

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 718**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2007 E 07008910 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 1854783**

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

30 Prioridad:

13.05.2006 DE 102006022448

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.01.2015

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**KEGGENHOFF, BERTHOLD, DR.;
LOKUM, HEINRICH y
BÖHM, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 527 718 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 isocianatos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de diisocianatos y poliisocianatos de la serie de difenilmetano (MDI), mediante reacción de las aminas correspondientes disueltas en un disolvente con fosgeno, separación posterior de cloruro de hidrógeno y fosgeno en exceso, separación destilativa posterior de la disolución bruta que contiene MDI, así obtenida en MDI y disolvente, reconducción del disolvente y preparación de disoluciones de las aminas y de fosgeno, en el que la proporción del disolvente que se usa para la preparación de la disolución de las aminas presenta bajos contenidos en fosgeno y diisocianatos de la serie de difenilmetano.

10 La preparación de isocianatos mediante reacción de aminas primarias con fosgeno se conoce suficientemente desde hace mucho tiempo por el estado de la técnica, llevándose a reacción por regla general una disolución de amina en un disolvente adecuado con una disolución de fosgeno en el mismo disolvente. Se describen procedimientos para la preparación de isocianatos orgánicos de aminas primarias y fosgeno en la bibliografía, por ejemplo en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A 19 pág. 390 y siguientes, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991 y G. Oertel (Ed.) Polyurethane Handbook, 2ª edición, Hanser Verlag, München, 1993, pág. 60 y siguientes, así como G. Wegener *et. Al.* Applied Catalysis A: General 221 (2001), pág. 303 - 335, Elsevier Science B.V.

20 El documento DE-A-19942299 describe un procedimiento para la preparación de monoisocianatos y oligoisocianatos mediante fosgenización de las correspondientes aminas, en el que se dispone una cantidad catalítica de un monoisocianato en un disolvente inerte con fosgeno, se añade la amina, normalmente disuelta en disolvente, y se hace reaccionar la mezcla de reacción obtenida con fosgeno. El procedimiento es comparativamente complicado, sobre todo por el uso del monoisocianato adicional, que posteriormente debe separarse de nuevo. No puede deducirse una enseñanza de la pureza necesaria del disolvente.

25 El documento EP-A-1 073 628 describe un procedimiento para la preparación de mezclas de difenilmetandiisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos (los denominados MDI poliméricos) mediante reacción de dos etapas de la mezcla de las correspondientes aminas con fosgeno en presencia de un disolvente con mantenimiento de proporciones seleccionadas de fosgeno y cloruro de hidrógeno en la segunda etapa de procedimiento. Tras la reacción de dos etapas de la amina con fosgeno en el disolvente seleccionado se separan de manera destilativa el fosgeno en exceso, el cloruro de hidrógeno y el disolvente del producto de reacción (MDI). A este respecto, el documento EP-A-1 073 628 indica que es ventajoso para una buena calidad de producto que el contenido residual en fosgeno en la disolución de reacción ascienda tras la separación de fosgeno a <10 ppm. Tampoco puede deducirse una enseñanza de la pureza necesaria del disolvente de circulación.

30 Aunque en la bibliografía del estado de la técnica en la mayoría de los casos no se menciona especialmente, se sabe generalmente que el disolvente separado por destilación puede conducirse al circuito para la preparación de la disolución de amina y fosgeno.

35 El documento WO 99/542 89 describe un procedimiento para la preparación de mezclas de difenilmetandiisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.

40 Ahora se encontró que la pureza del disolvente conducido al circuito, que se usa para la preparación de la disolución de amina usada en la fosgenización, es decisivamente importante para la formación de productos secundarios en el isocianato bruto: incluso un contenido de únicamente 100 ppm de fosgeno o 100 ppm de diisocianato, con respecto al peso del disolvente, conduce a la formación de productos secundarios detectable en el isocianato bruto. Mientras que esto en caso de isocianatos destilados, es decir en caso de los isocianatos obtenidos como producto de cabeza de destilación, conduce a una reducción del rendimiento, se produce en caso de los diisocianatos y poliisocianatos de la serie de difenilmetano (MDI) obtenidos como producto de fondo debido a ello una influencia indeseada de la calidad y del comportamiento de reacción. Esto puede detectarse por ejemplo mediante componentes secundarios clorados así como contenido en hierro elevado.

45 Adicionalmente se encontró que el disolvente recuperado durante el procesamiento y la separación de la disolución bruta de MDI contiene algunos cientos de ppm de fosgeno libre, con respecto al peso del disolvente. Esto es incluso el caso cuando la disolución bruta de MDI se libera previamente de fosgeno en tanto que ya no pueda detectarse fosgeno libre. Aparentemente se forma o se separa por tanto durante el procesamiento fosgeno de componentes secundarios.

50 Por tanto se plantea el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la preparación de MDI con aprovechamiento de una reconducción de disolvente, en el que se minimizan la formación de productos secundarios y con ello las pérdidas de rendimiento y la reducción de la calidad del MDI generado.

55 Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de MDI mediante fosgenización de las correspondientes aminas en presencia de un disolvente, en el que

a) se prepara una disolución de amina en el disolvente y se prepara una disolución de fosgeno en el mismo

disolvente y

b) se mezclan entre sí la disolución de amina en el disolvente y la disolución de fosgeno en el disolvente y se hacen reaccionar la amina con el fosgeno para dar MDI, en el que se obtiene una disolución de reacción que contiene MDI y

5 c) de la disolución de reacción que contiene MDI se separan cloruro de hidrógeno y fosgeno en exceso, en el que se obtiene una disolución bruta de MDI y

10 d) se separa de manera destilativa la disolución bruta de MDI, en el que en una etapa de destilación (4) se obtienen un flujo que contiene MDI y un flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno con un contenido en diisocianatos de la serie de difenilmetano de < 100 ppm y un contenido en fosgeno residual de 100 - 1000 ppm, respectivamente con respecto al peso del flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno, y en el que en una purificación de disolvente (6) se purifica de manera destilativa el flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno de la etapa de destilación (4) en una columna de destilación, en el que se obtiene un flujo que contiene disolvente desfosgenizado con un contenido en diisocianatos de la serie de difenilmetano de <100 ppm y un contenido en fosgeno de < 100 ppm, respectivamente con respecto al peso del
15 flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno y

e) el flujo que contiene disolvente desfosgenizado obtenido en d) de la purificación de disolvente (6) se reconduce al menos parcialmente a la etapa a) y allí se usa al menos para la preparación de la disolución de amina en el disolvente.

20 Como aminas orgánicas son adecuadas 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-difenilmetanodiamina o sus mezclas, tal como también derivados isoméricos, oligoméricos o poliméricos de peso molecular superior de las aminas mencionadas.

Las aminas para el procedimiento de acuerdo con la invención son por tanto las diaminas y poliaminas de la serie de difenilmetano (MDA, aminas monoméricas, oligoméricas y poliméricas). Durante la fosgenización se obtienen los diisocianatos y poliisocianatos de la serie de difenilmetano (MDI).

25 Los disolventes adecuados para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo hidrocarburos aromáticos clorados, tales como por ejemplo clorobenceno, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobencenos, los correspondientes clorotoluenos o cloroxilenos, cloroetilbenceno, monoclorodifenilo, cloruro de α - o β -naftilo, benzoato de etilo, ftalato de dialquilo, ftalato de diisodietilo, tolueno y xilenos así como cloruro de metileno, percloroetileno, triclorofluorometano y / o acetato de butilo. Pueden usarse igualmente mezclas de estos disolventes mencionados a modo de ejemplo. Otros ejemplos de disolventes adecuados se conocen por el estado
30 de la técnica.

Preferentemente se usan clorobenceno, diclorobenceno y tolueno como disolvente.

35 En una forma de realización preferente del procedimiento se usa en la separación destilativa de las cantidades residuales de fosgeno en la purificación de disolvente 6 el calor notable del flujo de disolvente recuperado total o parcialmente como fuente de energía para esta etapa de separación. Esto puede realizarse por ejemplo debido a que la alimentación en la columna de destilación calienta por medio de un intercambiador de calor el fondo de la columna. Una variante adecuada de esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se muestra en la figura 3. Dado que normalmente el disolvente separado de manera destilativa precipita a una temperatura de > 100 °C, que por el contrario debía tener para la generación de la disolución de amina en el disolvente para condiciones óptimas de fosgenización < 50 °C, puede unirse así la separación de las cantidades
40 residuales de fosgeno simultáneamente con un enfriamiento del disolvente.

Preferentemente, el flujo que contiene MDI contiene al menos el 95 % en peso de MDI, con respecto al peso del flujo que contiene MDI. Preferentemente, el flujo que contiene disolvente contiene al menos el 95 % en peso de disolvente, con respecto al peso del flujo que contiene disolvente.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se explica en más detalle a modo de ejemplo a continuación por medio de las figuras. Muestran:

la figura 1 una representación esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención, y

la figura 2 una representación esquemática de la purificación destilativa del flujo que contiene disolvente y

la figura 3 una representación esquemática de una purificación destilativa, especialmente favorable energéticamente, alternativa del flujo que contiene disolvente.

50 En la figura 1 está representado el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de isocianatos esquemáticamente a modo de ejemplo.

A este respecto significan etapa 1 la etapa de prefosgenización (mezcladora 1) y etapa 2 la etapa de fosgenización en caliente (reactor de fosgenización 2). Las etapas 1 y 2 corresponden a la etapa b) del procedimiento de acuerdo

con la invención. En la etapa 3 (etapa de desfosgenización 3) se separa de la disolución de reacción que contiene MDI cloruro de hidrógeno y fosgeno en exceso (etapa c)). A este respecto se separa técnicamente de manera preferente una gran parte del cloruro de hidrógeno formado junto con el fosgeno en exceso ya directamente en la salida del reactor de fosgenización 2, otra parte en una columna de desfosgenización. En la etapa 4 (etapa de destilación 4) se procesa posteriormente la disolución bruta de MDI obtenida de la etapa de desfosgenización 3 y se separa de manera destilativa MDI y disolvente (etapa d)). En la etapa 6 (purificación de disolvente 6) se realiza entonces la purificación destilativa del flujo que contiene disolvente obtenido en la etapa 4 para la separación de cantidades de fosgeno residuales del disolvente de circulación. En la etapa 5 (columna de vapores 5) se realiza el procesamiento de los vapores obtenidos en las etapas 2 y 3 (esencialmente recuperación de fosgeno y proporcionalmente de disolvente).

A partir del fosgeno fresco (flujo 7) y fosgeno en exceso reconducido así como disolvente que contiene fosgeno (flujo 16) se prepara la disolución de fosgeno en el disolvente (disolución de fosgeno). De manera paralela a esto, a partir de la amina (flujo 8) y el flujo de disolvente reconducido, liberado en gran parte de MDI y fosgeno (flujo 21) se prepara la disolución de amina en el disolvente (disolución de amina). Naturalmente puede prepararse una de las disoluciones al menos proporcionalmente también con disolvente fresco. La disolución de fosgeno y la disolución de amina se llevan a reacción en la mezcladora 1 con mezclado intensivo y la mezcla así obtenida (flujo 9) se convierte en el reactor de fosgenización 2 mediante calentamiento con separación de cloruro de hidrógeno en la disolución de reacción que contiene MDI (flujo 10). Ésta se libera en la etapa de desfosgenización 3 de manera destilativa de cantidades residuales de fosgeno y se conduce como disolución bruta de isocianato prácticamente libre de fosgeno (flujo 11) a la etapa de destilación 4. Los vapores obtenidos en las etapas 2 y 3, es decir en el reactor de fosgenización 2 y la etapa de desfosgenización 3, (flujos 13 y 15), que están compuestos esencialmente de cloruro de hidrógeno, fosgeno en exceso y proporciones de disolvente, se separan en la columna de vapores 5 en cloruro de hidrógeno (flujo 14) y fosgeno en exceso en disolvente (flujo 16). El cloruro de hidrógeno (flujo 14) se descarga y se alimenta preferentemente a otra aplicación.

En la etapa de destilación 4 se separa la disolución bruta de MDI (flujo 11) en MDI (flujo que contiene MDI 12) y el disolvente recuperado (flujo que contiene disolvente 17) de manera destilativa. Dado que MDI normalmente tiene un punto de ebullición superior que el disolvente, puede garantizarse mediante configuración adecuada del procesamiento en la etapa de destilación 4 que el disolvente (flujo que contiene disolvente 17) tiene el contenido en diisocianato bajo requerido de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera especialmente preferente < 20 ppm, con respecto al peso del flujo que contiene disolvente.

Dado que sin embargo en el procesamiento en la etapa de destilación 4 se vuelve a disociar fosgeno de componentes secundarios de la fosgenización, tiene el flujo que contiene disolvente (flujo 17) siempre un contenido residual en fosgeno. Éste se separa ahora en la purificación de disolvente 6 como flujo de disolvente enriquecido en fosgeno (flujo 18) y puede reconducirse al procedimiento y puede adjudicarse por ejemplo al flujo 16 (no representado en la figura 1). El flujo que contiene disolvente purificado 19 con un contenido en fosgeno de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera especialmente preferente < 20 ppm, y un contenido en diisocianato de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera especialmente preferente < 20 ppm, respectivamente con respecto al peso del flujo que contiene disolvente, puede descargarse parcialmente como flujo 20 y puede usarse en otro punto en el procedimiento, sin embargo se usa al menos parcialmente, preferentemente de manera predominante como flujo 21 para la preparación de la disolución de amina.

La reacción de la disolución de amina con la disolución de fosgeno en la etapa b) (etapas 1 y 2) se realiza habitualmente a temperaturas de 20 °C a 240 °C y presiones absolutas de 100 kPa a 5000 kPa. Ésta puede realizarse en una sola etapa o en varias etapas, usándose fosgeno habitualmente en exceso estequiométrico. A este respecto se combinan en la etapa 1 la disolución de amina y la disolución de fosgeno preferentemente por medio de elementos de mezclado estáticos o elementos de mezclado dinámicos especiales y a continuación se conducen en la etapa 2 por ejemplo de abajo a arriba mediante una o varias torres de reacción, en las que la mezcla reacciona para dar MDI. Además de las torres de reacción que están dotadas de elementos de mezclado adecuados, pueden usarse también recipientes de reacción con dispositivos agitadores. Los elementos de mezclado estáticos y dinámicos adecuados así como los dispositivos de reacción se conocen por el estado de la técnica.

La separación de fosgeno residual y cloruro de hidrógeno en la etapa c) de la disolución de reacción que contiene MDI obtenida se realiza ventajosamente en la etapa de desfosgenización 3, añadiéndose la disolución de reacción que contiene MDI a la parte de salida de una columna de destilación. Preferentemente se realiza esta etapa de destilación de modo que la disolución bruta de MDI desfosgenizada se obtiene como producto de fondo con un contenido residual en fosgeno de < 100 ppm, preferentemente < 10 ppm, con respecto al peso de la disolución bruta de isocianato.

La separación destilativa de la disolución bruta de MDI en la etapa d) se realiza de una manera adaptada al punto de ebullición del disolvente en una secuencia de destilación de una sola etapa o preferentemente de varias etapas en la etapa de destilación 4. Tales secuencias de destilación se conocen por el estado de la técnica.

En el caso preferente de la preparación de MDI usando monoclorobenceno como disolvente puede realizarse esta separación destilativa en la etapa d) ventajosamente de modo que la disolución bruta de isocianato se procesa en

dos etapas en un producto de fondo que contiene al menos el 95 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 97 % en peso de MDI, con respecto al peso del flujo que contiene MDI, que se libera a continuación preferentemente en otras etapas de compuestos de bajo punto de ebullición. En la primera etapa se separa a este respecto preferentemente mediante una destilación ultrarrápida a presiones absolutas de 60 - 120 kPa y temperaturas de fondo de 110 - 170 °C del 60-90 % del disolvente contenido en la disolución bruta de MDI, procesándose los vapores en una columna de destilación con 5 - 20 etapas de separación y del 10 - 30 % de retorno, de modo que se consigue un flujo que contiene disolvente con un contenido en diisocianato de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera especialmente preferente < 20 ppm, con respecto al peso del flujo que contiene disolvente. En la segunda etapa se separa el disolvente residual hasta obtener un contenido residual del 1 - 3 % en peso en el producto de fondo a presiones absolutas de 6 - 14 kPa y temperaturas de fondo de 130 -190 °C. Los vapores pueden procesarse igualmente en una columna de destilación con 5 - 20 etapas de separación y del 10 - 40 % de retorno, de modo que se consigue un flujo que contiene disolvente con un contenido en diisocianato de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera especialmente preferente < 20 ppm, con respecto al peso del flujo que contiene disolvente o tras la condensación se reconduce de nuevo como alimentación a la primera etapa de destilación. De igual manera pueden reconducirse los flujos de destilado separados en las siguientes etapas de nuevo como alimentación a la primera etapa de destilación.

De esta manera puede separarse ventajosamente todo el flujo que contiene disolvente con la especificación requerida con respecto a diisocianato (< 100 ppm en diisocianatos, con respecto al peso del flujo que contiene disolvente). Este flujo que contiene disolvente puede contener sin embargo como impureza monoisocianatos (por ejemplo fenilisocianato) con un contenido de 100 - 1000 ppm así como una cantidad de fosgeno residual de 100 - 1000 ppm.

De acuerdo con la invención se planifica esta destilación únicamente tras el contenido en diisocianato que va a conseguirse de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera especialmente preferente < 20 ppm, y el contenido en fosgeno residual, que asciende entonces aún a 100 - 1000 ppm, se separa en la etapa separada 6.

Una posible realización de la purificación de disolvente destilativa en la etapa 6 está representada en la figura 2. La purificación de disolvente comprende una columna de destilación 31, un evaporador de fondo 32 y un condensador de cabeza 33. El flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno 17 del procesamiento en la etapa 4 (no representado en la figura 2) se proporciona en la columna de destilación 31 que tiene preferentemente 4 - 20 etapas de separación. El evaporador de fondo 32 genera mediante calentamiento por ejemplo con vapor caliente cantidades suficientes de vapores, de modo que el flujo que contiene disolvente desfosgenizado 19 tiene tan solo un contenido en fosgeno de < 100 ppm, preferentemente de < 50 ppm, de manera especialmente preferente de < 20 ppm, y un contenido en diisocianato de < 100 ppm, preferentemente de < 50 ppm, de manera especialmente preferente de < 20 ppm, respectivamente con respecto al peso del flujo que contiene disolvente y así puede usarse para la preparación de la disolución de amina. El flujo de vapores generado 36 contiene el fosgeno separado en preferentemente del 1 - 6 % en peso, con respecto al peso del flujo de vapores, y se condensa preferentemente en el condensador 33; mientras que el material condensado 37 se alimenta al procedimiento de isocianato, por ejemplo para la preparación de la disolución de fosgeno, se alimentan los gases residuales 38 preferentemente al procesamiento de gases de escape. El material condensado 37 puede reconducirse sin embargo también total o parcialmente como retorno a la columna de destilación 31, de manera que se concentra posteriormente el fosgeno en el flujo de vapores 36. Si la etapa 6 se hace funcionar a una presión por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente en el flujo que contiene disolvente 17, se produce en la entrada en la columna de destilación 31 mediante reducción de la presión ya una separación parcial de fosgeno. Así se reduce la cantidad de energía que va a alimentarse al evaporador 32.

La figura 3 muestra finalmente una forma de realización especialmente preferente, como especialmente favorable energéticamente de la purificación de disolvente destilativa en la etapa 6:

El flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno 17 del procesamiento en la etapa 4 (no representada en la figura 3) se proporciona en primer lugar como medio de calefacción mediante el evaporador de fondo 32 y entonces en la columna de destilación 31, que tiene 4 - 20 etapas de separación. El evaporador de fondo 32 genera mediante el calentamiento con el flujo que contiene disolvente cantidades suficientes de vapores, de modo que el flujo 19 que contiene el disolvente desfosgenizado tiene tan sólo un contenido en fosgeno de < 100 ppm, preferentemente < 50 ppm, de manera especialmente preferente < 20 ppm, y un contenido en diisocianato de < 100 ppm, preferentemente de < 50 ppm, de manera especialmente preferente de < 20 ppm, respectivamente con respecto al peso del flujo que contiene disolvente y así puede usarse para la preparación de la disolución de amina. A este respecto se enfría el flujo de disolvente de 2 - 10 °C. El flujo de vapores generado 36 contiene el fosgeno separado en preferentemente del 1 - 6 % en peso, con respecto al peso del flujo de vapores, y se condensa preferentemente en el condensador 33; mientras que el material condensado 37 se alimenta al procedimiento de MDI, por ejemplo para la preparación de la disolución de fosgeno, se alimentan los gases residuales 38 preferentemente por medio de un sistema de vacío al procesamiento de gases de escape. El material condensado 37 puede reconducirse sin embargo también total o parcialmente como reflujo a la columna de destilación 31, de manera que se concentra posteriormente el fosgeno en el flujo de vapores 36. Mediante regulación de la presión en el sistema se regula la cantidad de vapores generados y debido a ello la calidad o la pureza del flujo que contiene disolvente. En total se produce en esta forma de realización la separación de las cantidades de fosgeno residuales

sin alimentación de energía externa, produciéndose incluso simultáneamente un enfriamiento normalmente deseado del flujo que contiene disolvente que se usa para la preparación de la disolución de amina.

Ejemplos

a) Preparación de una mezcla de diaminas y poliaminas:

5 Ejemplo 1

En un recipiente agitador se mezclan 2600 g de anilina a 25 °C con 1000 g de formalina (disolución acuosa al 30 % en peso de formaldehído, con respecto al peso de la disolución) con agitación de manera intensiva, calentándose la mezcla hasta 60 °C. Se para el agitador y se separa la fase acuosa que se deposita arriba. A continuación se añaden mezclando con nueva agitación y refrigeración 68 g de ácido clorhídrico acuoso al 30 % en peso, manteniéndose una temperatura de 45 °C. Tras agitación posterior durante 15 min a esta temperatura se sustituye la refrigeración por calefacción y la mezcla se calienta en el transcurso de 120 min con presión de 500 kPa uniformemente hasta 140 °C y se mantiene después durante 15 min a esta temperatura.

A continuación se enfría la mezcla hasta 100 °C, se distiende hasta presión normal y se neutraliza mediante adición de 54 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso con agitación. Tras parar el agitador pueden decantarse las fases y se separa por filtración con succión la fase acuosa inferior. A continuación se separa por destilación en primer lugar con presión normal anilina en exceso con agua residual que queda y se eliminan los restos de anilina mediante destilación de la mezcla de poliaminas obtenida a 10 kPa y 250 °C.

Se obtienen 1900 g de una mezcla de diaminas y poliaminas de la siguiente composición:

- 4,4'-MDA: 60,1 % en peso,
- 20 2,4'-MDA: 6,0 % en peso,
- 2,2'-MDA: 0,2 % en peso,
- poliaminas de peso molecular superior: 33,7 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la mezcla.

b) Preparación de una mezcla de diisocianatos y poliisocianatos:

Ejemplo 2 Uso de disolvente impuro (no de acuerdo con la invención)

Se disuelven en un reactor agitador los 1900 g de la mezcla obtenida en el ejemplo 1 de diaminas y poliaminas en 5700 g de clorobenceno con un contenido de 200 ppm de fosgeno y 200 ppm de MDI, respectivamente con respecto al peso del disolvente clorobenceno. En un segundo recipiente de acero inoxidable (norma DIN 1.4571) se prepara mediante disolución de 3800 g de fosgeno en 7600 g de clorobenceno con enfriamiento hasta 0 °C una disolución de fosgeno al 33 % en peso (con respecto al peso de la disolución) y se mezclan en éste con agitación intensa las disoluciones de amina y fosgeno. La suspensión de sólidos producida se calienta ahora lentamente, produciéndose gas de cloruro de hidrógeno que se descarga de manera adecuada. A este respecto se produce una disolución homogénea del poliisocianato. Mediante destilación se separa ahora el disolvente, de manera que se obtienen 2370 g de una mezcla de diisocianatos y poliisocianatos de la siguiente composición:

- 4,4'-MDI: 59,2 % en peso,
- 35 2,4'-MDI: 5,4 % en peso,
- 2,2'-MDI: 0,2 % en peso,
- poliisocianatos de peso molecular superior: 35,2 % en peso, respectivamente con respecto al peso de la mezcla.
- Acidez (norma ASTM D 1638-74): 180 ppm
- Contenido en hierro: 10 ppm
- 40 Extinción de una disolución al 2 % en clorobenceno (longitud de onda 430 nm, espesor de capa 10 mm): 0,27

Ejemplo 3 Uso de disolvente puro (de acuerdo con la invención)

Se disuelven en un reactor agitador los 1900 g de la mezcla obtenida en el ejemplo 1 de diaminas y poliaminas en 5700 g de clorobenceno con un contenido de 20 ppm de fosgeno y 20 ppm de MDI, respectivamente con respecto al peso del disolvente clorobenceno. En un segundo recipiente de acero inoxidable (norma DIN 1.4571) se prepara mediante disolución de 3800 g de fosgeno en 7600 g de clorobenceno con enfriamiento hasta 0 °C una disolución de fosgeno al 33 % en peso (con respecto al peso de la disolución) y se mezclan con agitación intensa las disoluciones de amina y fosgeno. La suspensión de sólidos producida se calienta ahora lentamente, produciéndose gas de cloruro de hidrógeno, que se descarga de manera adecuada. A este respecto se produce una disolución homogénea

ES 2 527 718 T3

del poliisocianato. Mediante destilación se separa ahora el disolvente, de manera que se obtienen 2370 g de una mezcla de diisocianatos y poliisocianatos de la siguiente composición:

4,4'-MDI: 59,3 % en peso,

2,4'-MDI: 5,5 % en peso,

5 2,2'-MDI: 0,2 % en peso,

poliisocianatos de peso molecular superior: 35 % en peso, con respecto al peso de la mezcla.

Acidez (norma ASTM D 1638-74): 62 ppm

Contenido en hierro: 4 ppm

Extinción de una disolución al 2 % en clorobenceno (longitud de onda 430 nm, espesor de capa 10 mm): 0,13

10 Se muestra, por consiguiente, en la comparación de los resultados de los ejemplos 2 y 3, que mediante el uso de disolventes purificados para la preparación de la disolución de amina de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene un isocianato con calidad mejorada, lo que se traduce en una acidez baja, un contenido en hierro bajo y un color claro (baja extinción).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de diisocianatos y poliisocianatos de la serie de difenilmetano (MDI) mediante fosgenización de las correspondientes aminas en presencia de un disolvente, en el que

- 5 a) se prepara una disolución de amina en el disolvente y se prepara una disolución de fosgeno en el mismo disolvente y
- b) se mezclan entre sí la disolución de amina en el disolvente y la disolución de fosgeno en el disolvente y se hace reaccionar la amina con el fosgeno para dar MDI, en el que se obtiene una disolución de reacción que contiene MDI y
- 10 c) de la disolución de reacción que contiene MDI se separa cloruro de hidrógeno y fosgeno en exceso, en el que se obtiene una disolución bruta de MDI y
- d) se separa de manera destilativa la disolución bruta de MDI, en el que en una etapa de destilación (4) se obtienen un flujo que contiene MDI y un flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno con un contenido en diisocianatos de la serie de difenilmetano de < 100 ppm y un contenido en fosgeno residual de 100 - 1000 ppm, respectivamente con respecto al peso del flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno, y en el que en una purificación de disolvente (6) se purifica de manera destilativa el flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno de la etapa de destilación (4) en una columna de destilación, en el que se obtiene un flujo que contiene disolvente desfosgenizado con un contenido en diisocianatos de la serie de difenilmetano de < 100 ppm y un contenido en fosgeno de < 100 ppm, respectivamente con respecto al peso del flujo que contiene disolvente con bajo contenido en fosgeno y
- 15 e) el flujo que contiene disolvente desfosgenizado obtenido en d) de la purificación de disolvente (6) se reconduce al menos parcialmente a la etapa a) y allí se usa al menos para la preparación de la disolución de amina en el disolvente.
- 20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el flujo que contiene disolvente desfosgenizado reconducido en la etapa e) se usa también para la preparación de la disolución de fosgeno en el disolvente.

25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que como disolvente se usan clorobenceno, diclorobenceno y / o tolueno.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el flujo que contiene disolvente desfosgenizado reconducido en la etapa e) se obtiene como producto de fondo de la columna de destilación y el flujo de entrada en la columna de destilación se enfría mediante intercambio de calor con el fondo de la columna de destilación.

30

Fig. 1

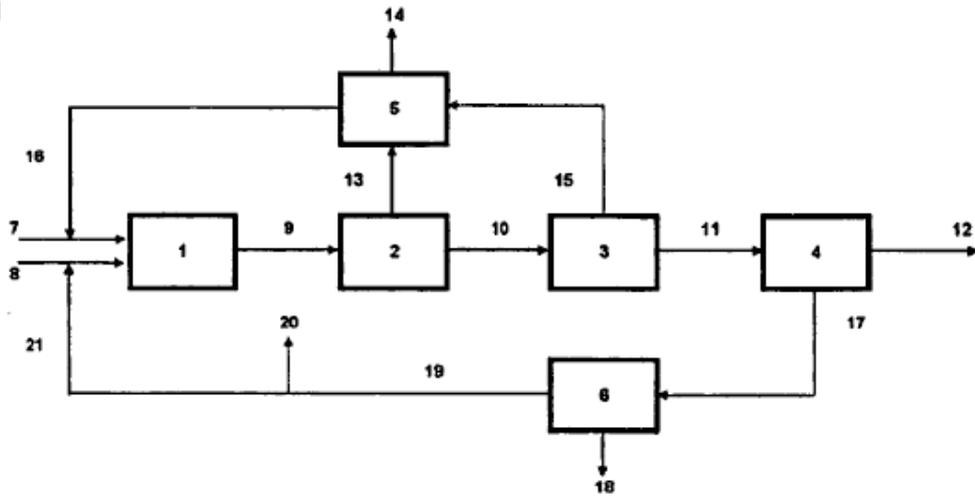


Fig. 2

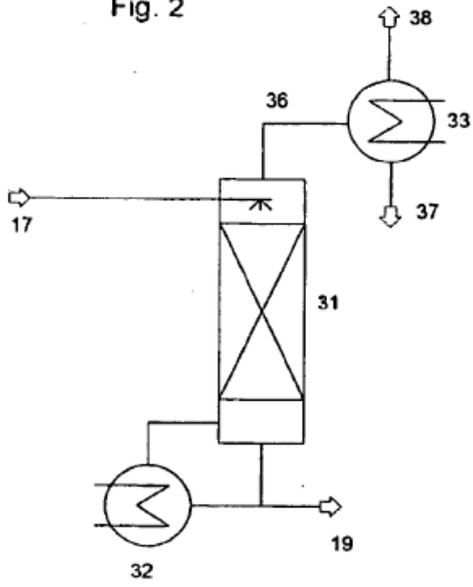


Fig. 3

