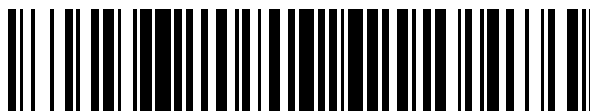


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 916**

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: **20.05.2009** **E 09765702 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 2288591**

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

30 Prioridad:

26.05.2008 EP 08156927

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

04.11.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

JACOBS, JOHANNES

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 517 916 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 difenilmetanodiamina

- 5 Se conoce la preparación de difenilmetanodiamina (MDA) mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido y se describe en varios documentos. En la práctica la difenilmetanodiamina así preparada precipita siempre en la mezcla con polifenileno-polimetileno-poliaminas muy condensadas. En lo sucesivo se entiende con "MDA" la mezcla de difenilmetanodiamina de dos núcleos y polifenileno-polimetileno-poliaminas de alta condensación.

La MDA se hace reaccionar en la técnica en la mayoría de los casos mediante reacción con fosgeno dando dipenilmetanodiisocianato MDI.

- 10 En la técnica se realiza la preparación del MDA, como se ha descrito, mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido. Como ácido se usa normalmente ácido clorhídrico. Tales procedimientos son conocidos por lo general y se describen, por ejemplo, en el Manual de Plásticos, tomo 7, Polyurethane, editorial Carl Hanser Munich Viena 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como en un gran número de solicitudes de patente, por ejemplo, en el documento WO 99/40059.

- 15 Mediante la variación de relaciones de ácido dando anilina y de formaldehído dando anilina se puede ajustar la proporción de productos de 2 núcleos en MDA según se desee.

Tras la condensación se realiza la neutralización el catalizador ácido, en la mayoría de los casos mediante adición de sosa cáustica. A este respecto se llega a la separación de la fase orgánica, que contiene sobre todo MDA, de la fase acuosa, que es una solución acuosa de la sal que precipita en la neutralización.

- 20 La fase orgánica se procesa normalmente y se hace reaccionar con fosgeno dando el isocianato correspondiente. El procesamiento se realiza normalmente mediante separación de impurezas, por ejemplo, la sal que se genera en la neutralización, por ejemplo, mediante lavado con agua, y a continuación destilación para la separación del agua.

- 25 La fase acuosa contiene como en la mayoría de los casos otros componentes orgánicos. Una medida para los datos de componentes orgánicos es el contenido de carbono orgánico unido, designado en la técnica casi siempre como TOC.

Estos componentes orgánicos pueden dar lugar a problemas con el uso de solución de sal común, por ejemplo, a la separación de sales o a la obtención de cloro de la solución de sal.

En la práctica la separación de componentes orgánicos se realiza, por ejemplo, con lavado o mediante extracción. Las proporciones de compuestos orgánicos son sin embargo la mayor parte de las veces demasiado altas.

- 30 De este modo el documento RD 487083 describe la extracción de solución de sal común con tolueno, para recuperar los productos valiosos ahí contenidos anilina y MDA. No se describen requerimientos especiales en la solución de sal común.

- 35 En Chemical Abstracts, Service, Columbus, Ohio, Gaca, Jerzy y col.: "Treatment of wastewater from the manufacture of 4,4'-diaminodiphenylmethane", XP002553443, se describe un procedimiento para el procesamiento de solución de sal común. Ahí se separa de la solución de sal común la anilina y MDA y se recupera en el procedimiento. A tal efecto se somete la solución de sal común a una extracción y luego a una adsorción en carbón activo.

La solución de sal común obtenida a este respecto contiene tras el tratamiento todavía una gran cantidad de proporciones orgánicas. Una solución de sal común con una cantidad tan grande de proporciones orgánicas no es adecuada para la electrólisis.

- 40 Fue el objetivo de la presente invención desarrollar un procedimiento para la preparación de MDA, con el que se genera una fase acuosa, que presenta un contenido muy bajo en compuestos orgánicos. De forma particular el contenido en carbono unido orgánicamente (TOC) debería ser menor de 25 ppm.

El objetivo se pudo conseguir con un procesamiento en varias etapas.

- 45 Por tanto es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de mezclas de difenilmetanodiamina y polifenileno-polimetileno-poliaminas, que comprende las etapas,

- a) reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico,
- b) neutralización de la mezcla de reacción que se genera en la etapa a),
- c) separación de la fase orgánica de la fase acuosa,
- d) procesamiento de la fase orgánica,

e) procesamiento de la fase acuosa,

caracterizado porque la etapa e) comprende al menos las etapas

e1) extracción de la fase acuosa con un disolvente orgánico,

e2) destilación de la fase acuosa obtenida en la etapa e1)

5 e3) absorción de la solución obtenida de la etapa e2).

Preferiblemente se usa como ácido un ácido mineral, de forma particular ácido clorhídrico.

La preparación del MDA en la etapa a) se realiza, como se ha descrito anteriormente, mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácidos como catalizadores. Tales procedimientos son conocidos por lo general y se describen, por ejemplo, en el Manual de Plásticos, tomo 7, Polyurethane, editorial Carl Hanser Munich Viena, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como un gran número de solicitudes de patente, por ejemplo, el documento WO 99/40059.

En lugar de o en mezcla con formaldehído se puede usar también al menos un compuesto que escinde formaldehído. De forma particular se usa el formaldehído como solución de formalina acuosa, solución de formalina alcohólica, hemiacetal, metilenimina de una amina primaria o N,N'-metilendiamina de una amina primaria o secundaria así como paraformadehído.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de forma continua, semicontinua o en discontinuo, preferiblemente en continuo o semicontinuo.

En la forma de proceder en continuo se dosifican los reactantes en la relación deseada entre sí en un reactor y de este reactor se obtiene una cantidad igual a la corriente de alimentación de producto de reacción. Como reactores se tienen en cuenta, por ejemplo, reactores tubulares. En la forma de proceder en discontinuo o semicontinuo se dosifican los reactantes a un reactor discontinuo provisto preferiblemente con un agitador y/o un circuito de bombeo, del que se obtiene el producto de reacción reaccionado y se alimenta al procesamiento.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente en una relación molar de anilina a formaldehído mayor de 2. La relación molar de ácido a anilina es preferiblemente mayor de 0,05. En estas relaciones se llega a una formación reforzada de productos de dos núcleos respectivos en la mezcla de reacción.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo entre 0 y 200 °C, preferiblemente entre 20 y 150 °C y de forma particular entre 40 y 120 °C. Se ha demostrado que con el aumento de la temperatura aumenta la proporción de isómeros 2,2' y 2,4' en el producto de reacción.

La presión en la reacción es de 10 a 5000 kPa (0,1 a 50 bar), preferiblemente de 100 a 1000 kPa absolutos (1 a 10 bar).

En la realización en discontinuo y semicontinuo de la reacción se puede someter la mezcla de reacción tras la dosificación completa de las sustancias de uso a un denominado curado. Para ello se carga la mezcla de reacción en el reactor o se transfiere a otro reactor, preferiblemente agitado. A este respecto en él se encuentra la temperatura de la mezcla de reacción preferiblemente por encima de 75 °C, de forma particular en un intervalo entre 110 y 150 °C.

A la preparación en la etapa a) le sigue la neutralización b) de la mezcla de reacción. Para ello se añade a la mezcla de reacción una base, preferiblemente sosa cáustica. La reunificación de la sosa con la mezcla de reacción se realiza normalmente en un equipo de mezcla adecuado como un tanque agitado, un tubo, que está provisto dado el caso con elementos de mezcla estáticos, u otros equipos. La adición de la sosa provoca una neutralización de la mezcla de reacción y con ello la formación de dos fases no miscibles, de la fase acuosa y de la fase orgánica. La neutralización se realiza a una temperatura media de 40 a 120 °C y a una presión de 100 a 1000 kPa absolutos (de 1 a 10 bar).

La mezcla de la etapa b) se encuentra, como se describió anteriormente, en una fase orgánica y una fase acuosa. Estas fases se separan en la etapa c). Las fases se pueden separar una de otra, por ejemplo, mediante decantación. Luego se procesan por separado las fases respectivas.

La fase orgánica separada en la etapa c), que se compone sobre todo de MDA con restos de agua, amoniaco y los productos de uso para la preparación del MDA, se procesa en la etapa d). Esto se realiza, por ejemplo, mediante lavado una vez o varias veces con agua o preferiblemente con destilación múltiple para la separación, por ejemplo, de anilina y agua.

El MDA preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención se hace reaccionar normalmente con fosgeno dando MDI. Tales procedimientos son conocidos y se describen en varios documentos, por ejemplo, en el

Manual de Plásticos, tomo 7, Polyurethane, editorial Carl Hanser Munich Viena, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como un gran número de solicitudes de patente, por ejemplo en los documentos WO 99/40059 o WO 99/54289.

La fase acuosa, que se compone esencialmente de agua, la sal ahí disuelta del ácido usado como catalizador, así como trazas de sustancias de uso anilina y formaldehído y también de producto final MDA y otros compuestos orgánicos, se procesa luego en la etapa d).

5

A tal efecto se somete esta en primer lugar a una extracción con un disolvente orgánica e1). El disolvente orgánico se trata casi siempre de aquellos que no son reactivos con los componentes de la fase acuosa. Preferiblemente se usan disolventes aromáticos, por ejemplo, tolueno.

A este respecto se separa casi siempre en la fase acuosa la anilina y MDA contenidos. La extracción se realiza preferiblemente en una columna de extracción. La fase acuosa se alimenta al procesamiento posterior, se separa la fase orgánica, recuperando el tolueno en la extracción y se retorna al proceso la anilina y TDA separados.

10

La extracción se realiza preferiblemente a una temperatura de 50 a 100 °C. La extracción se puede llevar a cabo a presión normal o a sobrepresión o presión reducida, preferiblemente a presión normal.

La fase acuosa de la etapa e1) se somete luego a una destilación e2). La destilación puede realizarse en vapor de agua o en un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno. Preferiblemente se usa vapor de agua.

15

La destilación se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 150 a 50 °C, preferiblemente de 110 a 70 °C. Preferiblemente la destilación se realiza a presión normal o ligera sobre presión o presión reducida, de forma particular a presión normal.

A la destilación sigue una adsorción. Como adsorbente se pueden usar zeolitas, resinas adsorbentes orgánicas o carbón activo. Preferiblemente se usa carbón activo. Preferiblemente el adsorbente se configura como lecho fijo. A este respecto se prefiere conectar varios adsorbentes de lecho fijo en paralelo.

20

La regeneración del adsorbente puede realizarse, por ejemplo, mediante tratamiento térmico.

Tras la adsorción la fase acuosa presenta casi siempre un contenido en compuestos orgánicos como máximo de 25 ppm.

25

En una forma de realización preferida de la invención la adsorción puede ser seguida de un tratamiento por oxidación de la fase acuosa. Este puede realizarse por ejemplo mediante tratamiento con ozono, con peróxidos, de forma particular peróxido de hidrógeno, o con hipocloruros. De este modo puede reducirse adicionalmente el contenido en componentes orgánicos.

En una forma de realización adicional de la invención puede realizarse tras la etapa e3) una cristalización de la sal disuelta. La cristalización puede comprender una parte o toda la sal disuelta.

30

La solución acuosa presenta por tanto preferiblemente un contenido en sal de 10 a 30, preferiblemente de 15 a 20% en peso.

La solución acuosa así tratada se puede volver a usar sin problemas. De este modo esta se incorpora a una electrólisis para la obtención de cloro o por ejemplo se usa también como refrigerante.

35

A partir de la solución se puede preparar sal, de forma particular sal común.

El procedimiento se puede incorporar sin problemas a cualquier procedimiento existente para la preparación de MDA.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de mezclas de difenilmetanodiamina y polifenileno-polimetileno-poliaminas, que comprende las etapas,
 - 5 a) reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico,
 - b) neutralización de la mezcla de reacción que se genera en la etapa a),
 - c) separación de la fase orgánica de la fase acuosa,
 - d) procesamiento de la fase orgánica,
 - e) procesamiento de la fase acuosa,
- 10 caracterizado por que la etapa e) comprende al menos las etapas
 - e1) extracción de la fase acuosa con un disolvente orgánico,
 - e2) destilación de la fase acuosa obtenida en la etapa e1)
 - e3) absorción de la solución obtenida de la etapa e2).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** a la etapa e3) sigue un tratamiento por oxidación de la solución.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como disolvente orgánico se usa en la etapa e1) tolueno.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la destilación se realiza en la etapa e2) con vapor de agua.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como adsorbente se usa en la etapa e3) carbón activo.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el adsorbente se configura en la etapa e3) como lecho sólido.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el tratamiento por oxidación en la etapa e4) se realiza con uso de ozono, peróxidos y/o hipocloruros.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fase acuosa presenta tras la etapa e3) un contenido en carbono orgánico unido menor de 25 ppm.