

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 706**

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: **13.12.2010 E 10798034 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2513038**

54 Título: **Procedimiento en dos etapas para la separación económica de catalizadores homogéneos en la síntesis de MDA**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179900

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

27.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIEGERT, MARKUS;
MATTKE, TORSTEN;
STEINMETZ, TILMANN;
PALLASCH, HANS-JÜRGEN y
NEVEJANS, FILIP**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 536 706 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 en dos etapas para la separación económica de catalizadores homogéneos en la síntesis de MDA

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de difenilmetanodiamina a partir de anilina con formaldehído en presencia de un ácido, en el que el ácido se neutraliza en dos etapas, primero con amoníaco y en la segunda etapa con una solución acuosa de hidróxido alcalino. El amoníaco se recicla de la fase acuosa producida mediante tratamiento con óxidos y/o hidróxidos de metales alcalinotérreos y se pone de nuevo a disposición para neutralización.

10 La preparación de difenilmetanodiamina (MDA) mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido es conocida y se describe en muchos casos. En la práctica, la difenilmetanodiamina así preparada se produce siempre en mezcla con polifenilpolimetileno-poliaminas de alta condensación. En adelante, se entiende como "MDA" la mezcla de difenilmetanodiamina dinucleada y polifenilpolimetileno-poliaminas de alta condensación.

15 La MDA se hace reaccionar en la industria en la mayoría de casos mediante reacción con fosgeno hasta difenilmetanodisocianato (MDI), que es un producto primario usado frecuentemente para la preparación de poliuretano. Para determinados campos de empleo, por ejemplo como reticulante en plásticos o lacas, puede usarse también MDA dinucleada pura.

20 En la industria, se realiza la preparación de MDA como se ha descrito, mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido. Se usa habitualmente como ácido el ácido clorhídrico. Dichos procedimientos son conocidos en general y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch", vol. 7, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag München Wien, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como en un gran número de solicitudes de patente, por ejemplo el documento WO 99/40059. Mediante la variación de la relación de ácido a anilina y de formaldehído a anilina puede ajustarse la proporción de producto dinucleado en la MDA según se desee.

Es un problema en la preparación de MDA la neutralización del ácido usado como catalizador.

Por el documento EP 1.288.190 A2 es conocido neutralizar con una base, particularmente NaOH, la mezcla de reacción obtenida por reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido.

25 El documento EP 1.344.766 A2 da a conocer un tratamiento en dos etapas de la mezcla de reacción obtenida en el que, en la primera etapa, se neutraliza la mezcla de reacción con una base y, en la segunda etapa, se trata la fase orgánica separada que contiene MDA con una base. Se usan como bases hidróxidos de metal alcalinotérreo y alcalino, particularmente hidróxido de sodio.

30 El documento WO 2008/083997 A1 describe un procedimiento para la preparación de MDA en el que se neutraliza el ácido usado como catalizador mediante la adición de amoníaco en lugar de óxidos o hidróxidos alcalinos/alcalinotérreos. La sal de amonio así formada se vuelve a reciclar mediante reacción con un óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo.

35 En la neutralización del ácido contenido en el resultado de reacción de la preparación de MDA con una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtienen dos fases, una fase acuosa y otra orgánica. La fase acuosa contiene la sal generada mediante la neutralización del ácido, la fase orgánica contiene los productos de reacción así como compuestos de partida orgánicos no reaccionados. Según la relación cuantitativa de anilina a formaldehído usada, así como la relación cuantitativa de ácido a anilina usada, se diferencian las densidades de la fase acuosa y orgánica. A este respecto, la fase acuosa puede ser más ligera o más pesada que la fase orgánica, y las densidades de ambas fases pueden ser también iguales. Son habitualmente necesarias relaciones cuantitativas distintas de los compuestos de partida y del ácido usado como catalizador para obtener MDA con distintas propiedades como, por ejemplo, composición, contenido de dímeros y oligómeros, etc. Para una aplicación industrial, la separación de fases debería transcurrir rápida y casi completamente, lo que supone que ambas fases presentan una diferencia de densidad suficientemente alta. Para proporcionar una diferencia de densidad suficientemente alta entre ambas fases, deben adoptarse frecuentemente medidas industriales, por ejemplo, dilución de una de las fases o concentración por evaporación de los componentes (anilina/agua). Esto significa un mayor gasto industrial.

45 Además, en una instalación una vez equipada, está predeterminado por las canalizaciones cuál fase se alimenta en la separación de una etapa de procesamiento adicional determinada. Una inversión de fases inducida por relaciones cuantitativas modificadas de los reactantes o del ácido usados requeriría por tanto una remodelación o una construcción más compleja de la instalación desde el principio, como por ejemplo el desplazamiento de la capa de separación y válvulas adicionales.

55 Otro problema en la preparación de MDA es la aparición de productos secundarios indeseados que pueden conducir a coloraciones indeseadas en el procesamiento adicional de MDA hasta MDI. En la síntesis de MDA a partir de formaldehído y anilina, se forman también *N*-aminobencilanilinas. Estos compuestos se transponen en ácidos y a temperatura elevada hasta MDA. Valores elevados de *N*-aminobencilanilinas conducen en la fosgenación de MDA hasta MDI a la formación de cloruros de carbamoilo que no se descomponen en isocianatos en la fosgenación, de modo que el producto final contiene cloro. Además, a partir de *N*-aminobencilanilinas mediante condensación

adicional con formaldehído, pueden formarse dihidroquinazolinas, de las que es conocido que influyen negativamente en los valores de coloración del MDI preparado a partir de MDA.

Era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de MDA en el que ambas fases que se generan en la neutralización del ácido obtenido en el resultado de reacción de la preparación de MDA, independientemente de las relaciones cuantitativas usadas de anilina, formaldehído y ácido, presentaran una diferencia de densidad suficiente y siempre presentara la misma fase la densidad mayor o menor, de modo que puedan evitarse las medidas industriales para el ajuste de una diferencia de densidad suficientemente alta y pueda accionarse la instalación existente sin remodelaciones ni incorporaciones adicionales independientemente de las relaciones cuantitativas usadas de reactantes y ácido.

Se consiguió el objetivo mediante el siguiente procedimiento para la preparación de difenilmetanodiamina y polifenileno-polimetileno-poliaminas de alta condensación, que comprende las etapas de

- (a) reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido,
- (b) neutralización de la parte excedente del ácido con amoníaco y/o solución acuosa de amoníaco,
- (c) separación de la mezcla de reacción de la etapa b) en una fase acuosa y una orgánica,
- (d) neutralización de la parte restante del ácido contenida en la fase orgánica con una solución acuosa de hidróxido alcalino,
- (e) separación de la mezcla de reacción de la etapa d) en una fase acuosa y una orgánica,
- (f) tratamiento de la fase acuosa obtenida en la etapa c) o dado el caso de las fases acuosas combinadas de las etapas c) y e) con al menos un óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo,
- (g) separación del amoníaco obtenido en la etapa f).

En el uso de amoníaco como agente de neutralización, la fase orgánica es más pesada que la fase acuosa, independientemente de las relaciones cuantitativas usadas de anilina:formaldehído y ácido:anilina. Pueden ahorrarse las medidas industriales que son habitualmente necesarias para la elevación de la diferencia de densidad entre la fase acuosa y la orgánica en la neutralización del ácido usado como catalizador. Ya que en la primera etapa de neutralización (etapa b)) se ha separado ya la mayor parte del ácido de la fase orgánica, no aparecen ya en la segunda etapa de neutralización con una solución acuosa de hidróxido alcalino los problemas anteriormente descritos de diferencias de densidad variables, ya que la cantidad de cloruro de sodio formada en la neutralización es comparativamente pequeña. La densidad de la solución acuosa de hidróxido de sodio usada cambia solo un poco por la captación de cloruro de sodio y permanece claramente mayor que la densidad de la fase orgánica. Mediante el uso de una solución acuosa de hidróxido de sodio en la segunda etapa de la neutralización, se asegura que se neutraliza el ácido total usado como catalizador. La segunda etapa de neutralización con solución acuosa de hidróxido alcalino tiene además la ventaja de separar el amoníaco restante en la fase orgánica, así como las sales de amonio restantes, como amoníaco por intercambio iónico.

Sorprendentemente, la MDA que se prepara de acuerdo con el procedimiento según la invención muestra mejores valores de coloración que la MDA en cuya preparación se neutraliza igualmente en una etapa con amoníaco y en una etapa con lejía de sosa o en dos etapas con lejía de sosa en ambas etapas.

El procedimiento según la invención se caracteriza además por la sustitución económica de una gran parte del hidróxido de sodio usado habitualmente como agente de neutralización por óxidos alcalinotérreos claramente más económicos. Esta sustitución parcial se realiza con la mediación de amoníaco, que se usa como agente de neutralización primario y se recicla mediante reacción, por ejemplo con CaO, y se puede usar de nuevo.

La preparación de la MDA en la etapa a) se realiza, como se ha descrito anteriormente, mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácidos como catalizadores. Dichos procedimientos son conocidos en general y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch", vol. 7, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag München Wien, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como en un gran número de solicitudes de patente, por ejemplo, el documento WO 99/40059. Preferiblemente, se usa como ácido en la etapa a) un ácido mineral, particularmente ácido clorhídrico.

En lugar de o en mezcla con formaldehído, puede usarse también al menos un compuesto que se descompone en formaldehído. Particularmente, se usa el formaldehído como solución acuosa de formalina, solución alcohólica de formalina, metilhemiacetal, metilenimina de una amina primaria o *N,N'*-metilendiamina de una amina primaria o secundaria, así como paraformaldehído.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo de forma continua, semicontinua o por lotes, preferiblemente continua o semicontinua.

- En el modo de operación continuo, se dosifican los reactantes a la relación deseada consecutivamente en un reactor y se extrae de este reactor una cantidad de producto de reacción igual a la corriente de alimentación. Pueden usarse como reactores, por ejemplo, reactores de tubo. En el modo operativo por lotes o semicontinuo, se dosifican los reactantes en un reactor de tanque agitado dotado preferiblemente de un agitador y/o un circuito de recirculación, del que se extrae el producto de reacción reaccionado y se alimenta al procesamiento.
- 5 El procedimiento según la invención se lleva a cabo habitualmente a una relación molar de anilina a formaldehído de 20 a 1,5, preferiblemente de 10 a 1,6, con especial preferencia de 2,5 a 1,8. La relación molar de ácido a anilina se encuentra preferiblemente de 0,04 a 0,5, con especial preferencia de 0,04 a 0,25. A estas relaciones, se llega a una formación aumentada de los correspondientes productos dinucleados en la mezcla de reacción.
- 10 Se usan como ácido preferiblemente ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico y con muy especial preferencia ácido clorhídrico.
- 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 particularmente entre 40 y 120 °C. Se ha mostrado que con la elevación de la temperatura sube la proporción de isómeros 2,2' y 2,4' en el producto de reacción.
- 15 La presión en la reacción asciende a 10-5.000, preferiblemente 100-1.000 kPa absolutos.
- En la práctica por lotes y semicontinua de la reacción, después de completada la dosificación de los ingredientes, puede someterse la mezcla de reacción al denominado envejecimiento. Para ello, se deja la mezcla de reacción en el reactor o se transfiere a otro reactor, preferiblemente agitado. A este respecto, la temperatura de la mezcla de reacción se encuentra preferiblemente por encima de 75 °C, particularmente en el intervalo entre 110 y 150 °C.
- 20 A la preparación en la etapa a) sigue la neutralización de la parte excedente del ácido en la etapa b) de la mezcla de reacción. Para ello, se añade amoníaco a la mezcla de reacción. Este puede alimentarse a la mezcla de reacción en forma gaseosa y dado el caso saturado con agua, como solución acuosa de amoníaco o como mezcla de ambas fases. Preferiblemente, se añade el amoníaco como solución acuosa. La concentración de amoníaco asciende a este respecto preferiblemente a 14 a 60 % en peso, medido a 300 kPa y temperatura ambiente, con especial preferencia a 25 % en peso. Preferiblemente, se neutraliza al menos un 60 %, con especial preferencia al menos un 70 % y particularmente al menos un 90 % del ácido presente en la mezcla de reacción por el amoníaco añadido.
- 25 Según la invención, se añade el amoníaco a una cantidad estequiométrica de 1 a 2 veces, referida al ácido usado como catalizador, preferiblemente a una cantidad estequiométrica de 1 a 1,7 veces. El amoníaco y/o la solución acuosa de amoníaco pueden añadirse en una etapa o en varias etapas consecutivas. En caso de añadir el amoníaco y/o la solución acuosa de amoníaco en varias etapas, pueden separarse también ambas fases así generadas antes de la siguiente adición, mezclándose respectivamente la fase orgánica de nuevo con amoníaco y/o solución acuosa de amoníaco. El amoníaco y la solución acuosa de amoníaco pueden usarse también a este respecto respectivamente de forma alterna en las etapas individuales.
- 30 La asociación de amoníaco con la mezcla de reacción se realiza habitualmente en un aparato de mezclado adecuado como un tanque agitado, un tubo que está dado el caso dotado de elementos de mezclado estáticos u otros aparatos. La adición de amoníaco básico causa una neutralización de la parte excedente del ácido contenido en la mezcla de reacción y por ello la formación de dos fases inmiscibles, una acuosa más ligera y una orgánica más pesada. La neutralización se realiza a una temperatura media de 50 a 120 °C y una presión de 100 a 1.000 kPa absolutos.
- 35 La mezcla de la etapa b) se presenta, como se ha descrito, en una fase orgánica y una acuosa. Ambas fases se separan entre sí en la etapa c), por ejemplo mediante decantación. En comparación con la neutralización con lejía de sosa acuosa, se ha mostrado sorprendentemente que, con el uso de una solución acuosa de amoníaco como agente de neutralización, se conforma mejor la interfase. Esto significa la anulación particularmente de los lavados posteriores con fase acuosa de lavado.
- 40 Después de la separación de la fase acuosa que contiene la sal de amonio del ácido usado como catalizador, se neutraliza la parte excedente de ácido restante en la fase orgánica en la etapa d) con una solución acuosa de hidróxido alcalino. Para ello pueden usarse, por ejemplo, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, preferiblemente se usa hidróxido de sodio.
- 45 La solución acuosa de hidróxido de sodio se añade según la invención hasta como máximo un exceso estequiométrico de 2, referido al ácido usado originalmente como catalizador en la mezcla de reacción, preferiblemente como máximo a una relación estequiométrica de 1, con especial preferencia como máximo de 0,5.
- 50 En una forma de realización preferida de la invención, se ajusta el valor de pH de la fase orgánica en la etapa d) a > 8,5, preferiblemente a > 9, con especial preferencia a un valor > 9,5 y con muy especial preferencia a > 11. Así puede asegurarse que, también en las instalaciones de producción habitualmente de muy gran volumen para MDA, se neutraliza todo el ácido presente en la fase que contiene MDA.
- 55

- La asociación de solución acuosa de hidróxido alcalino con la mezcla de reacción se realiza habitualmente en un aparato de mezclado adecuado como un tanque agitado, un tubo que está dado el caso dotado de elementos de mezclado estáticos u otros aparatos. La adición de la solución acuosa de hidróxido alcalino causa una neutralización de la mezcla de reacción y por ello la formación de dos fases inmiscibles, la fase acuosa y la orgánica. La neutralización se realiza a una temperatura media de 40 a 120 °C y una presión de 100 a 1.000 kPa absolutos. En la neutralización con solución acuosa de hidróxido alcalino en la etapa d), se generan una fase orgánica más ligera y una fase acuosa más pesada. En las etapas b) y d), se añade el agente de neutralización respectivo preferiblemente en modo de operación a contracorriente o en paralelo.
- La mezcla procedente de la etapa d) existente como una mezcla bifásica de fase acuosa y orgánica se separa en la etapa e), por ejemplo mediante decantación. La fase acuosa de la etapa e) puede combinarse con la fase acuosa procedente de la etapa c) y procesarse conjuntamente. Ambas fases acuosas pueden procesarse también sin embargo separadas entre sí.
- Según una forma de realización preferida de la invención, se recicla la fase acuosa separada en la etapa e) para neutralización en la etapa d) y/o etapa b). Esto es ventajoso cuando la fase acuosa contiene hidróxido alcalino todavía no consumido. Este es generalmente el caso cuando la segunda etapa de neutralización se lleva a cabo con un exceso de hidróxido, referido a la cantidad de ácido no neutralizada en la primera etapa de neutralización.
- La fase acuosa obtenida en la etapa c), que está compuesta esencialmente por agua, la sal de amonio del ácido usado como catalizador disuelta en ella, así como trazas de los ingredientes anilina y formaldehído y también del producto final MDA, se trata, dado el caso después de la combinación con la fase acuosa procedente de la etapa e), en la etapa f) con al menos un óxido y/o hidróxido de un metal alcalinotérreo. Tienen preferencia óxido de calcio y/o hidróxido de calcio, ya que estos están muy disponibles y los subproductos generados no son problemáticos de manejar y de desechar. El óxido/hidróxido de calcio puede emplearse por ejemplo en forma de lechada de cal o cal apagada. A este respecto, la sal de amonio se descompone con formación de amoniaco. Esta etapa de procedimiento es conocida como la subetapa del proceso de SOLVAY para la preparación de sosa. La separación del amoniaco se realiza preferiblemente por destilación o mediante arrastre con vapor de agua o un gas inerte.
- La fase gaseosa rica en amoniaco se concentra dado el caso en otras etapas, como secado por adsorción, destilación o condensación de vapor de agua, y se purifica, se prefiere especialmente el procesamiento mediante destilación. En una forma de realización preferida de la invención, se vuelve a alimentar el amoniaco procesado a la neutralización en la etapa b).
- En una forma de realización especial, se conduce el gas que contiene vapor de agua y amoniaco sobre óxido de calcio, también designado como cal calcinada. A este respecto, se seca en primer lugar el gas y en segundo lugar se transforma la cal calcinada en hidróxido de calcio, denominado cal apagada, que se alimenta de nuevo a la descomposición de sal de amonio en la etapa f).
- La fase líquida pobre en amoniaco restante después de la separación del amoniaco puede desecharse como agua residual dado el caso después de una concentración o purificación adicional.
- Se procesa igualmente la fase orgánica obtenida en la etapa e), que está compuesta principalmente por MDA con restos de agua, amoniaco, hidróxido alcalino y los productos de partida para la preparación de MDA. Esto se realiza por ejemplo mediante un lavado una o varias veces con agua y/o preferiblemente por destilación múltiple. Preferiblemente, se separa después de la etapa e) el agua y la anilina no reaccionada de la fase orgánica, por ejemplo mediante destilación.
- La MDA preparada de acuerdo con el procedimiento según la invención se hace reaccionar habitualmente con fosgeno hasta MDI. Dichos procedimientos son generalmente conocidos y se describen en muchos casos, por ejemplo en "Kunststoffhandbuch", vol. 7, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag München Wien, 3ª edición, 1993, páginas 76 a 86, así como en un gran número de solicitudes de patente, por ejemplo los documentos WO 99/40059 o WO 99/54289.
- Para ello, se disuelve habitualmente la MDA y dado el caso el fosgeno en un disolvente inerte y se hace reaccionar. Se usan como disolvente preferiblemente disolventes orgánicos inertes, particularmente aromáticos como tolueno o compuestos aromáticos halogenados como monoclorobenceno.
- La extracción de fases puede llevarse a cabo en reactores habituales, por ejemplo tanques agitados, cascadas de tanques agitados, columnas y/o reactores de tubo a temperaturas conocidas de, por ejemplo, de 50 a 150 °C, preferiblemente de 70 a 120 °C, con especial preferencia de 70 a 100 °C y una presión de 50 a 1.000 kPa.
- Por ejemplo, la fosgenación puede llevarse a cabo como una reacción en dos etapas en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte, llevándose a cabo la primera etapa de la fosgenación en un mezclador estático y la segunda etapa de la fosgenación en un aparato de retención.
- El MDI bruto preparado mediante fosgenación puede purificarse mediante procedimientos habituales, por ejemplo destilación. Preferiblemente, puede separarse en un primer proceso de purificación el fosgeno y eventual disolvente,

preferiblemente en su mayor parte, con especial preferencia totalmente, de la mezcla de reacción de fosgenación, es decir del MDI bruto.

5 Preferiblemente, puede separarse a continuación el MDI monomérico deseado, por ejemplo 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-MDI y/o mezclas que contienen al menos dos de estos isómeros, mediante un procedimiento adecuado, preferiblemente mediante destilación, por ejemplo a presiones de 0,2 a 5 kPa, preferiblemente de 0,2 a 2 kPa y temperaturas de 150 a 250 °C, preferiblemente de 180 a 230 °C, y/o preferiblemente mediante cristalización, por ejemplo cristalización fraccionada.

10 En una forma de realización especial del procedimiento para la preparación de MDI, puede separarse el producto dinucleado de la MDA bruta y hacerse reaccionar mediante fosgenación en fase gaseosa como se describe, por ejemplo, en el documento EP 570.799, hasta MDI dinucleado.

El MDI así preparado puede hacerse reaccionar particularmente con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos hasta poliuretanos.

15 El procedimiento según la invención permite un procesamiento económico y operativamente fiable de la MDA. No se llega a ningún daño de la MDA. El amoníaco usado puede separarse totalmente del producto de reacción. Mediante la recirculación del amoníaco, se evitan pérdidas de producto. Las soluciones salinas acuosas generadas pueden desecharse sin problemas. La MDA preparada con el procedimiento según la invención mediante fosgenación del MDI preparado presenta valores de coloración mejorados.

La invención se ilustra detalladamente con los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

20 Ejemplo 1: Diferencias de densidad

Se calcularon las diferencias de densidad para la fase orgánica y acuosa después de neutralización con solución acuosa de hidróxido de sodio o con solución acuosa de amoníaco para el resultado de reacción de MDI de la reacción de anilina con formaldehído en presencia de HCl a diferentes relaciones de anilina a formaldehído (A/F) así como de ácido a anilina (S/A).

25 Tabla 1

Ácido/anilina (mol/mol)	Diferencia de densidad con solución acuosa de NaOH (kg/m ³)		Diferencia de densidad con solución acuosa de NH ₃ (kg/m ³)	
	Anilina/formaldehído: 1,8 mol/mol	Anilina/formaldehído: 2,4 mol/mol	Anilina/formaldehído: 1,8 mol/mol	Anilina/formaldehído: 2,4 mol/mol
0,04	84,65	43	120	87
0,1	41	-5	95	57
0,24	-7,23	-52	77	37
Diferencia de densidad: densidad (fase orgánica) – densidad (fase acuosa)				

Un signo negativo significa que ha tenido lugar una inversión de fase y la fase acuosa es la fase más pesada.

30 La diferencia de densidad de ambas fases cambia claramente en la neutralización con solución acuosa de hidróxido de sodio al subir la relación de S/A, a una relación de A/F de 2,4 mol/mol tiene lugar una inversión de fases entre una relación de S/A de 0,05 y 0,1, a una relación de A/F de 1,8 mol/mol, la diferencia de densidad entre la fase acuosa y orgánica al subir la relación de S/A es claramente menor, y tiene lugar inversión de fase entre una relación de S/A de 0,2 y 0,25.

35 En la neutralización con solución acuosa de NH₃, la diferencia de densidad presenta siempre el mismo signo, por tanto no aparece inversión de fase; también los valores absolutos son suficientemente altos para posibilitar una rápida separación de fases.

Ejemplo 2: Preparación de MDA a partir de anilina y formaldehído con catálisis con HCl

Se hicieron reaccionar formaldehído y anilina (formaldehído/anilina= 2,4 mol/mol) en presencia de ácido clorhídrico (HCl/anilina= 0,07 mol/mol) a 50-90 °C y 100-150 kPa.

Ejemplo 3 (según la invención): Neutralización en dos etapas con NH₃ en la primera y NaOH acuoso en la segunda etapa

5 Se mezclaron 2.000 g del resultado de reacción según el ejemplo 1 con 200 g de solución acuosa de amoniaco al 25 %. El valor de pH ascendía a 8,9. La fase acuosa era más ligera que la fase orgánica. Se separaron ambas fases. En la siguiente etapa, se añadieron a la fase orgánica aprox. 77 g de lejía de sosa (al 50 % en peso). El valor de pH de la mezcla ascendía a 9,7. Después de realizada la separación de fases, se retiraron las fases separadas del aparato de laboratorio. La fase superior acuosa retirada contenía aproximadamente 6,24 % en peso de iones de cloruro y respectivamente una proporción de aprox. 3 % en peso de iones de sodio y 3,1 % en peso de iones de amonio.

10 Después de la separación de fases, se lavaron 956 g de la fase orgánica en dos etapas con agua DI (relación de fases 0,28 kg/kg) y se separaron por destilación la anilina y el agua residual a 125 °C y 1,8 kPa. A continuación, se realizó la fosgenación de la muestra orgánica.

Ejemplo 4 (comparativo): Neutralización en una etapa con NH₃

15 Se mezclaron 2 kg del resultado de reacción según el ejemplo 1 con aprox. 200 g de solución acuosa de amoniaco al 25 %. El valor de pH ascendía a 9,0. La fase acuosa era más ligera que la fase orgánica. Después de realizada la separación de fases, se retiraron ambas fases separadas del aparato de laboratorio. La fase superior acuosa retirada contenía aproximadamente 7 % en peso de iones de cloruro y aprox. 5 % en peso de iones de amonio.

20 Después de la separación de fases, se lavaron 956 g de la fase orgánica en dos etapas con agua DI (relación de fases 0,28 kg/kg) y se separaron por destilación la anilina y el agua residual a 140 °C y 1,7 kPa. A continuación, se realizó la fosgenación de la muestra orgánica.

Ejemplo 5 (comparativo): Neutralización en una etapa con NaOH acuoso

Se mezclaron 2,4 kg del resultado de reacción según el ejemplo 1 con 102 g de lejía de sosa al 50 %. El valor de pH ascendía a 10,8. La fase acuosa forma la fase inferior. Se retiraron las fases separadas del aparato de laboratorio. La fase inferior acuosa retirada contenía aproximadamente 8 % en peso de iones de cloruro.

25 Después de la separación de fases, se lavaron 956 g de la fase orgánica en dos etapas con agua DI (relación de fases 0,28 kg/kg) y se separaron por destilación la anilina y el agua residual a 140 °C y 1,7 kPa. A continuación, se realizó la fosgenación de la muestra orgánica.

Ejemplo 6 (según la invención): Neutralización con NH₃ gaseoso, solución acuosa de NH₃ y solución acuosa de NaOH

30 Se mezclaron 1.400 g del resultado de reacción según el ejemplo 1 con 57 g de NH₃ gaseoso. El valor de pH ascendía a 7,4. La fase orgánica era más pesada que la fase acuosa. Se mezcló la fase orgánica separada (916 g) con 227 g de solución acuosa de NH₃ al 25 %, ajustándose un valor de pH de 9,45 a 73 °C. A este respecto, se observó un desprendimiento de gas continuo. Después de calentar, el valor de pH cayó a 8,5. A continuación, se añadieron 3,7 g de solución acuosa de NaOH (al 30 %). El valor de pH ascendía después a 9,5.

35 Ejemplo 7: Determinación del contenido de dihidroquinazolina

40 Se determinó el contenido de dihidroquinazolina mediante análisis de cromatografía de gases de las muestras disueltas obtenidas en el ejemplo 3. Se usó como disolvente dimetilformamida (DMF) con 3 mg de tetrametil-MDA por ml de DMF. Se realizó la calibración con soluciones de dihidroquinazolina dinucleada, de 4,4'-MDA y MDA trinucleada. Se usó un cromatógrafo de gases (HP 5890) con detector de ionización de llama. Se usó como gas portador H₂. Se representan en la Tabla 2 los resultados de los análisis. Un valor ≤ 10 significa que el contenido se encontraba por debajo del límite de detección.

Tabla 2

Contenido (ppm)	MDA del ejemplo 3 (según la invención)	MDA del ejemplo 4 (comparativa)	MDA del ejemplo 5 (comparativa)
Dihidroquinazolina dinucleada	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Dihidroquinazolina trinucleada	≤ 10	≤ 10	75
Dihidroquinazolina tetranucleada	11	19	90

El MDI preparado de acuerdo con el procedimiento según la invención presenta un bajo contenido total de dihidroquinazolininas de influencia negativa sobre el valor de coloración.

Ejemplo 8: Determinación de los valores de coloración

5 Se determinaron yodométricamente los valores de coloración del MDI obtenido en el ejemplo 3. Un valor alto significa una coloración fuerte, un valor bajo una coloración débil.

Se representan los resultados en la Tabla 3.

Tabla 3

	Índice de yodo
MDA del ejemplo 3 (según la invención)	23,2
MDA del ejemplo 4 (comparativa)	23,3
MDA del ejemplo 5 (comparativa)	28,8

El procedimiento según la invención conduce a MDI con bajos valores de coloración.

10 Ejemplo 9 (según la invención): Reciclaje del amoníaco

Se añadieron 150 g de hidróxido de calcio (cal apagada) a 1.000 g de la fase acuosa obtenida en la primera neutralización del ejemplo 1 en un aparato de laboratorio templado. Se condujo el amoníaco gaseoso que contiene agua así generado por una torre de secado rellena de óxido de calcio y se secó así. El amoníaco secado podía usarse de nuevo para neutralización. Después de terminada la desgasificación, permanecía en el aparato una solución acuosa aproximadamente al 20 % de cloruro de calcio para desechar.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de difenilmetanodiamina y polifenileno-polimetilpoliaminas de alta condensación, que comprende las etapas de
 - a) reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido,
 - 5 b) neutralización de la parte excedente del ácido con amoníaco y/o solución acuosa de amoníaco,
 - c) separación de la mezcla de reacción de la etapa b) en una fase acuosa y una orgánica,
 - d) neutralización de la parte restante del ácido contenida en la fase orgánica con una solución acuosa de hidróxido alcalino,
 - e) separación de la mezcla de reacción de la etapa d) en una fase acuosa y una orgánica,
 - 10 f) tratamiento de la fase acuosa obtenida en la etapa c) o dado el caso de las fases acuosas combinadas de las etapas c) y e) con al menos un óxido o un hidróxido de un metal alcalinotérreo,
 - g) separación del amoníaco obtenido en la etapa f).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa a) se usa como ácido un ácido mineral.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la etapa a) se usa como ácido el ácido clorhídrico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa b) se añade el amoníaco como solución acuosa.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en las etapas b) y d) se añade el agente de neutralización en modo operativo a contracorriente o en paralelo.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la fase acuosa separada en la etapa e) se recicla para neutralización en la etapa d).
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en la etapa f) se usa como óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo óxido de calcio y/o hidróxido de calcio.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la etapa f) se usa como hidróxido de un metal alcalinotérreo hidróxido de calcio.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el amoníaco obtenido en la etapa g) se recicla en la etapa b).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se separan de la fase orgánica después de la etapa e) o g) el agua y la anilina no reaccionada.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la fase orgánica obtenida en la etapa e) se purifica y se procesa hasta difenilmetanodiamina y polifenileno-polimetilpoliaminas de alta condensación.
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la difenilmetanodiamina purificada se hace reaccionar con fosgeno hasta difenilmetanodiisocianato.