

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 041**

51 Int. Cl.:

C08G 12/08 (2006.01)

C07C 209/78 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2008 PCT/EP2008/061349**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2009 WO09037087**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2008 E 08803348 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2203407**

54 Título: **Procedimiento para la producción de di- y poliaminas de la serie de difenilmetano**

30 Prioridad:

19.09.2007 EP 07116764

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

05.04.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US**

72 Inventor/es:

**CARR, ROBERT;
KOOLE, JOHANNES LODEWIJK y
VAN DER BORDEN, WILLEM**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 608 041 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).

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE DI- Y POLIAMINAS DE LA SERIE DE DIFENILMETANO**DESCRIPCIÓN**

5 Los isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI) y las mezclas de los diisocianatos con homólogos de peso molecular superior conocidos como poli-(diisocianato de difenilmetano) (a continuación en el presente documento PMDI) se usan ampliamente como aglutinantes especializados para diversos materiales compuestos, con poliaminas para poliureas y, junto con poliéter y poliéster-polióles, para formar la diversa gama de materiales de poliuretano que incluyen espumas rígidas reticuladas para aislamiento, espumas flexibles para asientos de automóviles y muebles y como elastómeros y recubrimientos. El propio isocianato puede usarse como aglutinante para una gama de otros materiales, tales como piezas de madera en diversas formas y cauchos granulados en la fabricación de diversos productos de materiales compuestos. PMDI se produce de manera convencional mediante la fosgenación de la correspondiente mezcla de poliaminas conocidas como poli-(diaminodifenilmetano) (a continuación en el presente documento DADPM) formadas a partir de la condensación de anilina y formaldehído.

10
15 Los métodos que se han descrito para la producción de DADPM son numerosos y variados. La condensación de anilina y formaldehído (como la disolución acuosa denominada formalina, como formaldehído gaseoso o como paraformaldehído sólido) puede tener lugar en condiciones neutras, básicas o ácidas, aunque la conversión completa hasta obtener la mezcla de productos de aminas primarias poliméricas requerida requiere invariablemente el uso de especies ácidas (aunque, en las condiciones de reacción, puede considerarse que están presentes en sus formas de sal). La formalina puede usarse tal como se recibe o puede concentrarse adicionalmente mediante fraccionamiento, o bien mediante destilación fraccionada (por ejemplo documentos EP 934922 y EP 1063221) o bien por medio de un procedimiento basado en membrana (por ejemplo documentos US 4067805 y EP 652201). La fracción más diluida producida en estos procedimientos puede usarse como tal o puede eliminarse.

20
25 La condensación de anilina con formaldehído en condiciones neutras o básicas produce el denominado condensado neutro, que contiene N,N'-metilendianilina (aminal) y posiblemente otros anilinoacetales. Entonces el condensado neutro se transforma posteriormente en aminas secundarias y la mezcla de aminas primarias final, usando especies ácidas. Se han descrito muchas realizaciones de tales procedimientos que incluyen la separación opcional de agua del condensado neutro y opcionalmente el secado adicional del condensado antes de la adición de ácido (por ejemplo en el documento US 2006/287555, en el que puede evitarse procesar un sistema de reacción multifásico creado tras la adición del ácido logrando una mezcla de reacción de composición definida tras la eliminación de agua del aminal). Se han descrito catalizadores ácidos sólidos heterogéneos (por ejemplo en los documentos US 3362979, US 4039580 y US 4039581), al igual que una gama de ácidos homogéneos y, predominantemente, ácidos minerales acuosos especialmente ácido clorhídrico acuoso. También se ha descrito el sólido de clorhidrato de anilina (véanse, por ejemplo, los documentos US 4297294 y EP 3303) y el cloruro de hidrógeno gaseoso (documento US 3676497).

30
35 Alternativamente, la condensación de anilina y formaldehído directamente en condiciones ácidas produce predominantemente aminas secundarias que se transforman posteriormente en las aminas primarias deseadas mediante el catalizador ya en su sitio. Se ha descrito una gama de ácidos homogéneos y, predominantemente, ácidos minerales acuosos, tales como ácido sulfúrico, pero predominantemente se emplea ácido clorhídrico acuoso para la producción a escala comercial de DADPM. Opcionalmente puede añadirse ácido adicional durante el procedimiento. Existe una extensa técnica anterior sobre maneras y medios de llevar a cabo la reacción, por ejemplo para manipular la composición de la mezcla de poliaminas final o para mejorar la rentabilidad del procedimiento o para superar problemas de procesamiento.

40
45 Existe extensa técnica anterior para separar la mezcla de reacción ácida de fases orgánica y acuosa mediante la adición de amina adicional o mediante el uso de agua suficiente en el procedimiento o mediante la eliminación de parte del agua o mediante la adición de diversas sales inorgánicas o mediante la adición de disolventes orgánicos inmiscibles con agua [hidrófobos] o combinaciones de estas etapas de procesamiento (por ejemplo los documentos EP 31423, GB 1450632, GB 1567638, US 3996283, US 4094907, US 4130588, US 5196591, US 5359141, US 5679841, US 5684180, US 2006/287555). Los beneficios de tales variaciones de procedimiento surgen debido a que al menos una parte del catalizador ácido puede devolverse al inicio de la reacción, disminuyendo por tanto el uso del catalizador. Por tanto, la composición de la fase orgánica separada también puede manipularse de manera beneficiosa. Sin embargo, tales variaciones de procedimiento añaden una complejidad adicional significativa al procedimiento. Para el retorno del catalizador ácido, se requieren equipos de procesamiento adicionales, que deben ser resistentes a la corrosión, y el retorno del catalizador va inevitablemente acompañado por algo de recirculación de componentes de amina que debe compensarse. En los casos en los que se emplean productos químicos inmiscibles con agua adicionales, tales como disolventes de hidrocarburos clorados, también se generan corrientes de procedimiento adicional, lo que inevitablemente conduce a una complejidad y coste de procedimiento adicionales. Por tanto, tales métodos se usan pocas veces en la práctica para la producción comercial a gran escala de poliaminas poliaromáticas, tales como DADPM.

60
65 Alternativamente, el catalizador ácido puede neutralizarse parcialmente durante el procedimiento con el fin de lograr una mejora reivindicada en el color de los poliisocianatos derivados de la fosgenación de las poliaminas producidas

por el método dado a conocer (documento US 6031136). Al final de la reacción, se añade base adicional para completar la neutralización, después de lo cual las fases orgánica y acuosa se separan debido a diferencias de densidad y pueden someterse a tratamiento final.

5 A pesar de los métodos extensos y variados descritos en la técnica anterior y resumidos anteriormente, la producción comercial a gran escala de DADPM se realiza predominantemente según los principios generales descritos a continuación. Por tanto, de manera convencional, al final de la reacción de anilina/formaldehído, el catalizador ácido se neutraliza completamente. Se han descrito muchos agentes de neutralización posibles pero normalmente se usa hidróxido de sodio. Por tanto, la mezcla resultante consiste predominantemente en anilina sin reaccionar, la mezcla compleja que es el producto de poliamina, agua y cloruro de sodio. Las fases orgánica y acuosa (salmuera) se separan debido a las diferencias en sus densidades. Las ventajas económicas que pueden surgir del uso de niveles más bajos de ácido no pueden obtenerse debido a que el agua con sal que resulta de la neutralización posterior tiene una densidad demasiado cercana a la de la mezcla orgánica como para permitir una separación rápida de fases. Por tanto, la capacidad de lograr una separación rápida de fases es un requisito absoluto para el funcionamiento del procedimiento de DADPM convencional en una planta industrial compleja, grande.

La primera fase orgánica separada se lava posteriormente mediante la adición con mezclado de una corriente acuosa caliente, preferiblemente agua. La separación posterior de las fases produce una corriente de salmuera débil y una segunda fase orgánica, esencialmente libre de cloruro de sodio, a partir de la cual se eliminan posteriormente anilina sin reaccionar y agua mediante destilación fraccionada (véase el documento GB 1517585). Este procedimiento de tratamiento final produce la mezcla de poliaminas requerida en un estado adecuado para su uso posterior. La primera fase de salmuera separada contendrá anilina y todavía contendrá, en la práctica, parte del DADPM. Por tanto, la adición con mezclado de anilina adicional a esta fase de salmuera se lleva a cabo frecuentemente a escala industrial. La separación posterior de las fases produce una corriente de salmuera que contiene anilina pero esencialmente libre de DADPM y una segunda fase orgánica que consiste predominantemente en anilina junto con la DADPM retirada de la primera fase de salmuera. En la técnica anterior se dan a conocer muchos ejemplos de variaciones en el procedimiento convencional, que comprende reacciones catalizadas por ácido seguidas por neutralización con base y separación rápida de las fases basándose en sus densidades relativas [véanse por ejemplo los documentos US 2006/094897, US 2003/045745, US 6031136 y referencias en los mismos].

La adición de disolventes orgánicos tales como hidrocarburos o halohidrocarburos (tales como tolueno, xilenos, monoclorobenceno, etc.) en las etapas de tratamiento final del procedimiento se ha usado para mejorar la separación de las fases orgánica y acuosa (véase, por ejemplo, el documento DE 1569440) o para mejorar la calidad o la composición de la fase orgánica separada mediante la separación de una fase alquitranada (documento GB 1192121). Asimismo, la fase de salmuera acuosa separada puede extraerse posteriormente con disolventes orgánicos tales como benceno o tolueno [documentos JP 04-154744, JP 2004-026753] pero la presencia de tales productos químicos adicionales da como resultado la generación de corrientes de procedimiento adicionales, requiere separación y recuperación del disolvente e inevitablemente conduce a complejidad y coste de procedimiento adicionales. Por tanto, tales métodos se usan pocas veces en la práctica para la producción comercial a gran escala de poliaminas poliaromáticas tales como DADPM.

De manera convencional, al final de la reacción de anilina/formaldehído, el catalizador ácido se neutraliza completamente sin la adición de sustancias adicionales [tal como se menciona en el documento US 2006/287555] es decir la separación posterior de las fases se produce únicamente basándose en diferencias de densidad.

También existen procedimientos similares para condensar aminas aromáticas distintas de anilina con formaldehído. También pueden condensarse mezclas de aminas aromáticas, que incluyen anilina, con formaldehído. Esto también requiere la reacción con especies ácidas y, cuando se usan ácidos minerales (normalmente ácido clorhídrico acuoso) y neutralización posterior con base (normalmente disolución acuosa de hidróxido de sodio), entonces tales circunstancias siguen claramente las técnicas y las limitaciones del procedimiento de DADPM convencional.

Por tanto, la siguiente descripción de un procedimiento convencional basado en la condensación de anilina con formaldehído (como formalina) con ácido clorhídrico acuoso como catalizador e hidróxido de sodio acuoso como agente de neutralización se proporciona para su claridad pero debe entenderse que no limita el alcance de la invención. La figura 1 también se proporciona para ayudar a la descripción, pero no es limitativa en modo alguno. También debe entenderse que pueden encontrarse variaciones de la siguiente descripción y de los términos descriptivos en la práctica, pero los expertos en la técnica pueden reconocer las etapas y operaciones de principio.

Se mezcla anilina con ácido clorhídrico acuoso. Posteriormente, se añade formalina en condiciones controladas de temperatura y mezclado para producir la mezcla requerida de aminas secundarias que contienen diversas aminobencil-anilinas, mientras se limita la formación de impurezas bien conocidas tales como especies N-metiladas, N-formilaminas, ácido fórmico y formiatos y diversos tipos de las denominadas "quinazolininas" a niveles aceptablemente bajos. Entonces se calienta la mezcla de reacción compleja para facilitar la transposición [denominada "isomerización"] de las aminas secundarias para dar las aminas primarias requeridas. Las condiciones de procedimiento y las configuraciones de equipos para llevar a cabo este procedimiento bien conocido son muchas y

variadas e incluyen procedimientos discontinuos, semidiscontinuos, semicontinuos y continuos, con variaciones de temperaturas, presiones y gradientes de temperatura/presión/tiempo. Todas estas variaciones de procedimiento, junto con variaciones de la fórmula de anilina-formaldehído-HCl y variaciones en los métodos de su combinación (por ejemplo, adiciones de reactivos graduales o por etapas) conducen a muchas mezclas posibles de homólogos de aminas primarias e isómeros, todos bien conocidos por los expertos en la técnica, y se simplifican como "reactores" de la figura 1.

Cuando la concentración de las especies de tipo amino-bencil-anilina es suficientemente baja, tal como se determina mediante análisis en línea o fuera de línea o experiencia de funcionamiento, se considera que la reacción es completa y se neutraliza la mezcla ácida.

Según la técnica anterior, la neutralización se realiza de manera convencional a temperaturas, por ejemplo, de desde 90 hasta 100°C (H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974)). Los hidróxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos son ejemplos de bases adecuadas. Se usa preferiblemente NaOH acuoso y, opcionalmente, con la base inorgánica en exceso para garantizar que ninguna corriente ácida pasa a partes de la planta de producción no diseñadas para resistir los efectos corrosivos de tal material. También se conoce la neutralización parcial, por etapas (documento US 6673970).

Después de la neutralización, se separan la fase orgánica (predominantemente anilina y DADPM) y la fase acuosa (predominantemente disolución acuosa de cloruro de sodio, denominada salmuera) debido a diferencias de densidad en el separador-neutralizador, la fase de salmuera en la parte inferior debido a su mayor densidad. En la producción a gran escala, las fases separadas se someten normalmente a etapas de lavado individuales ya que esto es habitualmente preferible para intentar una separación suficiente en una etapa única y garantiza que tanto la corriente orgánica como la corriente de salmuera acuosa que avanzan en el procedimiento contienen cantidades mínimas de la otra fase.

Por tanto, se lava la fase orgánica en el lavador de DADPM mediante la adición de una determinada cantidad y calidad de agua para eliminar las especies de sal residuales, tales como cloruro de sodio e hidróxido de sodio. Se requiere una temperatura superior a aproximadamente 70°C para superar el problema de la formación del complejo de $[4,4'\text{-MDA}]_3\text{NaCl}$ bien conocido (documento GB 1517585). Las fases orgánica y acuosa se separan en el separador de tratamiento final de DADPM debido a diferencias de densidad, la fase orgánica en la parte inferior debido a su mayor densidad. La corriente de salmuera débil de baja densidad producida contendrá, evidentemente, algún nivel de compuestos orgánicos dependiendo de sus solubilidades y por tanto se trata dentro del procedimiento, normalmente mediante la adición de alguna otra corriente adecuada. Entonces se separa la corriente orgánica mediante fraccionamiento, normalmente mediante destilación en una columna de separación de DADPM, para producir el producto de DADPM purificado listo para usar como tal o para su conversión a la mezcla de poliisocianato correspondiente mediante fosgenación u otros medios. La corriente separada predominantemente de anilina y agua puede tratarse adicionalmente y puede recircularse la anilina al inicio del procedimiento. Las consecuencias de alimentar anilina y agua enviadas a la planta de fosgenación son obvias y bien conocidas (véase, por ejemplo, Ulrich en "Chemistry and Technology of Isocyanates", John Wiley & Sons, Nueva York, 1996).

Asimismo, se lava la fase de salmuera bruta del separador-neutralizador en el lavador de salmuera mediante la adición de un disolvente orgánico con el fin de eliminar especies orgánicas residuales. Puede usarse cualquier disolvente adecuado, por ejemplo tolueno, monoclórobenceno u otro hidrocarburo adecuado. Sin embargo, el uso de anilina como disolvente de lavado elimina la necesidad del uso de un producto químico adicional en el procedimiento de producción. Se requiere una temperatura superior a aproximadamente 70°C para superar el problema de formación del complejo de $[4,4'\text{-MDA}]_3\text{NaCl}$ bien conocido. Aquí puede añadirse opcionalmente, la corriente acuosa del separador de tratamiento final de DADPM, que contiene predominantemente agua, anilina y una cantidad relativamente pequeña de cloruro de sodio. Las fases orgánica y acuosa se separan en el separador de tratamiento final de salmuera debido a diferencias de densidad, la fase de salmuera en la parte inferior debido a su mayor densidad. La salmuera lavada contendrá el disolvente de lavado en su propio nivel de solubilidad y, por tanto, debe tratarse adicionalmente, normalmente mediante destilación fraccionada, para eliminar el disolvente y, cuando es anilina, en una unidad de destilación fraccionada conocida como el equipo de separación de salmuera-amina. La destilación fraccionada puede realizarse opcionalmente con inyección de corriente asociada (separación de corriente). Parte del agua también se elimina simultáneamente de la salmuera. La corriente de disolvente destilada puede tratarse adicionalmente en otra parte del procedimiento y, si el disolvente es anilina, puede recircularse al inicio del procedimiento. La salmuera puede tratarse adicionalmente, por ejemplo mediante tratamiento biológico, para reducir los niveles de contaminantes orgánicos a niveles muy bajos para su descarga posterior, por ejemplo, al mar. La anilina usada para el lavado sale del separador de tratamiento final de salmuera conteniendo cantidades menores de DADPM y saturada con agua, lo que hace por tanto que sea particularmente adecuada como absorbente o parte del absorbente para el HCl gaseoso si va a usarse en el procedimiento tal como se muestra a modo de ejemplo en el documento WO 2007/065767.

El metanol, normalmente presente en la formalina original, sigue generalmente a la fase acuosa en las diversas separaciones. Una manera de tratar esta impureza es en el equipo de separación de salmuera-amina, donde se vaporiza y por tanto forma parte de la corriente predominantemente de anilina-agua. Otras impurezas orgánicas

volátiles, por ejemplo ciclohexanol, ciclohexilamina, dicitlohexilamina también se concentran en esta corriente. El fraccionamiento de esta corriente, opcionalmente mediante destilación fraccionada, por ejemplo en una denominada "columna de metanol", produce una corriente de anilina-agua que puede recircularse al procedimiento y una corriente de residuo de metanol y otras impurezas de las que puede eliminarse, opcionalmente mediante incineración. Esta corriente también puede contener una cantidad significativa de agua que por tanto es una vía alternativa para la salida de agua del procedimiento de DADPM en comparación con la corriente de salmuera final.

Una opción adicional es fraccionar adicionalmente la corriente de metanol-agua, opcionalmente mediante un procedimiento basado en membrana, tal como pervaporación, para dar una corriente rica en agua y una corriente rica en metanol que contiene la mayoría de las otras impurezas orgánicas. Por tanto, se reduce significativamente el contenido orgánico de la corriente rica en agua y puede pasarse directamente al efluente final o tratarse adicionalmente mientras que se reduce significativamente el agua de la corriente rica en metanol y por tanto puede incinerarse de forma más barata.

Por tanto las dos corrientes principales que salen de la planta son la corriente de producto de DADPM y la corriente de salmuera limpia. Las diversas corrientes que contienen anilina y agua más otros componentes, tales como DADPM, cloruro de sodio, hidróxido de sodio y diversas impurezas pueden tratarse individualmente o combinadas de varias maneras conocidas por los expertos en la técnica para permitir que se recircule la anilina al inicio del procedimiento mediante medios rentables. La anilina recirculada puede contener opcionalmente agua y DADPM e impurezas a niveles suficientemente bajos como para no tener un impacto perjudicial sobre el procedimiento de producción principal. También puede generarse una corriente de purga de impurezas (tales como, por ejemplo, metanol, ciclohexanol, ciclohexilamina, etc.).

Las configuraciones de equipos y procedimiento para todos esos denominados procedimientos de tratamiento final son muchas y variadas y los expertos en la técnica las conocen bien. Por ejemplo, cada una de las operaciones de mezclado y operaciones de separación asociadas pueden realizarse en recipientes separados o pueden realizarse en una única unidad. Las densidades de las diversas corrientes pueden monitorizarse mediante medidores de densidad en línea de diversos diseños o pueden calcularse basadas en la composición prevista y la temperatura medida de la corriente.

En la descripción anterior puede observarse que para las etapas de tratamiento final de producción comercial de DADPM resultan cruciales las diversas separaciones de fases orgánica/acuosa y que de manera convencional se basan en diferencias de densidad.

Las densidades de las fases orgánica y de salmuera dependen de las razones de anilina, formaldehído, HCl y NaOH usados, la cantidad de agua presente (dependiente de las concentraciones de todos los reactivos acuosos y el agua producida por la condensación de anilina y formaldehído) y las temperaturas de funcionamiento. En las fases de lavado, factores adicionales que influyen en las densidades de las fases orgánica y acuosa son las cantidades relativas de las corrientes de lavado. Debe entenderse que la presencia de impurezas de cualquiera de los reactivos, mezclas de reacción u otras corrientes de procedimiento, por ejemplo metanol, ciclohexanol, ciclohexano, pueden influir en las separaciones por densidad, pero tales variaciones no se describen explícitamente aquí.

Pueden encontrarse problemas de funcionamiento en las diversas etapas de separación de fases del procedimiento cuando las densidades de las fases orgánica y acuosa llegan a ser similares, de manera que las fases no se separarán o no se separarán en una escala de tiempo que sea viable comercialmente. En particular, disminuir la cantidad de catalizador ácido con la consiguiente disminución de NaOH para su neutralización, mientras se proporciona tiempo de residencia adicional controlable térmicamente para mantener la misma o sustancialmente la misma composición de mezcla de producto de poliamina puede ser económicamente beneficioso, pero la salmuera resultante tendrá una densidad más baja que la de un procedimiento con mayor contenido en ácido. Por tanto, habrá una limitación en la disminución del nivel de catalizador que puede lograrse cuando surgen problemas en las separaciones orgánicas/acuosas.

Debe entenderse que estas dificultades en la separación pueden producirse en cualquiera de los separadores, o bien individualmente o bien simultáneamente en más de un separador y serán específicas de la combinación exacta de factores (razones de anilina/formaldehído/ácido, concentración de formalina, concentración de ácido, temperaturas de corriente, volumen y composición de diversas corrientes en el procedimiento y, por tanto, diseño global del procedimiento total, etc.) y, por tanto, que el objeto de la presente invención es proporcionar medios para superar los problemas de diferencia de densidad insuficiente para separar las fases orgánica y acuosa en la producción a escala industrial de DADPM. La manipulación de la diferencia de densidad entre las fases orgánica y acuosa no puede superarse con cambios significativos en las temperaturas de las fases sin acarrear costes adicionales significativos en cuanto al uso de energía y otros problemas, tales como el aumento de la solubilidad mutua de las fases entre sí a temperaturas más altas y el problema de formación de sólidos de $[4,4'\text{-MDA}]_3\text{.NaCl}$ a temperaturas más bajas.

El documento US 2007/0179317 enseña que la separación de la mezcla de reacción neutralizada puede respaldarse por la adición de anilina y/o agua. Sin embargo, existen determinadas limitaciones graves inherentes a tal enfoque:

5 Cuando disminuye la cantidad de catalizador ácido usado en el procedimiento, disminuyendo por tanto la cantidad de NaOH de neutralización y, por tanto, disminuyendo la densidad de la fase de salmuera, la adición de anilina adicional disminuirá de hecho la densidad de la fase orgánica y, por tanto, puede mantener la diferencia de densidad requerida para la separación de las fases. Sin embargo, la anilina adicional aumentará la cantidad de anilina que debe eliminarse del producto de DADPM, aumentando por tanto los costes de capital y funcionamiento de la planta de producción. Cuando disminuye la cantidad de catalizador ácido usado en el procedimiento y, por tanto disminuye la cantidad de NaOH de neutralización y, por tanto, disminuye la densidad de la fase de salmuera, la adición de agua adicional suficiente disminuirá aún más la densidad de la salmuera, alcanzando finalmente el punto en el que las diferencias de densidad son tales que la salmuera tiene una densidad más baja que la fase orgánica (denominado "inversión de fases" o "volteo" de las fases). Por tanto, pueden separarse las fases, pero la fase de salmuera está ahora tan diluida que la separación posterior de anilina en la etapa de lavado que todavía se requiere (para eliminar DADPM) es problemática y, además, todavía hay un volumen total mayor de efluente que debe tratarse.

15 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento económicamente beneficioso para superar los problemas de diferencia de densidad insuficiente para separar las fases orgánica y acuosa en la producción a escala industrial de DADPM, especialmente cuando se realizan procedimientos de DADPM con bajo contenido en ácido. Aquí, bajo contenido en ácido indica una razón molar de HCl con respecto a formaldehído [expresada como equivalentes de CH₂O] de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 0,2 y se aplica para la fabricación de DADPM usando razones molares de anilina con respecto a formaldehído en el intervalo de desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 3,5.

25 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que el objeto de la presente invención puede proporcionarse por medio de la modificación de la densidad de la fase acuosa sin recurrir al uso o la formación de ningún producto químico o mezcla de productos químicos adicional más allá de los que están presentes como productos del procedimiento de DADPM convencional ni mediante ningún medio que confiera problemas adicionales al procedimiento de producción global como es el caso de la técnica anterior descrita anteriormente.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas que comprende las etapas de

(a) hacer reaccionar amina aromática y formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas;

35 (b) neutralizar la mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas;

(c) separar la mezcla de reacción neutralizada en una fase orgánica que contiene di- y poliaminas y una fase acuosa;

40 (d) tratar adicionalmente la fase orgánica extraída por separación en la etapa (c) para producir di- y poliaminas purificadas mediante (d1) lavar la fase orgánica extraída por separación en la etapa (c) con agua u otro disolvente seguido por (d2) separar la mezcla lavada en una fase orgánica y una fase acuosa y (d3) realizar un fraccionamiento adicional de la fase orgánica para producir di- y poliaminas purificadas por un lado y amina aromática/agua por el otro lado; caracterizado porque la separación de fases en la etapa (c) se facilita usando cualquiera de los siguientes métodos o bien por si mismos o bien en combinación con uno o más de otros métodos de los siguientes métodos:

45 (A) eliminación de parte del agua mediante evaporación de la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) antes de la etapa de separación (c) o eliminación de parte del agua mediante evaporación o destilación fraccionada de la fase acuosa durante la separación en la etapa (c); (B) adición de una sal inorgánica a la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) antes de la etapa de separación (c) o adición de una sal inorgánica a la fase acuosa durante la separación en la etapa (c);

50 en el que el catalizador ácido es cloruro de hidrógeno y la razón molar de cloruro de hidrógeno con respecto a formaldehído [expresada como equivalentes de CH₂O] es de desde 0,1 hasta 0,2 y la razón molar de anilina con respecto a formaldehído está en el intervalo de desde 2,0 hasta 3,5, y

55 en el que la amina aromática es anilina y la poliamina aromática es di- y poli(diaminodifenilmetano).

Según la presente invención la densidad de la fase acuosa se modifica usando cualquiera de los siguientes métodos, o bien por si mismos o bien en combinación con uno o más de los otros métodos:

60 (a) La densidad de la fase acuosa puede aumentarse mediante la eliminación de parte del agua de la mezcla de reacción neutralizada tal como se muestra a modo de ejemplo adicionalmente en los métodos 1 y 2 a continuación;

65 (b) Además de (a), la densidad de la fase acuosa puede aumentarse mediante la adición de una cantidad adecuada de cloruro de sodio sólido o una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio tal como se muestra a modo de ejemplo adicionalmente en el método 3 a continuación;

(c) Además de (a), la densidad de la fase acuosa puede aumentarse mediante el retorno de una corriente de salmuera de densidad mayor generada a partir de una corriente de salmuera más débil del propio procedimiento tal como se muestra a modo de ejemplo adicional en los métodos 4, 5 y 6 a continuación.

- 5 **Breve descripción de las figuras**
- La figura 1 es una representación esquemática de un procedimiento convencional para producir DADPM.
- 10 La figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase de salmuera usando el método 1.
- La figura 3 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase de salmuera usando el método 2.
- 15 La figura 4 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase de salmuera usando los métodos o bien 3 o bien 4.
- La figura 5 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase de salmuera usando el método 5.
- 20 La figura 6 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase de salmuera usando el método 6.
- La figura 7 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase de salmuera usando una combinación de evaporación y recirculación de salmuera.
- 25 La figura 8 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase de salmuera usando una combinación de evaporación y recirculación de salmuera incluyendo un método basado en membrana de concentración de salmuera.
- 30 Las diversas realizaciones de la presente invención se describen a continuación y con referencia a las figuras esquemáticas proporcionadas. También son posibles métodos de modificación de la densidad de la fase orgánica (tal como se describe en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente del titular de la patente con la misma fecha) y pueden usarse en combinación con los métodos de modificación de la densidad de la fase acuosa actualmente reivindicados. Debe entenderse que las figuras constituyen parte de la presente invención pero no se pretende que sean limitativas en modo alguno en cuanto, por ejemplo, a la ingeniería de procedimiento y el diseño de procedimiento. Se hace referencia a las diferentes realizaciones y métodos adicionales como métodos numerados (método 1, método 2, etc.) pero debe entenderse que esto es únicamente con fines de comodidad y que la presente invención abarca todas las realizaciones descritas para modificar la densidad de la fase acuosa y sus combinaciones y variaciones entre sí y con otras realizaciones o métodos.
- 35 Método 1: La densidad de la fase acuosa puede aumentarse mediante la eliminación de parte del agua junto con parte de anilina de la mezcla de reacción neutralizada mediante fraccionamiento, preferiblemente mediante evaporación del neutralizador (figura 2) garantizando por tanto el funcionamiento apropiado del separador-neutralizador. El calor de la energía de neutralización puede proporcionar la totalidad o parte de la necesidad energética para este procedimiento. Puede añadirse calor adicional mediante cualquier medio adecuado. Los expertos en la técnica pueden determinar las condiciones exactas para el funcionamiento del neutralizador pero pueden ser a aproximadamente 100°C y presión atmosférica o puede ser a temperaturas y presiones más altas.
- 40 Método 2: Eliminación mediante fraccionamiento, opcionalmente mediante destilación fraccionada (por ejemplo mediante evaporación en el denominado evaporador de salmuera), de parte del agua de la salmuera bruta, aumentando por tanto su densidad, después de la separación de la mezcla de reacción orgánica neutralizada bruta en el separador-neutralizador antes del lavado garantizando por tanto el funcionamiento apropiado del separador de tratamiento final de salmuera (figura 3).
- 45 Método 3: La densidad de la salmuera en el procedimiento puede aumentarse mediante la adición de una cantidad adecuada de cloruro de sodio sólido o una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio, opcionalmente a una temperatura controlada y con mezclado, en un punto adecuado en el procedimiento por ejemplo antes del separador-neutralizador por ejemplo mediante la adición al neutralizador (figura 4) garantizando por tanto el funcionamiento apropiado del separador-neutralizador. Opcionalmente, la adición puede realizarse en otro punto adecuado tal como el lavador de salmuera para garantizar el funcionamiento apropiado del separador de tratamiento final de salmuera.
- 50 Método 4: Retorno de parte de la salmuera al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de las fases acuosas posteriores que contienen predominantemente cloruro de sodio y agua, preferiblemente antes de
- 55
- 60
- 65

la separación de la mezcla de reacción orgánica neutralizada bruta y la salmuera bruta, por ejemplo mediante la adición al neutralizador (figura 4), garantizando por tanto el funcionamiento apropiado del separador-neutralizador. Opcionalmente, la adición puede realizarse en otro punto adecuado tal como el lavador de salmuera para garantizar el funcionamiento apropiado del separador de tratamiento final de salmuera. La salmuera que se devuelve es más densa que la salmuera que se forma a partir de la neutralización de la mezcla de reacción debido a la eliminación de agua mediante la vía del equipo de separación de salmuera-amina - columna de metanol, que opcionalmente puede potenciarse adicionalmente con equipos adicionales con el fin de aumentar la cantidad de que se elimina.

Método 5: Retorno de parte de la salmuera al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de las fases acuosas posteriores que contienen predominantemente cloruro de sodio y agua, preferiblemente antes de la separación de la mezcla de reacción orgánica neutralizada bruta y la salmuera bruta, por ejemplo mediante la adición al neutralizador, garantizando por tanto el funcionamiento apropiado del separador-neutralizador en el que se ha aumentado la concentración de cloruro de sodio mediante fraccionamiento de una corriente de salmuera más diluida, opcionalmente mediante un procedimiento de fraccionamiento basado en membrana, opcionalmente mediante ósmosis inversa o electrodiálisis o similares (figura 5). Opcionalmente, la adición puede realizarse en otro punto adecuado tal como el lavador de salmuera para garantizar el funcionamiento apropiado del separador de tratamiento final de salmuera. La salmuera concentrada puede concentrarse opcionalmente aún más mediante una o más etapas de concentración adicionales, opcionalmente usando procedimientos basados en membrana (método 6) (figura 6).

Las combinaciones de estos métodos incluyen:

Ejemplo de combinación 1 [método 7]: Retorno de parte de la salmuera al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de las fases acuosas posteriores que contienen predominantemente cloruro de sodio y agua, preferiblemente antes de la separación de la mezcla de reacción orgánica neutralizada bruta y la salmuera bruta, por ejemplo mediante la adición al neutralizador en el que se ha aumentado la concentración de cloruro de sodio mediante fraccionamiento de una corriente de salmuera más diluida, opcionalmente mediante destilación fraccionada (por ejemplo mediante evaporación) (figura 7).

Ejemplo de combinación 2 [método 8]: Retorno de parte de la salmuera al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de las fases acuosas posteriores que contienen predominantemente cloruro de sodio y agua, preferiblemente antes de la separación de la mezcla de reacción orgánica neutralizada bruta y la salmuera bruta, por ejemplo mediante la adición al neutralizador garantizando por tanto el funcionamiento apropiado del separador-neutralizador en el que la salmuera se trata en primer lugar mediante fraccionamiento, opcionalmente mediante destilación fraccionada tal como evaporación o un procedimiento basado en membrana para eliminar toda o esencialmente toda la anilina, opcionalmente junto con eliminación de parte del agua, y después se trata adicionalmente la salmuera mediante fraccionamiento, opcionalmente mediante destilación fraccionada o un procedimiento basado en membrana, opcionalmente mediante ósmosis inversa o electrodiálisis o similares para generar una corriente de salmuera más concentrada (figura 8).

Debe entenderse que otras variaciones de las realizaciones y combinaciones de dos o más de estas realizaciones o sus variaciones para modificar la densidad de la fase acuosa deben considerarse dentro del alcance de la presente invención, tanto si se describen explícitamente como si no. Los ejemplos de tales variaciones incluyen, pero no se limitan a, retorno de diversas corrientes a partes del procedimiento distintas de las mencionadas específicamente, por ejemplo, a líneas que conectan recipientes en lugar de los propios recipientes y uso de dispositivos de mezclado adicionales, tales como mezcladores dinámicos o estáticos, cuando los expertos en la técnica lo consideran ventajoso. También puede entenderse que existen variaciones en las realizaciones del procedimiento de la presente invención y en su funcionamiento en el arranque o la parada de la planta de DADPM o cuando la planta se mantiene en un denominado "modo inactivo" durante interrupciones de producción a corto plazo.

Se producen diferencias adicionales a las especificaciones de la descripción facilitada anteriormente, pero que constituyen realizaciones adicionales de la presente invención, cuando el procedimiento de producción de DADPM incluye el uso de cloruro de hidrógeno gaseoso a partir de cualquier fuente en vez de, o en combinación con, el uso de ácido clorhídrico acuoso y cuando se usan diferentes concentraciones y calidades de anilina y formalina.

A continuación se describen descripciones más detalladas de las realizaciones principales de la presente invención y los otros métodos y con referencia a las figuras esquemáticas proporcionadas.

Método 1: Disminuir la cantidad de catalizador ácido con la consiguiente disminución de NaOH para su neutralización puede ser económicamente beneficioso, pero la salmuera resultante tendrá una densidad más baja que la de un procedimiento con mayor contenido en ácido. Por tanto, habrá una limitación en la disminución del nivel de catalizador que puede lograrse cuando surgen problemas en las separaciones orgánicas/acuosas. Esta limitación puede superarse, facilitando por tanto un incremento de los beneficios económicos, eliminando parte del agua, preferentemente como vapor, del neutralizador (figura 2). Esto puede llevarse a cabo por medio de ventilar simplemente vapor del neutralizador a través de una línea a otra parte adecuada del procedimiento o puede añadirse calor adicional a la mezcla neutralizada, por medio de circulación de la mezcla o parte de la mezcla a

través de un evaporador. Normalmente también se elimina parte de la anilina con el agua, proporcionando por tanto un medio para aumentar la densidad de la fase orgánica si se requiere, por ejemplo, cuando se hace funcionar con fórmulas de alto contenido en anilina / formaldehído. La corriente de agua/anilina puede combinarse con otras corrientes similares de otro lugar de la planta.

5 Método 2: Disminuir la cantidad de catalizador ácido con la consiguiente disminución de NaOH para su neutralización puede ser económicamente beneficioso, pero la salmuera resultante tendrá una densidad más baja que la de un procedimiento con mayor contenido en ácido. Por tanto, habrá una limitación en la disminución del nivel de catalizador que puede lograrse antes de que surjan problemas en las separaciones orgánicas/acuosas. Esta limitación puede superarse, facilitando por tanto un incremento de los beneficios económicos, eliminando parte del agua, preferentemente como vapor mediante fraccionamiento de la corriente de salmuera bruta que sale del separador-neutralizador, opcionalmente mediante destilación fraccionada, preferiblemente mediante evaporación (figura 3). Normalmente también se elimina parte de la anilina con el agua. La corriente de agua/anilina puede combinarse con otras corrientes similares de otro lugar de la planta.

15 Método 3: Disminuir la cantidad de catalizador ácido con la consiguiente disminución de NaOH para su neutralización puede ser económicamente beneficioso, pero la salmuera resultante tendrá una densidad más baja que la de un procedimiento con mayor contenido en ácido. Por tanto, habrá una limitación en la disminución del nivel de catalizador que puede lograrse antes de que surjan problemas en las separaciones orgánicas/acuosas. Esta limitación puede superarse, facilitando por tanto un incremento de los beneficios económicos, aumentando la densidad de la fase de salmuera, por ejemplo en el separador-neutralizador o en el separador de tratamiento final de salmuera mediante la adición de cloruro de sodio sólido o una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio en un punto adecuado en el procedimiento, por ejemplo mediante la adición al neutralizador (figura 4).

25 Método 4: Disminuir la cantidad de catalizador ácido con la consiguiente disminución de NaOH para su neutralización puede ser económicamente beneficioso, pero la salmuera resultante tendrá una densidad más baja que la de un procedimiento con mayor contenido en ácido. Por tanto, habrá una limitación en la disminución del nivel de catalizador que puede lograrse antes de que surjan problemas en las separaciones orgánicas/acuosas. Esta limitación puede superarse, facilitando por tanto un incremento de los beneficios económicos, mediante el retorno de parte de la salmuera al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de las fases acuosas posteriores que contienen predominantemente cloruro de sodio y agua, preferiblemente antes de la separación de la mezcla de reacción orgánica neutralizada bruta y la salmuera bruta por ejemplo mediante la adición al neutralizador (figura 4). La salmuera que se devuelve es más densa que la salmuera que se forma a partir de la neutralización de la mezcla de reacción debido a la eliminación de agua mediante la vía del equipo de separación de salmuera-amina - columna de metanol.

35 Método 5: Disminuir la cantidad de catalizador ácido con la consiguiente disminución de NaOH para su neutralización puede ser económicamente beneficioso, pero la salmuera resultante tendrá una densidad más baja que la de un procedimiento con mayor contenido en ácido. Por tanto, habrá una limitación en la disminución del nivel de catalizador que puede lograrse antes de que surjan problemas en las separaciones orgánicas/acuosas. Esta limitación puede superarse, facilitando por tanto un incremento de los beneficios económicos, aumentando la densidad de la fase de salmuera, por ejemplo en el separador-neutralizador o en el separador de tratamiento final de salmuera, recirculando una corriente de salmuera que se ha producido mediante fraccionamiento de la disolución acuosa por medio de fraccionamiento basado en membrana usando membranas semipermeables (figura 5). El fraccionamiento puede tener lugar en una o más ubicaciones del sistema de tratamiento final y puede ser técnica o separación líquido-líquido basada en membrana, por ejemplo Memstill® o similares. La corriente de salmuera concentrada es preferiblemente la corriente de retenido. La corriente de salmuera de baja densidad puede enviarse para su eliminación por ejemplo mediante tratamiento biológico antes de la eliminación final o puede tratarse aún más, opcionalmente mediante un procedimiento basado en membrana, tal como ósmosis inversa o electrodiálisis, u otras técnicas basadas en membrana avanzadas, por ejemplo Memstill®, para producir una corriente de agua limpia o esencialmente limpia, adecuada para su eliminación al entorno natural y una corriente más concentrada para su incineración o secuestro en una instalación de eliminación de pozo profundo o similar.

50 Método 6: La corriente de salmuera concentrada que se recircula como se describió anteriormente puede generarse a partir de una corriente de salmuera más diluida mediante más de una etapa (figura 6).

55 Métodos 7 y 8: La densidad de la fase de salmuera puede ajustarse, por ejemplo en el separador-neutralizador o en el separador de tratamiento final de salmuera, mediante la adición de una salmuera más concentrada mediante una combinación de otros métodos (figuras 7 y 8).

60 Las etapas del procedimiento descrito para producir DADPM pueden ir seguidas por las siguientes etapas con el fin de preparar PMDI:

65 (I) disolver el DADPM sometido a tratamiento final en disolvente, normalmente clorobenceno, y hacer reaccionar con fosgeno, también opcionalmente en presencia de disolvente, para producir PMDI;

(II) someter a tratamiento final y separar mediante métodos conocidos el producto de PMDI en la gama de isómeros de diisocianato y mezclas de PMDI.

5 La reacción de fosgenación puede llevarse a cabo por cualquiera de las muchas y conocidas variaciones descritas en la técnica anterior.

10 Por ejemplo, el DADPM puede disolverse en clorobenceno hasta un nivel normalmente del 10 al 60% en peso, preferiblemente del 20 al 40% en peso, introduciéndose entonces la disolución resultante en recipientes de reacción, normalmente por medio de dispositivos de mezclado especiales por medio de los cuales la combinación de amina se mezcla a rigurosa e íntimamente con fosgeno, también opcionalmente en disolución, preferiblemente en el mismo disolvente que el DADPM.

15 Normalmente la temperatura de reacción en esta etapa está en el intervalo de 50 a 150°C, preferiblemente de 75 a 95°C. El producto de esta etapa de reacción inicial puede someterse inmediatamente a tratamiento final o puede haber una reacción adicional, opcionalmente en recipientes de reacción adicionales, que incluye opcionalmente adición de fosgeno, para la digestión adicional de productos intermedios de reacción y/o subproductos. A partir de la técnica anterior se conocen muchas variaciones en el régimen de presión y temperatura y pueden emplearse muchas variaciones en los equipos de procedimiento.

20 Al finalizar la reacción de fosgenación, el producto de MDI bruto puede separarse del fosgeno en exceso, producto de HCl, y disolvente de reacción mediante cualquier medio conocido por los expertos en la técnica, normalmente mediante destilación, y someterse a tratamiento final adicional, tal como craqueo térmico bien establecido de compuestos de impureza conocido como "decoloración". La mezcla de isómeros de diisocianato y homólogos de PMDI puede usarse como tal o refinarse adicionalmente para dar diversos productos de MDI polimérico o de diisocianato, normalmente mediante destilación fraccionada o cristalización fraccionada. Todas estas etapas de procedimiento pueden llevarse a cabo en modos discontinuo, continuo o semicontinuo.

Ejemplos

30 Ejemplo de referencia - procedimiento convencional

35 En un reactor discontinuo con agitación, se añadieron 132 g de ácido clorhídrico acuoso al 30,7% a 609 g de anilina con una pureza del 99,9% y se controló la temperatura a 50°C. Entonces se añadieron 204 g de formalina al 47% en el transcurso de 30 minutos controlando la temperatura en el intervalo de 50-65°C. [Fórmula de An/F/HCl de 2,05/1/0,35 molar]. Se isomerizó la mezcla durante 170 minutos, tiempo durante el cual se aumentó la temperatura hasta 137°C. Esto se siguió por neutralización con 92 g de NaOH al 50,4% (= exceso del 5%) a una temperatura de 95°C, se separó la mezcla en una fase orgánica y acuosa (siendo la fase orgánica la fase superior). Se lavó la fase orgánica separada (695 g) con 104 g de agua a 95°C después de lo cual se separó fácilmente la mezcla en fases orgánica y acuosa (siendo la fase orgánica la fase inferior). Se sometió adicionalmente la fase orgánica (716 g) a tratamiento final mediante destilación para eliminar la anilina.

40 Se añadió la fase acuosa separada (83 g) a la fase acuosa (344 g) del separador-neutralizador y se lavó con anilina (142 g). Se separó fácilmente la mezcla en fases orgánica y acuosa (siendo la fase orgánica la fase superior). Entonces pudieron tratarse adicionalmente las fases orgánica y de salmuera separadas siguiendo los principios descritos en el texto.

Ejemplo comparativo 1 - Procedimiento con bajo contenido en ácido

50 En un reactor discontinuo con agitación, se añadieron 67 g de ácido clorhídrico acuoso al 30,7% a 609 g de anilina con una pureza del 99,9% y se controló la temperatura a 50°C. Entonces se añadieron 204 g de formalina al 47% en el transcurso de 30 minutos controlando la temperatura en el intervalo 50-65°C. [Fórmula de An/F/HCl de 2,05/1/0,18 molar]. Se isomerizó la mezcla durante 170 minutos, tiempo durante el cual se aumentó la temperatura hasta 170°C. Esto se siguió por neutralización con 47 g de NaOH al 50,4% (=exceso del 5%) a una temperatura de 95°C, creando una mezcla en la que las fases no se separaron fácilmente.

55 Ejemplo 1 - Procedimiento con bajo contenido en ácido más una realización de la presente invención

60 Se trató la mezcla que no se separaba neutralizada del ejemplo comparativo 1 mediante la adición de 136 g de disolución de NaCl al 20%, lo cual dio como resultado la separación de las fases orgánica y acuosa (siendo la fase orgánica la fase superior). Aquí se preparó directamente la salmuera disolviendo NaCl sólido en agua, pero otras realizaciones de la presente invención incluyen la preparación de una salmuera de este tipo recirculando y concentrando salmuera previamente separada.

65 Entonces pudieron tratarse adicionalmente las fases orgánica y de salmuera separadas siguiendo los principios descritos en el texto.

El análisis del material orgánico mostró que el DADPM polimérico producido contenía el 54,5% en peso de diaminas, el 24,5% en peso de triaminas, el 11,4% en peso de tetraminas y el 9,6% en peso de oligómeros superiores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas que comprende las etapas de
- 5 (a) hacer reaccionar amina aromática y formaldehído en presencia de un catalizador ácido para producir una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas;
- (b) neutralizar la mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas;
- 10 (c) separar la mezcla de reacción neutralizada en una fase orgánica que contiene di- y poliaminas y una fase acuosa;
- (d) tratar adicionalmente la fase orgánica extraída por separación en la etapa (c) para producir di- y poliaminas purificadas mediante (d1) lavar la fase orgánica extraída por separación en la etapa (c) con agua u otro disolvente seguido por (d2) separar la mezcla lavada en una fase orgánica y una fase acuosa y (d3) realizar un fraccionamiento adicional de la fase orgánica para producir di- y poliaminas purificadas por un
- 15 lado y amina aromática/agua por el otro lado;
- caracterizado porque la separación de fases en la etapa (c) se facilita usando cualquiera de los siguientes métodos o bien por si mismos o bien en combinación con uno o más de otros métodos de los siguientes métodos:
- 20 (A) eliminación de parte del agua mediante evaporación de la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) antes de la etapa de separación (c); (B) adición de una sal inorgánica a la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) antes de la etapa de separación (c);
- 25 en el que el catalizador ácido es cloruro de hidrógeno y la razón molar de cloruro de hidrógeno con respecto a formaldehído [expresada como equivalentes de CH₂O] es de desde 0,1 hasta 0,2 y la razón molar de anilina con respecto a formaldehído está en el intervalo de desde 2,0 hasta 3,5, y
- 30 en el que la amina aromática es anilina y la poliamina aromática es di- y poli(diaminodifenilmetano).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fase acuosa que se extrae por separación en la etapa (c) se trata adicionalmente mediante (e1) lavar con amina aromática u otro disolvente seguido por (e2) separar la mezcla lavada en una fase acuosa y una fase orgánica y (e3) tratar adicionalmente la fase acuosa para eliminar la amina aromática dejando de este modo una corriente de efluente.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la separación de fases en la etapa (c) se facilita adicionalmente mediante un método (C): retorno de parte de la fase acuosa obtenida en la etapa (e2) o (e3) a la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) o a la mezcla lavada en la etapa (e1).
- 40 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende los métodos (A) y (B).
- 45 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que etapa (b) implica la adición de un exceso de base para neutralizar el catalizador ácido restante.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador ácido se neutraliza en la etapa (b) añadiendo hidróxido de sodio.
- 50 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la sal inorgánica del método (B) es cloruro de sodio.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las poliaminas aromáticas en una etapa posterior se fosgenan para obtener los poliisocianatos aromáticos correspondientes.
- 55 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa el método (B), siendo la sal inorgánica del método (B) cloruro de sodio, añadiéndose dicho cloruro de sodio como cloruro de sodio sólido.
- 60 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa el método (B), siendo la sal inorgánica del método (B) cloruro de sodio, añadiéndose dicho cloruro de sodio como una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio.

Figura 1

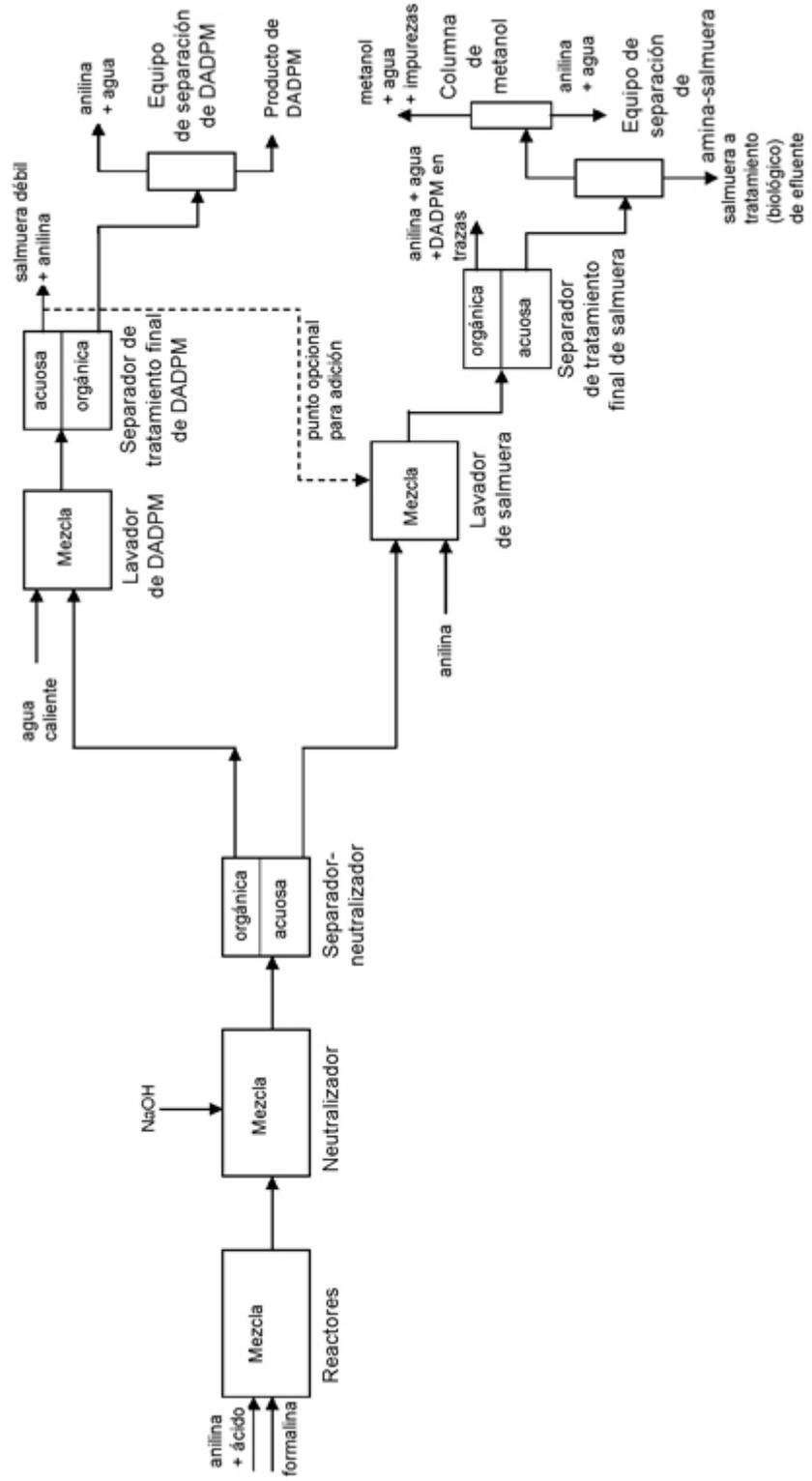


Figura 2

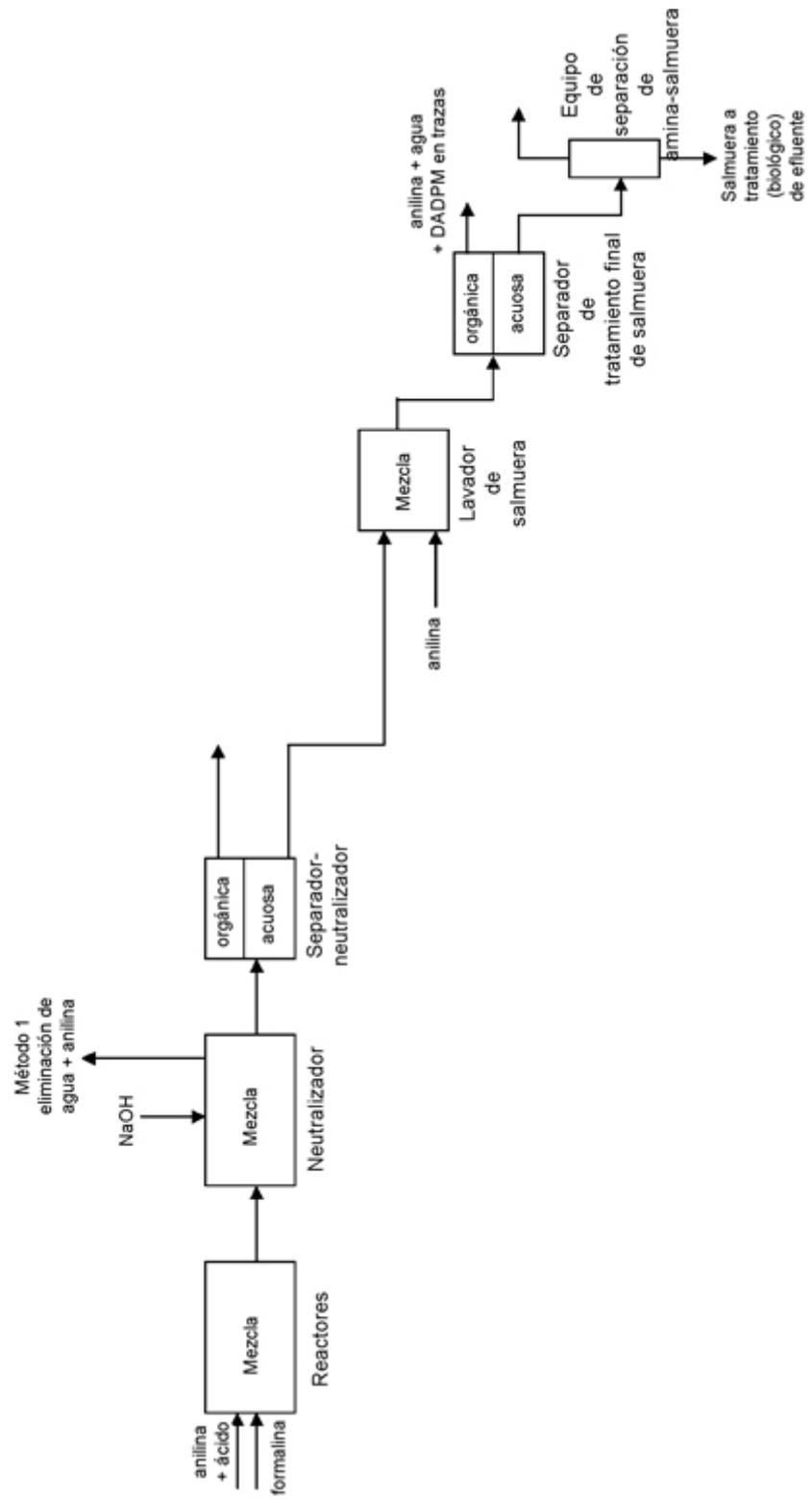


Figura 3

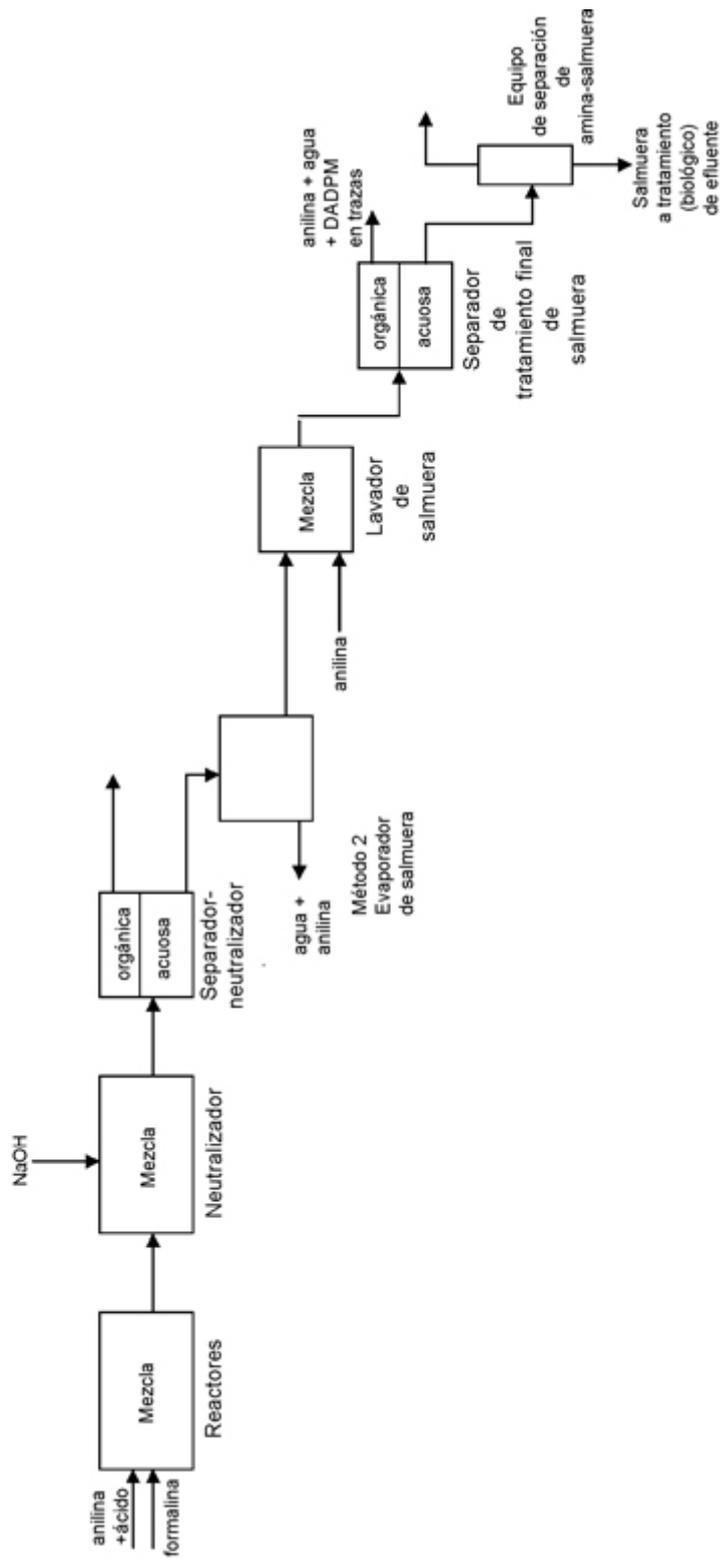


Figura 4

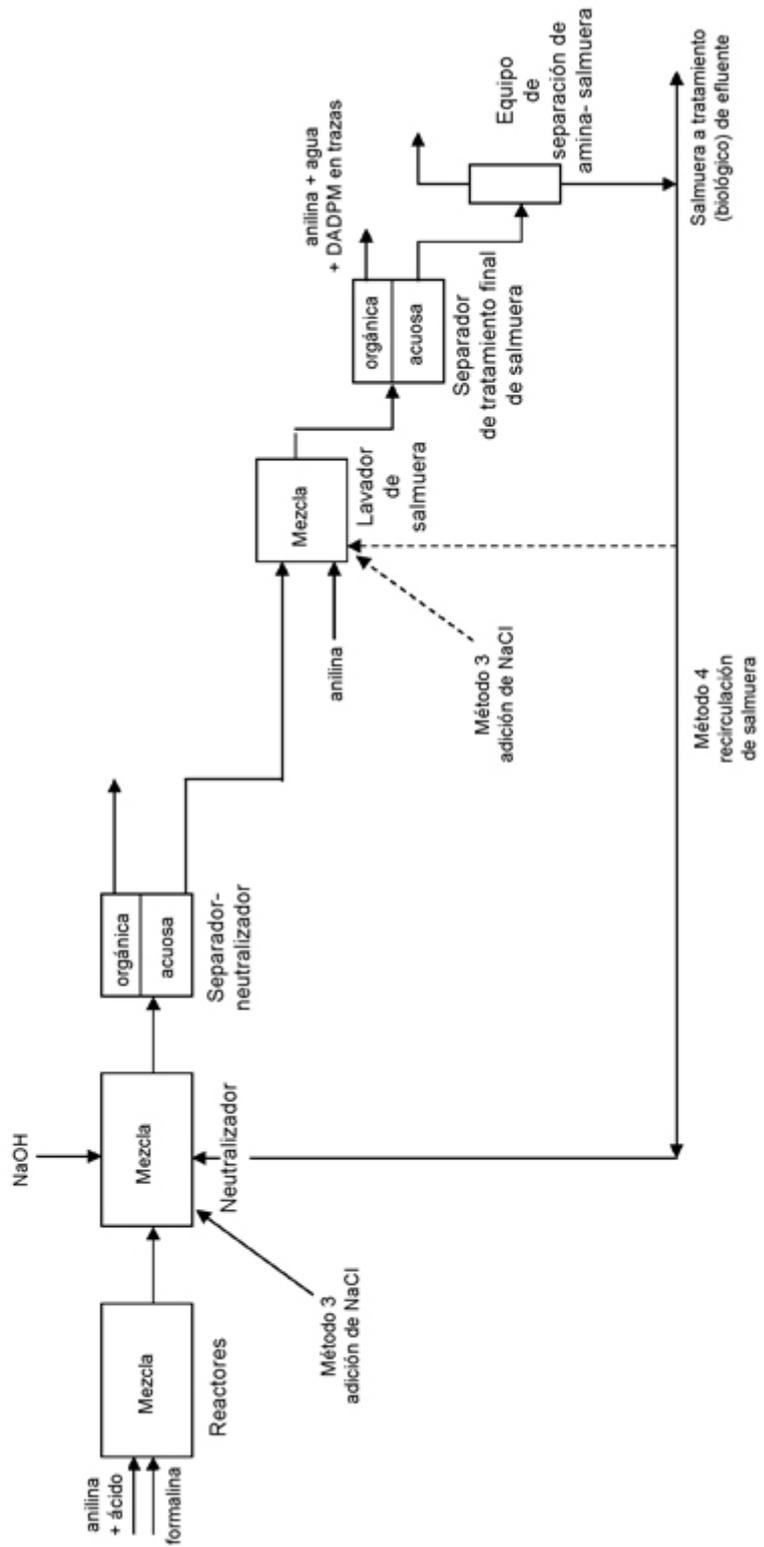


Figura 5

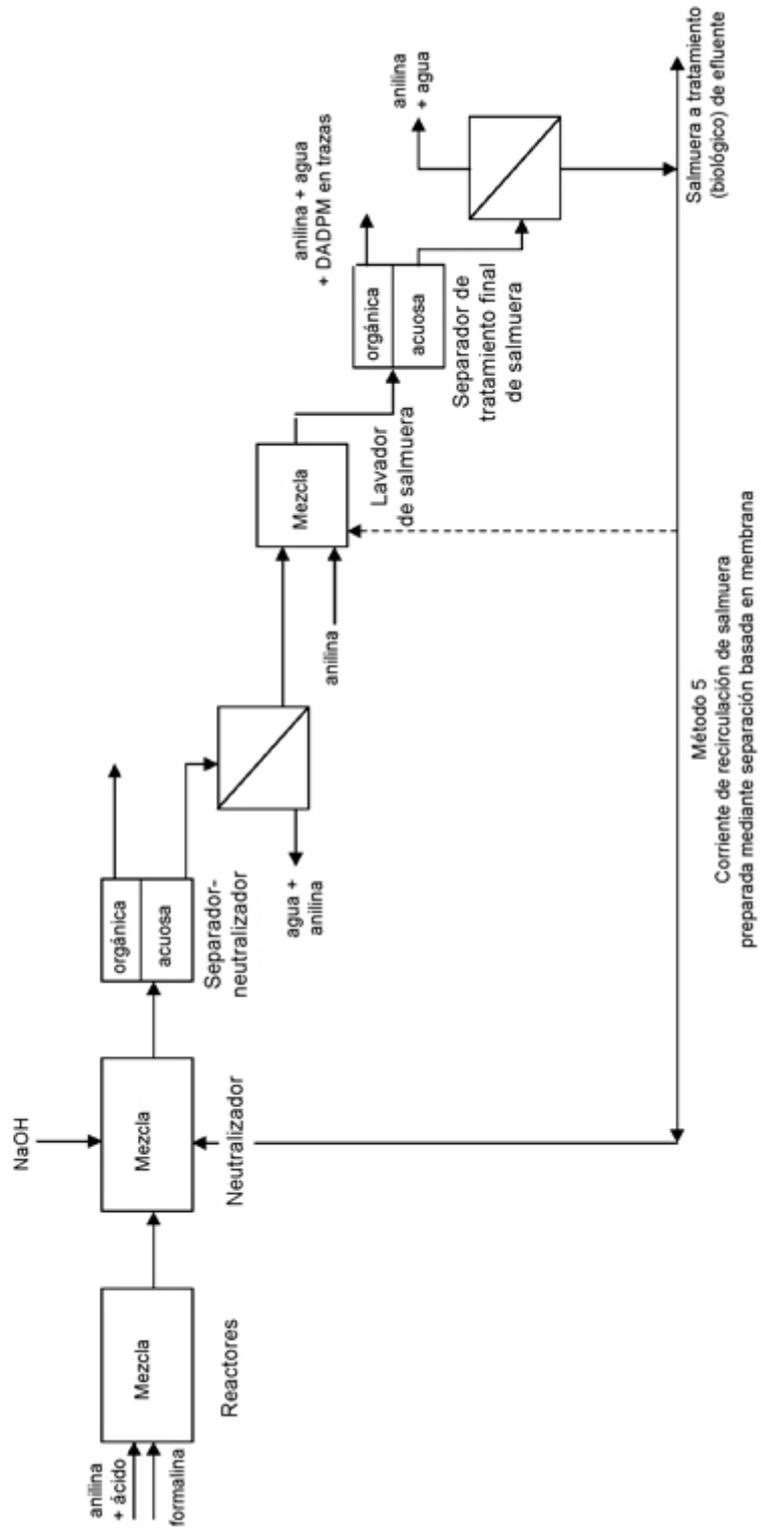


Figura 6

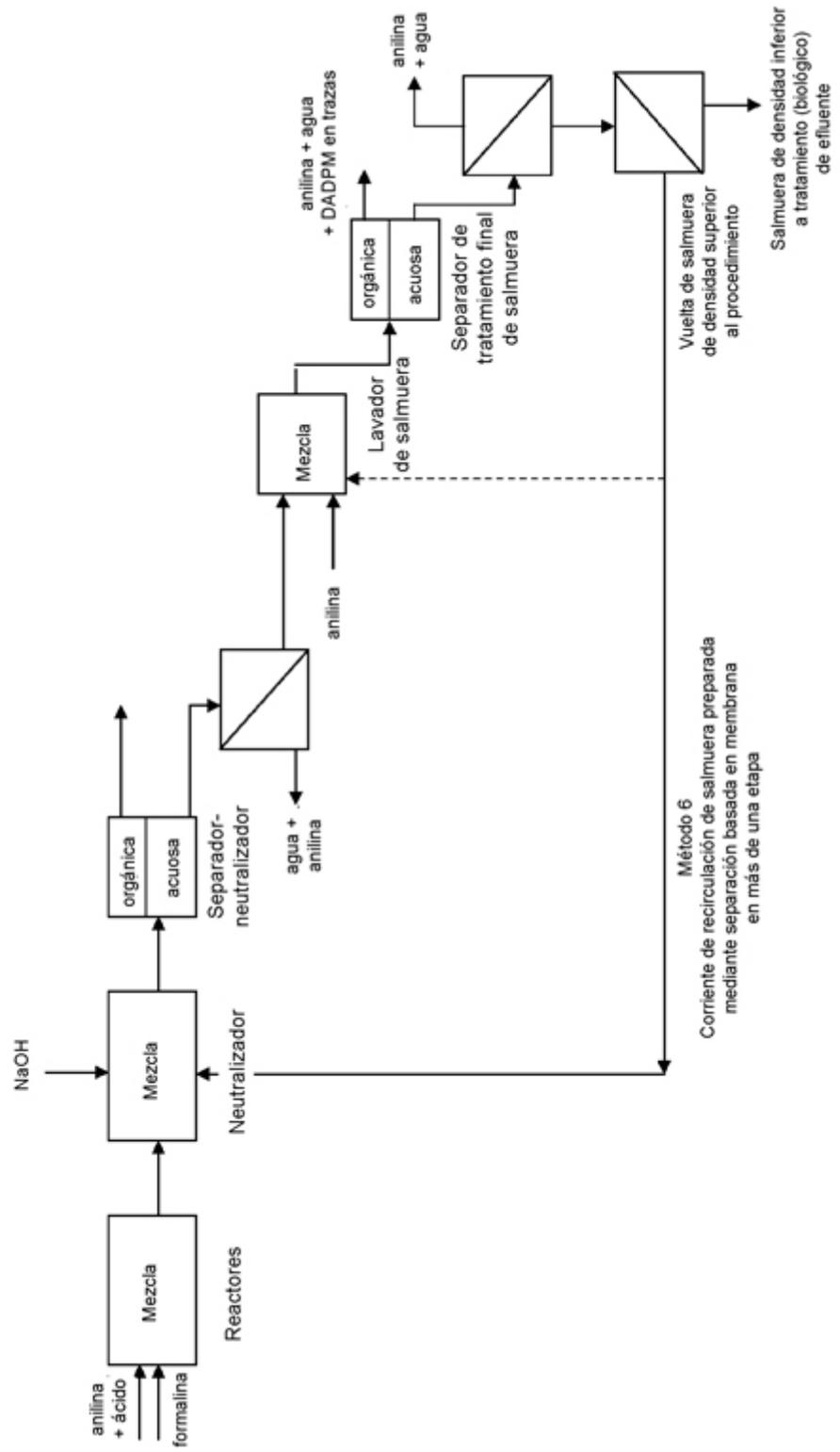


Figura 7

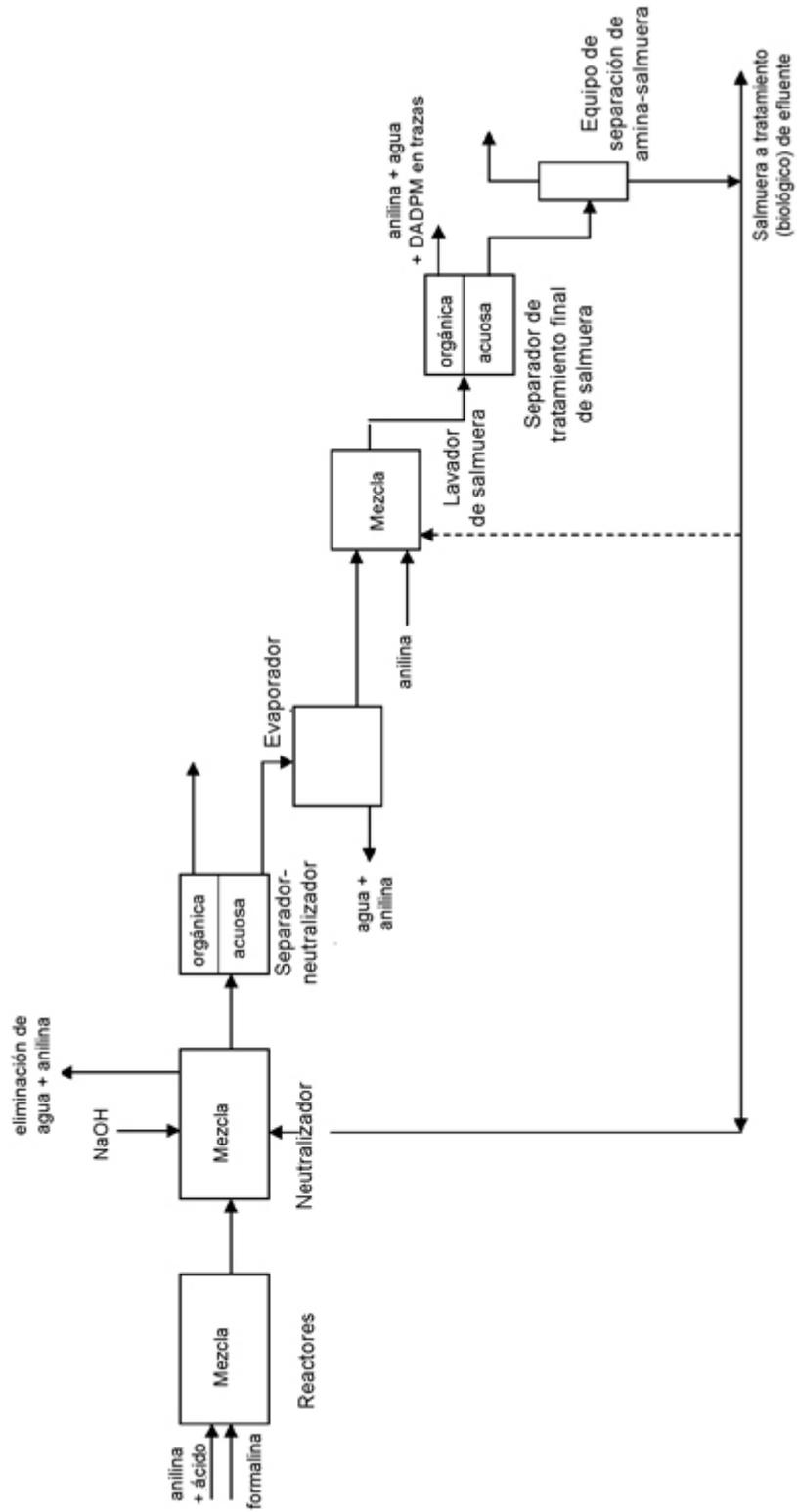


Figura 8

