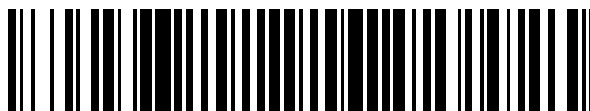


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 145**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 263/20 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2006 E 06771056 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 1890998**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliisocianatos de la serie difenilmetano**

30 Prioridad:

30.05.2005 EP 05104608

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

04.04.2014

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 HUNTSMAN WAY
SALT LAKE CITY, UTAH 84108, US**

72 Inventor/es:

**SMITH, RICHARD C. y
CARR, ROBERT H.**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 453 145 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 la preparación de poliisocianatos de la serie difenilmetano.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar mezclas de diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno, conocidos como PMDI, que tienen un índice de color HunterLab (L) más alto mediante la reacción de las correspondientes mezclas de difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetileno-poliaminas, 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 los aparatos de refrigeración y como material de construcción de panel tipo sándwich. 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 microcelulares y celulares 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 mixto"). Por consiguiente, el término "PMDI" tal como se usa en el presente documento también abarca mezclas de PMDI en las que está presente el MDI monomérico, por ejemplo 4,4'-, 2,2'- y/o 2,4'-MDI.

20 Históricamente, el PMDI se preparaba mediante la reacción inicial de la correspondiente PMDA en un disolvente orgánico inerte con o bien cloruro de hidrógeno o bien dióxido de carbono para preparar una suspensión de las sales de amina, seguido de la reacción con fosgeno. Sin embargo, estos métodos no son económicos debido al tiempo de reacción muy largo que resulta de la conversión completa de la PMDA a formas de sal. El PMDI, tal como se conoce, se prepara ahora comúnmente a nivel industrial mediante fosgenación directa de la PMDA en presencia de un disolvente orgánico inerte. La PMDA se obtiene a su vez por medio de una condensación de anilina-formaldehído catalizada por ácido que puede realizarse a nivel industrial o bien de manera continua o bien de manera discontinua. 25 Las proporciones de difenilmetanodiaminas y las polifenilpolimetileno-poliaminas homólogas y sus isómeros de posición en la PMDA se controlan mediante la selección de las razones de anilina, formaldehído y catalizador ácido y también por medio de una temperatura y un perfil de tiempo de residencia adecuados. Contenidos altos de 4,4'-difenoilmetanodiamina junto con una proporción simultáneamente baja del isómero 2,4' de difenilmetanodiamina se obtienen a escala industrial mediante el uso de ácidos minerales fuertes tales como ácido clorhídrico como catalizador en la condensación de anilina-formaldehído. También se conoce el uso de una amplia gama de catalizadores ácidos sólidos. 30

El color final de los productos de MDI es el resultado combinado de varios efectos diferentes basados en diferentes químicas. Por ejemplo, se conoce la presencia de color en productos orgánicos provocada por trazas de impurezas halogenadas, especialmente impurezas bromadas o yodadas, y minimizar tales impurezas en la elaboración de MDI lleva a productos con color mejorado (documento US 6900348). La reacción del oxígeno con la poliamina (PMDA) precursora del MDI puede llevar en última instancia a la formación de impurezas de tipo quinona-imina que son similares a los colorantes de arilmetino de color muy intenso (Color Chemistry - Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, H. Zollinger, Wiley-VCH ISBN 3-906390-23-3) que también pueden dar cromóforos en el MDI después de los procedimientos de fosgenación y tratamiento final. Otras impurezas de las etapas de procedimiento anteriores a la fosgenación también pueden contribuir al color final del MDI. Por ejemplo, todos los procedimientos de condensación de anilina-formaldehído catalizada por ácido descritos en la bibliografía especializada y de patentes tienen en común la formación de subproductos no deseados, por ejemplo la formación de compuestos N-metilados y N-formilados y también la formación de dihidroquinazolininas. Además, las PMDA industriales pueden contener cantidades residuales de aminobencilanilinas sin transposición que pueden ser a su vez un punto de partida adicional para reacciones adicionales. Otra desventaja es que la condensación de anilina-formaldehído ácida forma cromóforos que alteran el color de la PMDA. Estas alteraciones de color se reducen sólo insuficientemente, si acaso, en la neutralización posterior del catalizador de condensación ácido y la eliminación de la anilina usada en exceso en la condensación; lo mismo es aplicable a las etapas de procedimiento posteriores de la preparación de PMDI. 45

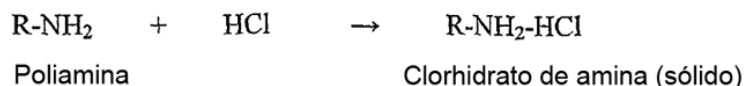
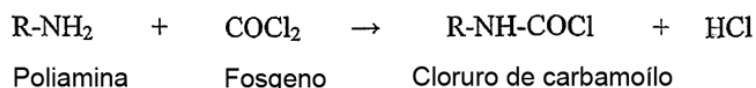
50 En la conversión de la PMDA a PMDI, la PMDA se hace reaccionar con fosgeno, normalmente en presencia de un disolvente orgánico inerte. Este procedimiento realizado ampliamente hoy en día puede describirse según diversas fases aunque, en la técnica anterior, diferentes autores han definido las fases de varias maneras diferentes. Las fases pueden describirse según los cambios químicos que se producen en la mezcla que reacciona o según las condiciones del procedimiento de elaboración o el equipo que se está usando o como una combinación de éstos.

55 Después de la preparación adecuada de los diversos componentes de reacción, el procedimiento químico de convertir la PMDA en PMDI empieza con la reacción inicial de amina y fosgeno, produciendo cloruros de carbamoilo y HCl. Reacciones secundarias conocidas ampliamente son la formación de una gama de compuestos que contienen grupos urea y clorhidratos de amina insolubles y termoestables, cuya composición exacta se refiere a la composición de alimentación de amina particular y a la configuración de procedimiento particular (presión,

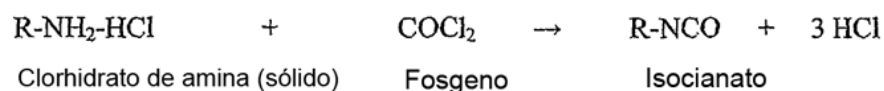
temperatura, régimen de mezclado, etc.) usados en esta fase. La mezcla resultante puede hacerse reaccionar adicionalmente en el mismo recipiente o puede descargarse desde un reactor a un reactor posterior para la(s) fase(s) adicional(es) de elaboración, en los que los cloruros de carbamoilo térmicamente sensibles pueden descomponerse en isocianato y HCl aumentando la temperatura de la mezcla y los clorhidratos de amina sólidos se convierten en isocianato mediante reacción adicional con fosgeno. El reactor en este contexto puede ser cualquier tipo de recipiente (reactores de tanque agitado, reactores de flujo de pistón tales como reactores de torre o, de hecho, cualquier dispositivo que pueda usarse para el contacto de los reactantes, en esta fase, siendo los componentes que aún tienen que reaccionar cloruros de carbamoilo, clorhidratos de amina y fosgeno). Por tanto, existen muchos dispositivos y combinaciones de dispositivos para realizar la conversión en fases de la alimentación de amina al correspondiente producto de isocianato, mediante la reacción con fosgeno y la formación conjunta de HCl, opcionalmente en un disolvente, y la eliminación posterior del disolvente, HCl y fosgeno en exceso, la descomposición térmica de impurezas cloradas y la eliminación de impurezas volátiles minoritarias. Por ejemplo, los documentos WO 2004/056756 y DE 10245584 describen configuraciones de procedimiento específicas dirigidas a cuestiones específicas en el procedimiento de producción complejo, siendo el objeto mejorar la eficacia y las operaciones del procedimiento, en vez de mejorar la calidad del producto.

Las reacciones que tienen lugar en cada fase de la serie de fosgenación son las siguientes:

Primera fase:



Fase posterior:



Los subproductos no deseados y los cromóforos en la PMDA pueden reaccionar con fosgeno para formar compuestos adicionales tales como cloruros de carbamoilo secundarios y productos de cloración del anillo aromático y/o en el puente de metileno. Además, la etapa de fosgenación forma subproductos que contienen cloro adicionales tales como cloruros de alofanoilo y dicloruros de isonitrilo. Los compuestos que contienen cloro y los cromóforos se incluyen ambos en la fracción de bajo peso molecular cuyo constituyente central es el diisocianato de difenilmetano y también en las fracciones oligoméricas de poliisocianato de polifenilpolimetileno.

Las operaciones tecnológicas que siguen a la fosgenación, concretamente la eliminación del fosgeno usado en exceso, la eliminación del disolvente inerte, el tratamiento térmico, la denominada descloración y la eliminación de parte del MMDI presente en el PMDI bruto mediante destilación y/o cristalización, no reducen de manera permanente la alteración de color del PMDI bruto y la alteración de color del PMDI bruto aumenta sometiendo el producto a un estrés continuo, especialmente térmico.

El PMDI con color alterado no es deseable en el procesamiento adicional para formar plásticos de poliadición de poliisocianato-poliálcohol. En particular, las alteraciones de color no deseadas del PMDI pueden ponerse de manifiesto en los plásticos preparados a partir del mismo. Aunque el color de los plásticos de poliadición de poliisocianato-poliálcohol no tienen un efecto adverso sobre sus propiedades mecánicas, se prefieren los productos de color claro debido a su buena versatilidad en el procedimiento de producción del procesador, por ejemplo la capacidad de la luz de pasar a través capas de revestimiento delgadas y la capacidad de producir una variedad de colores.

Por tanto, ha habido muchos intentos para reducir la alteración de color del PMDI en mezclas con el MMDI.

Para aclarar el color del PMDI se han propuesto tratamientos adicionales especiales de la PMDA tal como reducción catalítica parcial leve (tal como en los documentos EP 546 400 y US 5 889 070), reacidificación (por ejemplo documento US 5 386 059), tratamiento con base adicional (véase el documento DE 1 0211 021). Tales tratamientos adicionales aumentan significativamente la complejidad del procedimiento de preparación de PMDA y son poco satisfactorios por motivos económicos.

Para aclarar el color del PMDI se ha propuesto también la adición de numerosos compuestos antes, durante o después de la reacción de fosgenación. Muchos ejemplos de tales compuestos añadidos pueden caracterizarse por la presencia de grupos funcionales (especialmente -OH, -NH, -NH₂) que reaccionan fácilmente con el fosgeno e incluyen agua (documento US 4 465 639), alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados de bajo peso molecular (documento EP 445 602), poliéter-poliolios o alcanopolioles (documento US 4 507 464), agua y alcoholes (documento US 6 229 043), derivados de fenol (documento DE 4 300 774), aminas y/o ureas (documento DE 4 232 769), polioxialquilenpolialcoholes (documento DE 4 021 712), hidrazina o derivados (documento US 5 942 151). Otros productos químicos usados incluyen cloruros ácidos y cloroformiatos (documento DE 4 118 914), ácidos carboxílicos (documento EP 538 500), fosfitos de dialquilo o trialquilo (documento DE 4 006 978), ácido fosforoso orgánico (documento JP 3 292 857), antioxidante/cloruros ácidos (documento DE 4 318 018), agentes reductores especiales (documento US 5 312 971). No se ha dado a conocer previamente la mejora del color de los productos de MDI usando clorhidratos de amina. Todos los procedimientos que proponen la adición de compuestos a los materiales de partida o productos de una fase de preparación para el PMDI tienen la desventaja de la adición de un agente adicional con el peligro inherente de su acción corrosiva sobre los componentes del equipo y la formación de subproductos a partir de precisamente estos agentes añadidos, subproductos que pueden a su vez tener un efecto adverso sobre el producto o el equipo. Tales tratamientos adicionales también aumentan significativamente la complejidad del procedimiento de preparación de PMDI y son poco satisfactorios por motivos económicos.

Para aclarar el color del PMDI también se han propuesto tratamientos adicionales especiales del PMDI: hidrogenación (documentos EP 816 333, US 5 583 251 y US 6 140 382), irradiación con luz (documento US 5 994 579), tratamiento térmico con cloruro de hidrógeno (documento US 5 364 958). Tales tratamientos adicionales aumentan significativamente la complejidad del procedimiento de preparación de PMDI y son poco satisfactorios por motivos económicos.

La patente estadounidense n.º 4 876 380 propone aclarar el color mediante la extracción de una fracción de PMDI rica en cromóforo a partir del PMDI por medio de pentano/hexano. Las desventajas de este procedimiento son la realización de una operación tecnológica complicada con etapas adicionales para el tratamiento final del extractante y la formación inevitable de una fracción de PMDI de calidad reducida, para la que deben encontrarse aplicaciones que consuman cantidades equivalentes.

La patente estadounidense n.º 6 576 788 propone la producción de PMDI en un procedimiento en el que las razones en masa de fosgeno con respecto a cloruro de hidrógeno en el aparato de tiempo de residencia de la segunda fase de la fosgenación son al mismo tiempo 10-30: 1 en la fase líquida y 1-10:1 en la fase gaseosa. Las desventajas de un procedimiento de este tipo están en la complejidad de medir y controlar simultáneamente las composiciones de fase diferente para alcanzar la aclaración.

Por tanto, continúa habiendo la necesidad de un método rentable de mejora del color de los materiales de poliuretano de PMDI y derivados de PMDI sin los inconvenientes mencionados anteriormente.

Es un objeto de la presente invención aclarar el color del PMDI en mezcla con MMDI mientras se evitan las desventajas mencionadas anteriormente. En particular, no debería ser necesaria la adición de reactivos adicionales y/o el uso de aparatos adicionales.

Se ha encontrado que este objeto se alcanza mediante la reacción en fases de las correspondientes mezclas que comprenden difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetileno poliaminas con fosgeno en presencia de al menos un disolvente tal como se describe en las reivindicaciones 1-6, en la que los correspondientes cloruros de carbamoilo y los clorhidratos de amina formados en la primera fase de la fosgenación pasan a través de una fase posterior del aparato de fosgenación en el que los cloruros de carbamoilo se disocian para dar los correspondientes isocianatos y cloruro de hidrógeno y algunos clorhidratos de amina permanecen sin reaccionar.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar mezclas que comprenden diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno que tienen un índice de color HunterLab (L) más alto mediante la reacción en fases de las correspondientes mezclas que comprenden difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetileno poliaminas con fosgeno en presencia de al menos un disolvente, en el que los correspondientes cloruros de carbamoilo y los clorhidratos de amina formados en la primera fase de la fosgenación pasan a través de una fase posterior del aparato de fosgenación en el que algunos clorhidratos de amina permanecen sin reaccionar y los cloruros de carbamoilo se disocian para dar los correspondientes isocianatos y cloruro de hidrógeno.

El color del PMDI se ha indicado históricamente según varias escalas de color diferentes. En el presente documento se usa el sistema HunterLab, en el que L es la luminosidad. Información adicional sobre ésta y otras escalas de color está disponible ampliamente en la bibliografía, por ejemplo, en "The Measurement of Appearance", R.S. Hunter & R.

W. Harold, John Wiley & Sons (ISBN 0-471-83006-2).

Se ha descrito varias veces la fosgenación de aminas primarias en un reactor de mezclado como primera fase de la fosgenación. Así, por ejemplo, los documentos US 3 544 611 y EP 150 435 notifican la fosgenación en un circuito de mezclado a presión. Además, el documento EP 291 819 da a conocer la realización de esta reacción en una bomba de reacción. Se han descrito muchos diseños diferentes de mezcladoras estáticas, por ejemplo: boquilla de ranura anular (documentos FR 2 325 637, DE 1 792 660), boquilla de ojo anular (documento DE 3 744 001), boquilla de chorro plano (documento EP 65 727), boquilla de chorro en abanico (documento DE 2 950 216), boquilla de cámara de chorro en ángulo (documento DD 300 168), boquilla de tres fluidos (documento DD 132 340), boquilla mezcladora de chorro coaxial con cuerpo central sobresaliente (US 2004008572). La temperatura en la primera fase de la fosgenación es habitualmente de desde 40 hasta 150°C, preferiblemente desde 60 hasta 130°C, de manera particularmente preferible desde 90 hasta 120°C. Puede evitarse la solidificación de los cloruros de carbamoilo permitiendo que las reacciones exotérmicas tengan lugar para aumentar la temperatura de la mezcla hasta más de aproximadamente 80°C (documento US 2006/0041166). El diseño cuidadoso del dispositivo de mezclado minimiza la formación de subproductos de urea minimizando el contacto de la amina entrante con los productos de reacción, de modo que se evita la formación de "poliureas" insolubles. La formación de algunos grupos funcionales de urea no es problemática ya que éstos estarán presentes simultáneamente en compuestos que también contienen poliisocianatos y, por tanto, tales compuestos de "funcionalidad mixta" serán solubles en la mezcla de poliisocianatos normales.

En una fase posterior los correspondientes cloruros de carbamoilo y clorhidratos de amina formados en la primera fase de la fosgenación pueden hacerse pasar a través de muchos tipos de aparatos de tiempo de residencia en los que los clorhidratos de amina se fosgenan para formar los correspondientes cloruros de carbamoilo y los cloruros de carbamoilo se disocian para dar los correspondientes isocianatos y cloruro de hidrógeno. Por ejemplo, la mezcla de una fase anterior de la fosgenación puede alimentarse a una serie de reactores de tanque agitado, reactores tubulares o de columna o dispositivos de película fina (tal como en el documento WO 2004031132) o combinaciones de diferentes tipos de reactores. Se conocen en la técnica procedimientos discontinuos, continuos, semicontinuos y combinaciones de éstos, que operan a presión atmosférica o superior.

Las mezclas de PMDI preparadas mediante el procedimiento de la presente invención habitualmente tienen un contenido de 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 de NCO de desde el 29 hasta el 33% en peso, preferiblemente desde el 30 hasta el 32% en peso, basado en el peso del MDI bruto, y una viscosidad, determinada a 25°C según la norma DIN 51550, de no más de 2500 mPa.s, preferiblemente desde 40 hasta 2000 mPa.s.

Los PMDI brutos que tienen tal isómero y la composiciones homólogas pueden prepararse mediante la fosgenación de PMDA brutas que tienen composiciones de producto correspondientes en presencia de al menos un disolvente.

Las PMDA brutas adecuadas se obtienen ventajosamente mediante la 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 ácidos de 1:0,98-0,01, preferiblemente 1:0,8-0,1.

El formaldehído puede usarse en cualquier forma física (sólido, líquido o gas) y se usa preferiblemente en la forma de una disolución acuosa, por ejemplo como una disolución comercial con una concentración del 30-55% en masa.

Los catalizadores ácidos que se han encontrado que son útiles son los donadores de protones tales como resinas de intercambio iónico ácidas o ácidos orgánicos y, preferiblemente, inorgánicos fuertes. Para el fin de la presente invención, son ácidos fuertes 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 al uso del ácido clorhídrico acuoso en concentraciones de desde aproximadamente el 25 hasta el 33% en masa.

Procedimientos adecuados para preparar PMDA bruta se describen, por ejemplo, en los documentos CA 700 026, DE 22 27 110 (US 4 025 557), DE 22 38 920 (US 3 996 283), DE 24 26 116 (GB 1 450 632), DE 12 42 623 (US 3 478 099), GB 1 064 559 y DE 32 25 125.

El otro componente de partida para preparar PMDI bruto es el 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 bruta con respecto a fosgeno se selecciona ventajosamente de modo 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 NH₂. Todo el fosgeno puede alimentarse a la primera fase de la fosgenación o parte del mismo puede añadirse también al aparato de tiempo de residencia de la fase posterior de la fosgenación.

Los disolventes adecuados son compuestos en los que la PMDA bruta y el fosgeno son al menos parcialmente solubles. Los disolventes que se ha encontrado que son útiles son los hidrocarburos aromáticos, clorados, por ejemplo monoclorobenceno, dichlorobencenos tales como o-dichlorobenceno y p-dichlorobenceno, triclorobencenos, los

correspondientes toluenos y xilenos, cloroetilbenceno, monoclorobifenilo, cloruro de alfa o betanaftilo y dialquiltalatos tales como isoftalato de dietilo. Los compuestos de isocianato o mezclas distintas de MDI o, preferiblemente, PMDI bruto o purificado u otro material de MDI también pueden usarse para reemplazar algo de o todo el disolvente que no es isocianato después de que la PMDA bruta se haya hecho reaccionar inicialmente con el fosgeno. También puede usarse el fosgeno en exceso para adoptar 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 tenga un punto de ebullición más bajo que el de los isómeros de MDI de manera que el disolvente pueda separarse fácilmente del PMDI bruto mediante destilación. La cantidad de disolvente se selecciona ventajosamente de modo que la mezcla de reacción tenga un contenido de isocianato de desde el 2 hasta el 40% en masa, preferiblemente desde el 5 hasta el 20% en masa, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

La PMDA bruta puede emplearse como tal o como una disolución en disolventes orgánicos. Sin embargo, se da preferencia particular al uso de disoluciones de PMDA bruta que tengan un contenido de amina de desde el 2 hasta el 45% en masa, preferiblemente desde el 25 hasta el 44% en masa, basado 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, las proporciones variables de fosgeno, cloruro de hidrógeno, disolvente y otros componentes de la mezcla de reacción compleja se repartirán entre las fases de vapor, disolución y sólidos. La fase de vapor puede estar en gran parte o parcialmente separada de o puede mantenerse en contacto directo con la disolución y los sólidos durante las diferentes fases de la fosgenación.

Tras las fases de fosgenación, la mezcla de reacción se somete a un tratamiento final de modo que el cloruro de hidrógeno y el fosgeno que permanece en exceso y el disolvente se separan preferiblemente del producto de reacción (figura 1). El procedimiento de tratamiento final incluye también una etapa de tratamiento térmico (la denominada "descoloración") que asimismo se conoce ampliamente en la técnica. El PMDI bruto puede entonces tratarse adicionalmente para producir diisocianato y productos de MDI poliméricos.

Para preparar un PMDI que tiene un índice de color HunterLab (L) más alto, se ha descubierto sorprendentemente que es particularmente ventajoso operar el procedimiento de modo que una concentración controlada de sólidos de clorhidrato de amina permanece sin reaccionar al final de los reactores de fosgenación de manera que estos sólidos están presentes mientras el fosgeno residual se retira de la mezcla de reacción, en contraste con la técnica anterior previa en la que el tratamiento final tiene lugar después de que las reacciones químicas de fosgenación sean completas o en la que la concentración de clorhidratos de amina no se controla específicamente o en la que se requieren tratamientos químicos adicionales, que requieren desventajosamente equipo de procedimiento adicional (por ejemplo los documentos CA 2 180 285, DE 4 318 018, DE 4 232 769, CA 2 046 365, EP 0445 602).

El contenido residual de sólidos de clorhidrato de amina en este momento es de entre 10 y 5000 ppm, preferiblemente de 1500 a 2500 ppm. A mayor contenido de sólidos, mejor color. Un contenido de sólidos demasiado alto podría llevar al bloqueo del filtro aguas abajo. No están presentes cloruros de carbamóilo sólidos y ureas sólidas. El fosgeno residual en la fase líquida en este punto está entre el 0,5 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 2% en peso.

El contenido de sólidos de clorhidrato de amina se monitoriza, preferiblemente de manera continua con dispositivos de medición en línea (detectores de dispersión de luz, dispositivos basados en láser, dispositivos de ultrasonidos y similares) que se han calibrado mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica.

La mezcla de fosgeno, cloruro de hidrógeno, disolvente, clorhidratos de amina, isocianatos y diversas impurezas se somete posteriormente a calentamiento rápido desde aproximadamente 90-100°C hasta aproximadamente 130-140°C en un período de tiempo de menos de aproximadamente 20 segundos, o bien haciendo pasar la mezcla a través de un dispositivo intercambiador de calor o bien recirculando el isocianato caliente desde otra parte en la sección de tratamiento final; esto último lleva a un calentamiento casi instantáneo. La presencia de clorhidratos de amina sólidos en esta fase es sorprendentemente beneficiosa para el color posterior del PMDI.

Aguas abajo de esta primera sección de tratamiento final está un filtro en línea que protege el resto del equipo de producción de los sólidos que pueden, por ejemplo, provocar obstrucción. El nivel de sólidos en este caso se reduce entonces a casi cero.

Este nivel controlado de clorhidratos de amina que entra en la primera sección de tratamiento final se consume en gran parte mediante reacción con el fosgeno, simultáneamente con eliminación de fosgeno hasta niveles bajos. Las trazas finales de HCl, fosgeno y MCB residuales se retiran en una sección de tratamiento final adicional. Por motivos prácticos, en caso de pérdida de control del procedimiento, la segunda sección de tratamiento final y las operaciones posteriores se protegen de la ruptura de sólidos en exceso mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo, filtros en línea.

El nivel final de fosgeno después de la eliminación del fosgeno es <10 ppm de fosgeno. Estas fases de tratamiento final se realizan mediante métodos generalmente conocidos. Los productos de isómero de diisocianato pueden

separarse de la mezcla de PMDI mediante métodos conocidos tales como destilación o cristalización, con o sin tratamiento final adicional.

El producto puede estabilizarse entonces usando un antioxidante basado en fenoles estéricamente impedidos y/o al menos un fosfito de arilo. Los estabilizadores se usan ventajosamente en una cantidad de hasta como máximo el 1% en masa, preferiblemente desde el 0,001 hasta el 0,2% en masa. Ejemplos de antioxidantes adecuados basados en fenoles estéricamente impedidos son: fenoles estirenados, es decir fenoles que tienen un grupo 1-feniletilo unido en la posición 2 ó 4 o en las posiciones 2 y 4 y/o 6, bis(2-hidroxi-5-metil-3-terc-butilfenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 4,4',-dihidroxibifenilo, 3,3'-dialquil- o 3,3',5,5'-tetraalquil-4,4'-dihidroxibifenilo, sulfuro de bis(4-hidroxi-2-metil-5-terc-butilfenilo), hidroquinona, 4-metoxi-, 4-terc-butoxi- o 4-benciloxi-fenol, mezclas de 4-metoxi-2- o -3-terc-butilfenol, 2,5-dihidroxi-1-terc-butilbenceno, 2,5-dihidroxi-1,4-di-terc-butilbenceno, 4-metoxi-2,6-di-terc-butilfenol y preferiblemente 2,6-di-terc-butil-p-cresol.

Fosfitos de arilo que se ha encontrado que son útiles son los fosfitos de tri(alquilfenilo) que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, por ejemplo fosfito de tri(metilfenilo), fosfito de tri(etilfenilo), fosfito de tri(n-propilfenilo), fosfito de tri(isopropilfenilo), fosfito de tri(n-butilfenilo), fosfito de tri(sec-butilfenilo), fosfito de tri(terc-butilfenilo), fosfito de tri(pentilfenilo), fosfito de tri(hexilfenilo), fosfito de tri(2-etilhexilfenilo), fosfito de tri(octilfenilo), fosfito de tri(2-etiloctilfenilo), fosfito de tri(decilfenilo) y preferiblemente fosfito de tri(nonilfenilo), y en particular fosfito de trifenilo.

Usar el procedimiento de la presente invención lleva a un PMDI que tiene un color más claro, que tiene normalmente un índice de color HunterLab (L) mayor de 10, preferiblemente mayor de 25, más preferiblemente mayor de 40 y, normalmente, en el intervalo de 20 a 50. El color puede determinarse usando instrumentos de laboratorio en muestras de producto final o de PMDI bruto o, preferiblemente, por medio de analizadores de procedimiento en línea que proporcionan beneficios adicionales tales como minimizar la toma de muestras de las corrientes de procedimiento y proporcionar datos rápidos para potenciar el control del procedimiento, o bien manualmente o bien automáticamente.

La invención se ilustra mediante el ejemplo siguiente:

Ejemplo

Se preparó una PMDA que contenía aproximadamente el 62 por ciento en peso de isómeros de diamina (razón de isómeros 4,4', 2,4', 2,2' de 90,7/9,0/0,3) y cantidades decrecientes de los homólogos de poliamina superiores mediante condensación catalizada por ácido clorhídrico de anilina y formaldehído (en disolución acuosa como formalina). También estaban presentes niveles bajos de las impurezas normales (compuestos N-metilados, N-formilados y que contienen dihidroquinazolina). Después de la eliminación del agua y anilina en exceso, se disolvió la PMDA en monoclorobenceno (MCB) para dar una disolución de aproximadamente el 27 por ciento en peso de poliamina que se introdujo de manera continua junto con aproximadamente un 60 por ciento en peso de disolución de fosgeno en MCB en la primera fase de un aparato de fosgenación, que es un dispositivo de boquilla de mezclado estático. Se permite que las reacciones exotérmicas que tienen lugar aumenten la temperatura de la mezcla hasta aproximadamente 80-95°C, de modo que se previene la solidificación de los cloruros de carbamoilo.

La mezcla de reacción de esta primera fase entró en la fase de fosgenación posterior que es una serie de reactores de tanques agitados de manera continua para convertir los cloruros de carbamoilo residuales en los correspondientes isocianatos y que eliminan mediante reacción casi completamente los clorhidratos de amina sólidos.

Se midió el contenido de sólidos en la mezcla que abandona la fosgenación mediante un turbidímetro en línea (turbidímetro Optek modelo 516/TF16), que se había calibrado usando suspensiones de formazina de concentraciones conocidas (véase el método 180.1 de la USEPA). Entonces la mezcla de reacción entró en la primera sección de tratamiento final y se calentó desde aproximadamente 90-100°C hasta aproximadamente 130-140°C en un período de tiempo de aproximadamente 15 segundos haciendo pasar la mezcla a través de un dispositivo intercambiador de calor. En este intervalo de temperatura, se eliminan casi totalmente el fosgeno y el HCl al sistema de manipulación de vapor. Después de pasar a través del filtro en línea a la segunda sección de tratamiento final, se liberó finalmente el PMDI bruto de todo el fosgeno, el HCl y el MCB y se trató térmicamente (la denominada "descloración") según la técnica anterior. Se trató adicionalmente el PMDI bruto mediante destilación fraccionada parcial para producir diisocianato y producto de MDI polimérico. Se trató adicionalmente la fracción de diisocianato mediante cristalización fraccionada para producir MMDI y fracciones de isómero mixto.

Se midió el color del producto de MDI polimérico final usando un instrumento HunterLab. La relación entre el nivel de partes por millón de clorhidrato de amina sólido determinada mediante el turbidímetro calibrado y el color del producto de MDI polimérico final se demuestra mediante los siguientes resultados:

ES 2 453 145 T3

Sólidos de clorhidrato de amina (ppm)	Color del MDI polimérico (HunterLab L)
2186	22,3
2065	21,3
1953	19,6
1823	15,3

Los niveles de sólido citados en la tabla anterior se definen en cuanto a las unidades de calibración del turbidímetro, es decir los valores en partes por millón de clorhidrato de amina se citan en relación con los valores en partes por millón del procedimiento de calibración con formazina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar mezclas que comprenden diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno que comprende la etapa de hacer reaccionar las correspondientes mezclas de difenilmetanodiaminas y polifenilpolimetileno poliaminas con fosgeno en presencia de al menos un disolvente en fases, mediante el cual en una primera fase se forman los correspondientes cloruros de carbamoilo y clorhidratos de amina y mediante el cual en una fase posterior se disocian los cloruros de carbamoilo residuales para dar los correspondientes poliisocianatos y cloruro de hidrógeno y se fosgenan los clorhidratos de amina para formar en última instancia los correspondientes poliisocianatos, caracterizado porque una cantidad controlada de sólidos de clorhidrato de amina permanecen sin reaccionar en el punto en el que el fosgeno en exceso residual se retira de la mezcla de reacción, en el que el contenido residual de sólidos de clorhidrato de amina en el punto en el que el fosgeno en exceso residual se retira de la mezcla de reacción es de entre 10 y 5000 ppm, y en el que dichos cloruros de carbamoilo sólidos y/o ureas sólidas no están presentes en el punto en el que el fosgeno en exceso residual se retira de la mezcla de reacción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido residual de sólidos de clorhidrato de amina en el punto en el que el fosgeno en exceso residual se retira de la mezcla de reacción es de entre 1500 y 2500 ppm.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de sólidos de clorhidrato de amina se mide mediante análisis en línea usando dispositivos de dispersión de luz o basados en láser o técnicas basadas en sonidos o ultrasonidos.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de poliisocianatos tiene un contenido de isómero de diisocianato de difenilmetano de desde el 30 hasta el 90% en peso, un contenido de isocianato de desde el 29 hasta el 33% en peso y una viscosidad de no más de 2500 mPa.s a 25°C.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que tras la reacción de fosgenación el fosgeno en exceso, el cloruro de hidrógeno y el disolvente se separan del producto de reacción.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla de reacción se trata de manera adicional posteriormente para producir diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno.

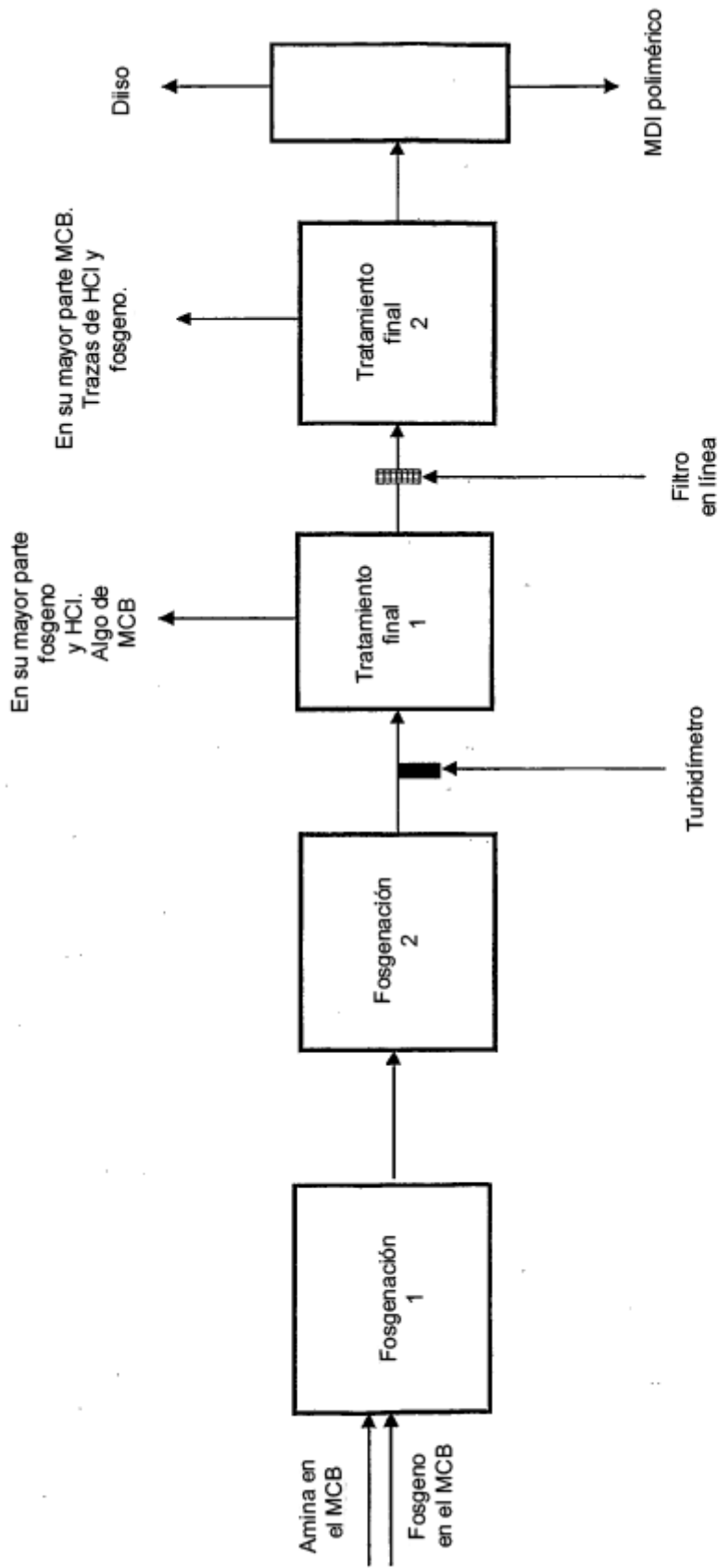


FIG 1