viva en hidróxido de calcio, la denominada cal muerta, que se alimenta de nuevo para la sustitución de la sal amónica en el paso d).

La fase líquida pobre en amoníaco que queda tras la eliminación de amoníaco se puede eliminar, en caso dado tras concentración, o bien purificación subsiguiente, como agua residual.

- 15 La fase orgánica separada en el paso c), que está constituida predominantemente por MDA con restos de agua, amoníaco y los productos de empleo para la obtención de MDA, se elabora igualmente. Esto se efectúa, a modo de ejemplo, mediante lavado simple o múltiple con agua, o preferentemente mediante destilación múltiple para la separación, a modo de ejemplo, de anilina y agua.

20 La MDA obtenida conforme al procedimiento según la invención se hace reaccionar habitualmente con fosgeno para dar MDI. Tales procedimientos son conocidos generalmente, y se describen con frecuencia, a modo de ejemplo en Kunststoffhandbuch, tomo 7, poliuretanos, editorial Carl Hanser München Wien, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como en un gran número de solicitudes de patente, a modo de ejemplo la WO 99/40059 o la WO 99/54289.

A tal efecto, habitualmente se disuelve y se hace reaccionar la MDA, y en caso dado el fosgeno, en un disolvente inerte. Como disolventes se emplean preferentemente disolventes inertes orgánicos, en especial aromáticos, como tolueno, o compuestos aromáticos halogenados, como monoclorobenceno.

- 25 El citado procedimiento se puede llevar a cabo en reactores habituales, a modo de ejemplo calderas de agitación, cascadas de calderas de agitación, columnas y/o reactores tubulares, a temperaturas conocidas, por ejemplo de 50 a 150°C, preferentemente 70 a 120°C, de modo especialmente preferente 70 a 100°C, y a una presión de 0,5 a 10 bar, preferentemente 0,8 a 5 bar, de modo especialmente preferente 0,8 a 1,5 bar, en una o varias etapas.

30 A modo de ejemplo, la fosgenización se puede llevar a cabo mediante una reacción de dos etapas en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte, llevándose a cabo la primera etapa de fosgenización en un mezclador estático, y la segunda etapa de fosgenización en una instalación de tiempo de residencia.

35 El MDI crudo obtenido mediante la fosgenización se puede purificar mediante procedimientos habituales, a modo de ejemplo destilación. En un primer proceso de purificación se puede eliminar preferentemente fosgeno, y en caso dado disolvente, preferentemente en gran medida, de modo especialmente preferente por completo, de la mezcla de reacción de fosgenización, es decir, el MDI crudo.

40 A continuación se puede separar preferentemente MDI monómero deseado, a modo de ejemplo 2,2', 2,4'- y/o 4,4'-MDI y/o mezclas que contienen al menos dos de estos isómeros, a través de un procedimiento apropiado, preferentemente mediante destilación, a modo de ejemplo a presiones de 2 a 50 mbar, preferentemente 2 a 20 mbar, y temperaturas de 150 a 250°C, preferentemente 180 a 230°C, y/o preferentemente mediante cristalización, a modo de ejemplo cristalización fraccionada.

En una forma especial de ejecución del procedimiento para la obtención de MDI, a partir de la MDA cruda se puede separar el producto de dos núcleos, y por medio de fosgenización en fase gaseosa, como se describe, a modo de ejemplo, en la EP 570 799, se hace reaccionar para dar MDI de dos núcleos.

45 El MDI obtenido de este modo se puede hacer reaccionar en especial con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos para dar poliuretanos.

El procedimiento según la invención permite una elaboración económica y de funcionamiento seguro de MDA. No se llega a un deterioro de MDA. El amoníaco empleado se puede separar completamente del producto de reacción. Mediante el control de circulación de amoníaco se evitan pérdidas de producto. Las disoluciones salinas acuosas producidas se pueden eliminar sin problema. La invención se explicará más detalladamente en el siguiente ejemplo.

50

**Ejemplo**

5 En una instalación de laboratorio con mecanismo de agitación se mezcló 1 kg de anilina con 0,5 kg de ácido clorhídrico al 30 % en peso, y la mezcla se temperó a 50°C. Durante 1 hora se dosificó continuamente un total de 0,4 kg de una disolución acuosa de formaldehído al 40 % en peso. Después se calentó la mezcla a 100°C, y se agitó 12 horas a esta temperatura. En este tiempo se efectuó la reacción de anilina con el formaldehído para dar MDA.

Después se añadió con dosificación a la mezcla aproximadamente 350 g de una disolución de amoniaco al 20 % en peso con 50°C, y se agitó la mezcla intensivamente durante 30 minutos. A continuación se desconectó el agitador. Se efectuó una separación de la mezcla de reacción en una fase acuosa y una fase orgánica. Una vez efectuada la separación de fases se extrajeron las fases por separado de la instalación de laboratorio.

10 La fase acuosa extraída contenía aproximadamente un 18,5 % en peso de cloruro amónico.

A 1 kg de fase acuosa se añadieron 150 g de hidróxido de calcio en una instalación de laboratorio temperada (cal muerta). El amoniaco gaseoso que contiene agua, producido en este caso, se hizo pasar a través de una torre de secado cargada con óxido de calcio, y se secó de este modo. El amoniaco desecado se pudo emplear de nuevo para la neutralización.

15 Tras desgasificado completo, en la instalación quedó para eliminación una disolución acuosa de cloruro de calcio aproximadamente al 20 %.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la obtención de difenilmetanodiamina que comprende los pasos
  - a) reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido,
  - b) neutralización del ácido con amoniaco,
  - 5 c) separación de la mezcla de reacción del paso b) en una fase acuosa y una fase orgánica,
  - d) tratamiento de la fase acuosa obtenida en el paso c) con un óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo,
  - e) separación de amoniaco obtenido en el paso d).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea como ácido un ácido mineral.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea como ácido ácido clorhídrico.
- 10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso d) se emplea como óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo óxido de calcio y/o hidróxido de calcio.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso d) se emplea como hidróxido de un metal alcalinotérreo hidróxido de calcio.
- 15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el amoniaco obtenido en el paso e) se devuelve al paso b).
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase orgánica obtenida en el paso c) se purifica y se elabora para dar difenilmetanodiamina.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la difenilmetanodiamina purificada se hace reaccionar con fosgeno para dar diisocianato de difenilmetano.