

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 214**

51 Int. Cl.:

C08G 12/08 (2006.01)

C07C 263/10 (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/EP2008/061350**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2009 WO09037088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2008 E 08803349 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2203408**

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

30 Prioridad:

19.09.2007 EP 07116768

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2017

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 2 621 214 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 metilen-difenileno (MDI) y las mezclas de los diisocianatos con homólogos de mayor peso molecular conocidos como poli(diisocianato de metilen-difenileno) (a continuación en el presente documento PMDI) se usan ampliamente como aglutinantes de especialidad para diversos materiales compuestos, con poliaminas para poliureas y, junto con polioles de poliéter y poliéster, para formar la diversa gama de materiales de poliuretano incluyendo espumas rígidas reticuladas para aislamiento, espumas flexibles para mobiliario y asientos de automóviles 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 compuestos. El PMDI se produce convencionalmente mediante la fosgenación de la mezcla correspondiente de poliaminas conocida como poli-(diaminodifenilmetano) (a continuación en el presente documento DADPM) formada a partir de la condensación de anilina y formaldehído.

15 Los métodos que se han descrito para la producción de DADPM son numerosos y variados. La condensación de anilina y formaldehído (como disolución acuosa denominada formalina, como formaldehído gaseoso o como paraformaldehído sólido) puede tener lugar en condiciones neutras, básicas o ácidas, aunque la conversión hacia la mezcla de producto de amina primaria polimérica requerida requiere invariablemente el uso de especies ácidas (incluso si, en las condiciones de reacción, puede considerarse que estén 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 los documentos EP 934922 y EP 1063221) o bien por medio de un procedimiento a base de membrana (por ejemplo los documentos US 4067805 y EP 652201). La fracción más diluida producida en estos procedimientos puede usarse como tal o puede desecharse.

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

40 Alternativamente, la condensación de anilina y formaldehído directamente en condiciones ácidas produce principalmente aminas secundarias que se transforman posteriormente en las aminas primarias deseadas mediante el catalizador ya establecido. Se han descrito una gama de ácidos homogéneos y, principalmente, ácidos minerales acuosos tales como ácido sulfúrico pero se emplea el ácido clorhídrico acuoso principalmente para la producción de DADPM a escala comercial. Puede añadirse opcionalmente ácido adicional durante el procedimiento. Existe una extensiva técnica anterior en cuanto a formas y medios de llevar a cabo la reacción por ejemplo para manipular la composición de la mezcla de poliamina final o mejorar la economía del procedimiento o superar los problemas de procesamiento.

50 Existe una técnica anterior extensiva para separar la mezcla de reacción ácida en fases orgánica y acuosa mediante la adición de amina adicional o mediante el uso de agua suficiente en el procedimiento o mediante la retirada de una parte del agua o mediante la adición de diversas sales inorgánicas o mediante la adición de disolventes orgánicos inmiscibles en 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). Surgen beneficios de tales variaciones de procedimiento porque al menos una parte del catalizador ácido puede devolverse al inicio de la reacción, disminuyendo por tanto el uso de catalizador. La composición de la fase orgánica separada puede por tanto manipularse también de maneras beneficiosas. Sin embargo, tales variaciones de procedimiento añaden complejidad adicional significativa al procedimiento. Para la devolución del catalizador ácido, se requiere un equipo de procesamiento adicional, que debe ser resistente a la corrosión y la devolución del catalizador está acompañada inevitablemente de una parte de recirculación de componentes de amina que deben compensarse. En los casos en los que se emplean productos químicos inmiscibles en agua adicionales tales como disolventes de hidrocarburos clorados, se generan también corrientes de procedimiento adicionales, que conducen inevitablemente a coste y complejidad de procedimiento adicionales. Por tanto, tales métodos se usan raramente en la práctica para la producción comercial de poliaminas poliaromáticas tales como DADPM a gran escala.

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 derivada de la fosgenación de las poliaminas producidas

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

5 A pesar de los métodos extensivos y variados descritos en la técnica anterior y resumidos anteriormente, la producción comercial de DADPM a gran escala se lleva a cabo principalmente según los principios generales descritos a continuación. Por tanto, convencionalmente, 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 el hidróxido de sodio. La mezcla resultante consiste por tanto principalmente en anilina sin reaccionar, la
10 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.

La primera fase orgánica separada se lava posteriormente mediante la adición con el 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 que se retiran posteriormente la anilina sin reaccionar y el agua mediante destilación fraccionada (véase el documento GB 1517585). Este procedimiento de tratamiento final produce la mezcla de poliamina requerida en una condición adecuada para uso posterior. La fase de salmuera separada en primer lugar contendrá anilina y contendrá, en la práctica, todavía una 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 principalmente en anilina junto con el DADPM retirado 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 de neutralización con base y fácil separación 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).

Se ha usado la adición de disolventes orgánicos tales como hidrocarburos o halohidrocarburos (tal como tolueno, xilenos, monoclorobenceno, etc.) en las fases de tratamiento final del procedimiento para mejorar la separación de las fases orgánica y acuosa (véase, por ejemplo, el documento DE 1569440) o para mejorar la calidad o composición de la fase orgánica separada mediante la separación de una fase alquitranada (el documento GB 1192121). Asimismo, la fase de salmuera acuosa separada puede extraerse posteriormente con disolventes orgánicos tales como benceno o tolueno (los 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 raramente en la práctica para la producción comercial de poliaminas poliaromáticas tales como DADPM a gran escala.

Convencionalmente, al final de la reacción 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 fases se produce únicamente basándose en diferencias de densidad.

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

Por tanto, se proporciona para mayor claridad 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 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. Debe entenderse también que las variaciones de la siguiente descripción y términos descriptivos pueden encontrarse en la práctica pero serán los expertos en la técnica quienes reconozcan las operaciones y fases de principio.

55 Se mezcla anilina con ácido clorhídrico acuoso. Posteriormente, se añade formalina en condiciones de temperatura y mezclado controladas para producir la mezcla de aminas secundarias requerida que contiene diversas aminobencilanilinas, 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 "quinazolinas" a niveles aceptablemente bajos. Se calienta entonces la mezcla de reacción compleja para facilitar la transposición (denominada "isomerización") de las aminas secundarias en las aminas primarias requeridas. Las condiciones de procedimiento y configuraciones de equipo para llevar a cabo este procedimiento bien conocido son muchas y variadas e incluyen procedimientos discontinuos, semicontinuos y continuos, con variaciones en temperaturas, presiones y gradientes de temperatura/presión/tiempo. Todas estas variaciones de procedimiento, junto con variaciones de la fórmula anilina-formaldehído-HCl y variaciones en los métodos de su combinación (por ejemplo adiciones escalonadas o divididas de reactivos) conducen a muchas mezclas posibles de homólogos e isómeros de amina primaria, todos bien conocidos por los expertos en la técnica, y se simplifican a "Reactores" en la figura 1.

Cuando la concentración de especies de tipo aminobencilanilina es suficientemente baja, tal como se determina mediante análisis en línea o fuera de línea o experiencia operativa, se considera que la reacción está completa y la mezcla ácida se neutraliza.

5 Según la técnica anterior, la neutralización se realiza convencionalmente a temperaturas de, por ejemplo, desde 90 hasta 100°C (H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974)). Los hidróxidos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos son ejemplos de bases adecuadas. Se usa NaOH acuoso de manera preferible y, opcionalmente, con la base inorgánica en exceso para garantizar que no pasan corrientes ácidas a partes de la planta de producción no diseñadas para resistir los efectos corrosivos de un material de este tipo. También se conoce la neutralización
10 parcial, escalonada (el documento US 6673970).

Después de la neutralización, la fase orgánica (principalmente anilina y DADPM) y fase acuosa (principalmente disolución de cloruro de sodio acuosa – la denominada salmuera) se separan debido a las diferencias de densidad en el neutralizador-separador, encontrándose la fase de salmuera en el fondo debido a su mayor densidad. En
15 producción a gran escala, las fases separadas experimentan normalmente fases de lavado individuales puesto que esto es habitualmente preferible para intentar una separación suficiente en una única fase 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.

20 Por tanto, se lava la fase orgánica en el lavador de DADPM mediante la adición de una determinada cantidad y calidad de agua para retirar especies de sales residuales, tales como cloruro de sodio e hidróxido de sodio. Se requiere una temperatura en exceso de aproximadamente 70°C para superar el problema de formación del complejo (4,4'-MDA)₃.NaCl bien conocido (el documento GB 1517585). Las fases orgánica y acuosa se separan en el separador de tratamiento final de DADPM debido a las diferencias de densidad, encontrándose la fase orgánica en
25 el fondo 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, así que se trata dentro del procedimiento, normalmente mediante la adición a alguna otra corriente adecuada. Entonces se separa la corriente orgánica mediante fraccionamiento, normalmente mediante destilación en una columna de agotamiento de DADPM, para producir el producto de DADPM purificado listo para su uso como tal o para la conversión en la mezcla de poliisocianato correspondiente mediante fosgenación u otros medios. La corriente separada de principalmente anilina y agua puede tratarse adicionalmente y recircularse la anilina al inicio del procedimiento. Las consecuencias de alimentar anilina y agua hacia 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).

35 Asimismo, la fase de salmuera en bruto del neutralizador-separador se lava en el lavador de salmuera mediante la adición de un disolvente orgánico con el fin de retirar especies orgánicas residuales. Puede usarse cualquier disolvente adecuado, por ejemplo tolueno, monoclorobenceno u otro hidrocarburo adecuado. Sin embargo, el uso de anilina como disolvente de lavado evita la necesidad de usar un producto químico adicional en el procedimiento de producción. Se requiere una temperatura en exceso de aproximadamente 70°C para superar el problema de
40 formación del complejo (4,4'-MDA)₃.NaCl bien conocido. Opcionalmente, puede añadirse en este caso la corriente acuosa del separador de tratamiento final de DADPM, que contiene principalmente 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 las diferencias de densidad, encontrándose la fase de salmuera en el fondo debido a su mayor densidad. La salmuera lavada contendrá el disolvente de lavado a su propio nivel de solubilidad y, por tanto,
45 debe tratarse adicionalmente, normalmente mediante destilación fraccionada para retirar el disolvente y, cuando este es anilina, en una unidad de destilación fraccionada conocida como columna de agotamiento de amina/salmuera. La destilación fraccionada puede realizarse opcionalmente con inyección de vapor asociada (destilación con arrastre de vapor). También se retira una parte del agua simultáneamente de la salmuera. La corriente de disolvente destilada puede tratarse adicionalmente en otra parte en el procedimiento y, si el disolvente es anilina, puede recircularse al
50 inicio del procedimiento. La salmuera puede tratarse adicionalmente, por ejemplo mediante biotratamiento, 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 abandona el separador de tratamiento final de salmuera conteniendo cantidades menores de DADPM y saturada con agua, haciéndola por tanto particularmente adecuada como absorbente o parte del absorbente para HCl gaseoso si este va a usarse en el procedimiento tal como se ejemplificó en el documento
55 WO 2007/065767.

El metanol, normalmente presente en la formalina original, sigue generalmente a la fase acuosa en las diversas separaciones. Una forma de tratar con esta impureza es en la columna de agotamiento de amina/salmuera, en la que se vaporiza y por tanto forma parte de la corriente de principalmente anilina-agua. También se concentran en
60 esta corriente otras impurezas orgánicas volátiles por ejemplo ciclohexanol, ciclohexilamina, diciclohexilamina. 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 desecho de metanol y otras impurezas que pueden desecharse, opcionalmente mediante incineración. Esta corriente puede contener también una cantidad significativa de agua que es por tanto una vía alternativa para
65 sacar el 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 a base de membrana tal como pervaporación, en una corriente rica en agua y una corriente rica en metanol que contiene la mayor parte de las otras impurezas orgánicas. La corriente rica en agua se reduce por tanto significativamente en contenido orgánico y puede pasarse directamente al efluente final o tratarse adicionalmente mientras la corriente rica en metanol se reduce significativamente en agua y por tanto puede incinerarse de manera más económica.

Por tanto las dos corrientes principales que abandonan la planta son la corriente de producto de DADPM y la corriente de salmuera limpia. Las diversas corrientes que contienen anilina y agua además de otros componentes tales como DADPM, cloruro de sodio, hidróxido de sodio y diversas impurezas pueden tratarse de manera individual o combinadas de diversas formas conocidas por los expertos en la técnica para permitir que la anilina se recircule al inicio del procedimiento mediante medios rentables. La anilina recirculada puede contener opcionalmente agua y DADPM e impurezas a niveles lo suficientemente bajos como para no impactar perjudicialmente en el procedimiento de producción principal. Puede generarse también una corriente de purga de impurezas (tales como, por ejemplo, metanol, ciclohexanol, ciclohexilamina, etc.).

Los procedimientos y configuraciones de equipo para todos estos denominados procedimientos de tratamiento final son muchos y variados y son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, cada una de las operaciones de mezclado y de separación asociadas puede darse en recipientes separados o pueden darse dentro de una única unidad. Las densidades de las diversas corrientes pueden monitorizarse mediante medidores de densidad en línea de diversos diseños o pueden calcularse basándose en la composición anticipada y la temperatura medida de la corriente.

A partir de la descripción anterior puede observarse que para las fases de tratamiento final de la producción comercial de DADPM son cruciales las diversas separaciones de fases orgánica/acuosa y que estas se basan convencionalmente en diferencias de densidad.

Las densidades de las fases orgánica y de salmuera dependen de las razones de anilina, formaldehído, HCl y NaOH usadas, la cantidad de agua presente (dependiente de las concentraciones de todos los reactivos acuosos y el agua producida mediante 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 en 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 en este caso.

Pueden encontrarse problemas operativos en las diversas fases de separación de fases del procedimiento cuando las densidades de las fases orgánica y acuosa se vuelven similares, de modo que las fases no se separarán o no se separarán en un plazo que sea comercialmente viable.

Por ejemplo, cuando se aumenta la razón de anilina con respecto a formaldehído con el fin de producir una mezcla de DADPM polimérica con menos componentes de alto peso molecular y más componentes de diamina como es bien conocido en la técnica, la fase orgánica resultante tendrá menor densidad que cuando se produce DADPM con una razón de anilina con respecto a formaldehído menor de modo que disminuirá la diferencia de densidad en el separador de tratamiento final de DADPM entre la fase orgánica y la salmuera débil. Por tanto, habrá una limitación en la fórmula que puede usarse y por tanto en la composición del DADPM polimérico que puede requerirse que se produzca.

Tal como se describió anteriormente, las condiciones exactas en las que empiezan a surgir problemas durante la fabricación de DADPM a escala industrial dependen de muchos factores pero la tendencia hacia una separación de fases cada vez más difícil se vuelve más y más aparente a medida que la razón molar de anilina con respecto a formaldehído se aumenta por encima de aproximadamente 7 a 1. El DADPM producido a partir de una fórmula de razón anilina/formaldehído alta de este tipo tendría normalmente un contenido de diamina o más del 75% en peso.

Debe entenderse que estas dificultades de separación pueden producirse en cualquiera de los separadores, o bien individualmente o bien simultáneamente en más de un separador y serán específicas para la combinación exacta de factores (razones anilina/formaldehído/ácido, concentración de formalina, concentración de ácido, temperaturas de corrientes, volumen y composición de diversas corrientes dentro del procedimiento y, por tanto, diseño general 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 fases acuosa y orgánica en la producción de DADPM a escala industrial. La manipulación de la diferencia de densidad entre las fases acuosa y orgánica no puede superarse con cambios significativos en las temperaturas de las fases sin atraer costes adicionales significativos en términos de uso de energía y otros problemas tales como el aumento de solubilidad mutua de las fases entre sí a mayores temperaturas y el problema de formación de sólidos de (4,4'-MDA)₃.NaCl a temperaturas menores.

El documento US 2007/0179317 enseña que la separación de la mezcla de reacción neutralizada puede fomentarse mediante la adición de anilina y/o agua. Sin embargo, hay determinadas limitaciones graves inherentes a un enfoque

de este tipo: Cuando aumenta la razón de anilina con respecto a formaldehído de modo que la fase orgánica resultante tendrá menor densidad, de modo que la diferencia de densidad en el separador de tratamiento final de DADPM entre la fase orgánica y la salmuera débil disminuirá, la adición de anilina adicional empeora el problema en el separador de tratamiento final de DADPM y aumentará la carga en el lavador de DADPM y los separadores de tratamiento final de DADPM y aumenta la cantidad de anilina que debe retirarse del producto de DADPM, aumentando por tanto el capital y los costes operativos de la planta de producción.

Quando aumenta la razón de anilina con respecto a formaldehído de modo que la fase orgánica resultante tendrá menor densidad, de modo que la diferencia de densidad en el separador de tratamiento final de DADPM entre la fase orgánica y la salmuera débil disminuirá, la adición de agua adicional no ayuda a la separación de fases pero da como resultado un volumen total mayor de efluente con el que tratar.

Por tanto, es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento económicamente beneficioso para superar los problemas de diferencia de densidad insuficiente para separar las fases acuosa y orgánica en la producción de DADPM a escala industrial, especialmente cuando se trabaja con procedimientos de DADPM de fórmula con anilina/formaldehído superior.

Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que el objeto de la presente invención puede proporcionarse por medio de la modificación de la densidad de la fase orgánica sin recurrir a la utilización o formación de cualquier producto químico adicional o mezclas de productos químicos adicionales más allá de las que están presentes como productos del procedimiento de DADPM convencional, y sin medios que confieran los problemas adicionales al procedimiento de producción global como es el caso en la técnica anterior descrita anteriormente. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas que comprende las etapas de

- (a) hacer reaccionar anilina 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;
- (c) separar la mezcla de reacción neutralizada en una fase orgánica que contiene di y poliaminas y una fase acuosa;
- (d) tratar la fase orgánica separada en la etapa (c) mediante
 - (d1) el lavado con agua u otro disolvente seguido de
 - (d2) la separación de la mezcla lavada en una fase orgánica y una fase acuosa y
 - (d3) el fraccionamiento adicional de la fase orgánica para producir di y poliaminas purificadas por un lado y anilina/agua por otro lado;

caracterizado porque el procedimiento comprende además la adición de di y/o poliamina a la fase orgánica separada en la etapa (c) en el que la razón molar de anilina con respecto a formaldehído es al menos de 7 a 1, y en el que la poliamina aromática es di y poli(diaminodifenilmetano).

Según la presente invención la densidad de la fase orgánica se modifica usando

- (a) la adición de una cantidad adecuada de material de poliamina o una disolución de poliamina concentrada tal como se ejemplifica adicionalmente en el método 3 a continuación;
- (b) además de (a), la retirada de una parte de la anilina de la mezcla de reacción neutralizada tal como se ejemplifica adicionalmente en los métodos 1 y 2 a continuación;
- (c) además de (a), la devolución de una parte del producto de poliamina al procedimiento tal como se ejemplifica adicionalmente en el método 4 a continuación.

Breve descripción de las figuras:

La figura 1 es una representación esquemática de un procedimiento convencional para obtener DADPM.

La figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase orgánica usando el método 1.

La figura 3 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase orgánica usando el método 2.

La figura 4 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase orgánica usando el método 3.

5 Figura 5 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase orgánica usando el método 4.

Figura 6 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase orgánica usando una combinación de métodos.

10 Figura 7 es una representación esquemática de un procedimiento de DADPM con manipulación de la densidad de la fase orgánica usando una combinación de métodos.

15 Las diversas realizaciones se describen a continuación y con referencia a las figuras esquemáticas proporcionadas. También son posibles métodos de modificar la densidad de la fase acuosa (tal como se describe en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente del titular de la patente de la misma fecha) y puede usarse en combinación con los métodos actualmente reivindicados para modificar la densidad de la fase orgánica. Las diferentes realizaciones y métodos adicionales se denominan métodos numerados (método 1, método 2, etc.).

20 Método 1: Puede aumentarse la densidad de la fase orgánica mediante la retirada de una parte de la anilina de la mezcla de reacción neutralizada mediante fraccionamiento, preferiblemente mediante evaporación en el neutralizador (figura 2) garantizando por tanto una operación apropiada del separador de tratamiento final de DADPM. También se retira una parte del agua. El calor de la energía de neutralización puede proporcionar todos los requisitos de energía para este procedimiento o una parte de los mismos. Puede añadirse calor adicional mediante cualquier medio adecuado. Los expertos en la técnica pueden determinar las condiciones exactas para la operación del neutralizador pero pueden ser aproximadamente a 100°C y presión atmosférica o pueden ser a temperaturas y presiones mayores.

30 Método 2: Retirada mediante fraccionamiento, opcionalmente mediante destilación fraccionada (por ejemplo mediante evaporación en un denominado evaporador de anilina), de una parte de la anilina de la fase orgánica en bruto, aumentando por tanto su densidad, después de la separación de la mezcla de reacción orgánica neutralizada en bruto en el neutralizador-separador antes del lavado garantizando por tanto una operación apropiada del separador de tratamiento final de DADPM (Figura 3).

35 Método 3: Puede aumentarse la densidad de la fase orgánica en el procedimiento mediante la adición de una cantidad adecuada de DADPM sólido o una disolución concentrada de DADPM en anilina, opcionalmente a una temperatura controlada y con mezclado, en un punto adecuado en el procedimiento por ejemplo antes del separador de tratamiento final de DADPM por ejemplo mediante la adición al lavador de DADPM (Figura 4) garantizando por tanto una operación apropiada del separador de tratamiento final de DADPM.

40 Método 4: Devolución de una parte del DADPM al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de fase orgánica posteriores que contienen principalmente anilina y DADPM, preferiblemente antes de la separación de la mezcla de reacción orgánica y la salmuera débil por ejemplo mediante la adición al lavador de DADPM (Figura 5) garantizando por tanto una operación apropiada del separador de tratamiento final de DADPM. El DADPM que se devuelve es más denso que la corriente orgánica de la mezcla de reacción neutralizada debido a la retirada de anilina por medio de la columna de agotamiento de DADPM.

La combinación de estos métodos incluye:

50 Ejemplo de combinación A (Método 5): Devolución de una parte del DADPM al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de fase orgánica posteriores que contienen principalmente anilina y DADPM, preferiblemente antes de la separación de la mezcla de reacción orgánica y la salmuera débil por ejemplo mediante la adición al lavador de DADPM (Figura 6) garantizando por tanto una operación apropiada del separador de tratamiento final de DADPM en el que se ha aumentado la concentración de DADPM mediante fraccionamiento de una corriente más diluida de anilina/DADPM, opcionalmente mediante un procedimiento de fraccionamiento a base de membrana.

60 Ejemplo de combinación B (Método 6): Devolución de una parte del DADPM al procedimiento, aumentando por tanto la densidad de las corrientes de fase orgánica posteriores que contienen principalmente anilina y DADPM, preferiblemente antes de la separación de la mezcla de reacción orgánica y la salmuera débil por ejemplo mediante la adición al lavador de DADPM (Figura 7) garantizando por tanto una operación apropiada del separador de tratamiento final de DADPM en el que se ha aumentado la concentración de DADPM mediante fraccionamiento de una corriente más diluida de anilina/DADPM, opcionalmente mediante procedimientos de destilación fraccionada/evaporación.

65 Los ejemplos de tales variaciones incluyen pero no se limitan a la devolución de diversas corrientes a partes del

procedimiento distintas de las mencionadas específicamente, por ejemplo, a canalizaciones que conectan recipientes más que a recipientes en sí y el uso de dispositivos de mezclado adicionales tales como mezcladores dinámicos o estáticos considerados como ventajosos por los expertos en la técnica. Puede entenderse también que las variaciones de las realizaciones del procedimiento de la presente invención y su operación existen en la puesta en marcha o parada de la planta de DADPM o cuando se mantiene la planta en un denominado “modo inactivo” durante interrupciones de producción a corto plazo.

Se producen diferencias adicionales con respecto a los detalles de la descripción proporcionada anteriormente 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. Descripciones más detalladas de las realizaciones principales de la presente invención y los otros métodos se describen a continuación y con referencia a las figuras esquemáticas proporcionadas.

La producción de DADPM usando fórmulas con una alta razón de anilina con respecto a formaldehído con el fin de producir una mezcla polimérica de DADPM con más diamina y menos componentes de alto peso molecular da como resultado la fase orgánica neutralizada que contiene cantidades significativas de anilina sin reaccionar. La diferencia en densidad entre una fase orgánica de este tipo y la salmuera débil producida mediante lavado de la fase orgánica en bruto del neutralizador-separador puede ser lo suficientemente pequeña como para producir problemas de separación en las condiciones de producción normal a escala comercial.

Método 1: Puede superarse esta limitación, facilitando por tanto la producción, mediante la retirada de una parte de la anilina, preferentemente como vapor, del neutralizador (figura 2). Esto puede llevarse a cabo por medio de simplemente purgando el vapor del neutralizador por medio de una canalización 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 calderín. Una parte del agua se retira también normalmente con la anilina. La corriente de agua/anilina puede combinarse con otras corrientes similares en otra parte en la planta.

Método 2: La densidad de la fase orgánica que entra en la sección de lavado de DADPM puede aumentarse mediante la retirada de una parte de la anilina preferiblemente como vapor después de la separación de la mezcla de reacción neutralizada en fases orgánica y acuosa separadas. Esto puede llevarse a cabo mediante evaporación antes de entrar en el lavador de DADPM (Figura 3). Una parte del agua se retira también normalmente con la anilina. La corriente de agua/anilina puede combinarse con otras corrientes similares en otra parte en la planta.

Método 3: La densidad de la fase orgánica que entra en la sección de lavado de DADPM puede aumentarse mediante la adición de una parte del DADPM opcionalmente como una disolución concentrada en anilina opcionalmente después de la separación de la mezcla de reacción neutralizada en fases orgánica y acuosa separadas (Figura 4). El DADPM puede obtenerse del almacén o de otra planta de producción y puede ser de la misma composición, esencialmente la misma composición o una composición diferente de la que se crea en el procedimiento al que se añade.

Método 4: La densidad de la fase orgánica que entra en la sección de lavado de DADPM puede aumentarse mediante la adición de una parte del DADPM opcionalmente después de la separación de la mezcla de reacción neutralizada en fases orgánica y acuosa separadas (Figura 5). El DADPM que se añade se recircula desde dentro del procedimiento y tiene una densidad mayor que la fase orgánica a la que se añade porque se ha retirado la anilina, preferiblemente mediante destilación fraccionada en la columna de agotamiento de DADPM.

Método 5: La densidad de la fase orgánica que entra en la sección de lavado de DADPM puede aumentarse mediante la retirada de una parte de la anilina y mediante la adición de una parte del DADPM recirculado desde dentro del procedimiento opcionalmente después de la separación de la mezcla de reacción neutralizada en fases orgánica y acuosa separadas (Figura 6). Las etapas de retirada de anilina pueden llevarse a cabo opcionalmente por medio de procedimientos basados en el uso de una o más membranas semipermeables de diversas clases (polimérica, cerámica, compuesta, etc.) que pueden retirar también una parte del agua y posiblemente cantidades menores de compuestos de poliamina poliaromática de bajo peso molecular.

Método 6: La densidad de la fase orgánica que entra en la sección de lavado de DADPM puede aumentarse mediante la retirada de una parte de la anilina y mediante la adición de DADPM opcionalmente después de la separación de la mezcla de reacción neutralizada en fases orgánica y acuosa separadas (Figura 7). La anilina puede retirarse por ejemplo como vapor del neutralizador y/o mediante evaporación antes de entrar en el lavador de DADPM. El DADPM que se añade puede recircularse desde dentro del procedimiento y tiene una densidad mayor que la fase orgánica a la que se añade porque se ha retirado la anilina opcionalmente mediante destilación fraccionada en la columna de agotamiento de DADPM.

Las etapas de procedimiento descritas para obtener DADPM pueden ir seguidas de las siguientes etapas con el fin de preparar PMDI:

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

5 (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.

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

10 Por ejemplo, puede disolverse el DADPM en clorobenceno a un nivel normalmente del 10 al 60% en peso, preferiblemente del 20 al 40% en peso, introduciéndose entonces la disolución resultante en los recipientes de reacción normalmente por medio de dispositivos de mezclado especiales por medio de los cuales la combinación de amina se mezcla exhaustiva y estrechamente con fosgeno, también opcionalmente en disolución, preferiblemente en el mismo disolvente que el DADPM. La temperatura de reacción en esta fase está normalmente en el intervalo de 50 a 150°C, preferiblemente de 75 a 95°C. El producto de esta fase de reacción inicial puede someterse a tratamiento final inmediatamente o puede haber una reacción adicional, opcionalmente en recipientes de reacción adicionales, que opcionalmente incluyen la adición de fosgeno, para digestión adicional de los productos intermedios de reacción y/o subproductos. Se conocen de la técnica anterior muchas variaciones de los regímenes de presión y temperatura y pueden emplearse muchas variaciones en el equipo de procedimiento.

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

30 Ejemplos

Ejemplo de referencia - procedimiento convencional

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

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

Ejemplo comparativo 1 - procedimiento con alta cantidad de anilina

50 En un reactor discontinuo agitado, se añadieron 75 g de ácido clorhídrico acuoso al 30,7% a 823 g de anilina del 99,9% de pureza y se controló la temperatura a 50°C. Se añadieron entonces 66 g de formalina al 44% en el transcurso de 30 minutos controlando la temperatura dentro del intervalo de 50 - 65°C. (fórmula An/F/HCl de 8,00/1/0,5 molar). Se isomerizó la mezcla durante 170 minutos durante los cuales se aumentó la temperatura a 137°C. Esto estuvo seguido de neutralización con 47 g de NaOH al 50,4% (= el 5% en exceso) a una temperatura de 95°C, dando como resultado una mezcla que se separó en fases orgánica y acuosa (siendo la fase orgánica la fase superior).

60 Intentar lavar la fase orgánica separada (884 g) con 130 g de agua a 95°C para retirar la sal residual dio como resultado una mezcla que no se separaba en fases fácilmente.

Ejemplo 1 - procedimiento con alta cantidad de anilina más una realización de la presente invención

65 Se trataron 1014 g de la mezcla que no se separaba resultado de la preparación y del lavado de DADPM con agua tal como se describió en el ejemplo comparativo 1 anterior mediante la adición de 48 g de un DADPM polimérico diferente (composición = el 61,4% en peso de diaminas, el 23,8% en peso de triaminas, el 9,1% en peso de tetraminas, el 5,7% en peso de poliaminas). Esto dio como resultado la separación de una fase orgánica y una fase

acuosa que contiene sal (siendo la fase orgánica la fase inferior). Las fases separadas podían entonces tratarse adicionalmente siguiendo los principios descritos en el texto. Se encontró que el DADPM final tenía la siguiente composición: el 82,0% en peso de diaminas, el 13,2% en peso de triaminas, el 3,1% en peso de tetraminas, el 1,7% en peso de poliaminas.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de poliaminas aromáticas que comprende las etapas de
 - 5 (a) hacer reaccionar anilina 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 la fase orgánica separada en la etapa (c) mediante
 - 15 (d1) el lavado con agua u otro disolvente seguido de
 - (d2) la separación de la mezcla lavada en una fase orgánica y una fase acuosa y
 - 20 (d3) el fraccionamiento adicional de la fase orgánica para producir di y poliaminas purificadas por un lado y anilina/agua por otro lado;

caracterizado porque el procedimiento comprende además la adición de di y/o poliamina a la fase orgánica separada en la etapa (c) en el que la razón molar de anilina con respecto a formaldehído es al menos de 7 a 1, y en el que la poliamina aromática es di y poli(diaminodifenilmetano).
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento además la etapa de tratar adicionalmente la fase acuosa separada en la etapa (c) mediante
 - 30 (e1) el lavado con anilina u otro disolvente seguido de
 - (e2) la separación de la mezcla lavada en una fase acuosa y una fase orgánica y
 - (e3) el tratamiento adicional de la fase acuosa para retirar la anilina dejando de ese modo una corriente efluente.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el procedimiento comprende devolver una parte de la fase orgánica obtenida en la etapa (d2) o (d3) a la mezcla que está lavándose en la etapa (d1) para facilitar la separación de fases en la etapa (c).
- 40 4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3 en el que el procedimiento comprende
 - (A) la retirada de una parte de la anilina de la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) antes de la etapa de separación (c) o la retirada de una parte de la anilina de la fase orgánica que está separándose en la etapa (c) antes de la etapa de tratamiento (d) y
 - 45 - (B) dicha adición de di y/o poliamina a la fase orgánica separada en la etapa (c).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa (b) implica añadir un exceso de base para neutralizar el catalizador ácido restante.
- 50 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador ácido es cloruro de hidrógeno.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador ácido se neutraliza en la etapa (b) añadiendo hidróxido de sodio.
- 55 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el procedimiento comprende además cualquiera de los siguientes métodos o bien independientes o bien en combinación con una o más de las otras etapas:
 - 60 (D) la retirada de una parte del agua de la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) o la fase acuosa separada en la etapa (c);
 - (E) la adición de una sal inorgánica a la mezcla de reacción neutralizada obtenida en la etapa (b) o la fase acuosa separada en la etapa (c);
 - 65

y opcionalmente (F) la devolución de una 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); facilitando de este modo adicionalmente dicha separación de fases en la etapa (c) y/o etapa (e2).

- 5
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las poliaminas aromáticas se fosgenan en una etapa posterior para obtener los poliisocianatos aromáticos de preparación correspondientes.

Figura 1: Procedimiento de DADPM convencional

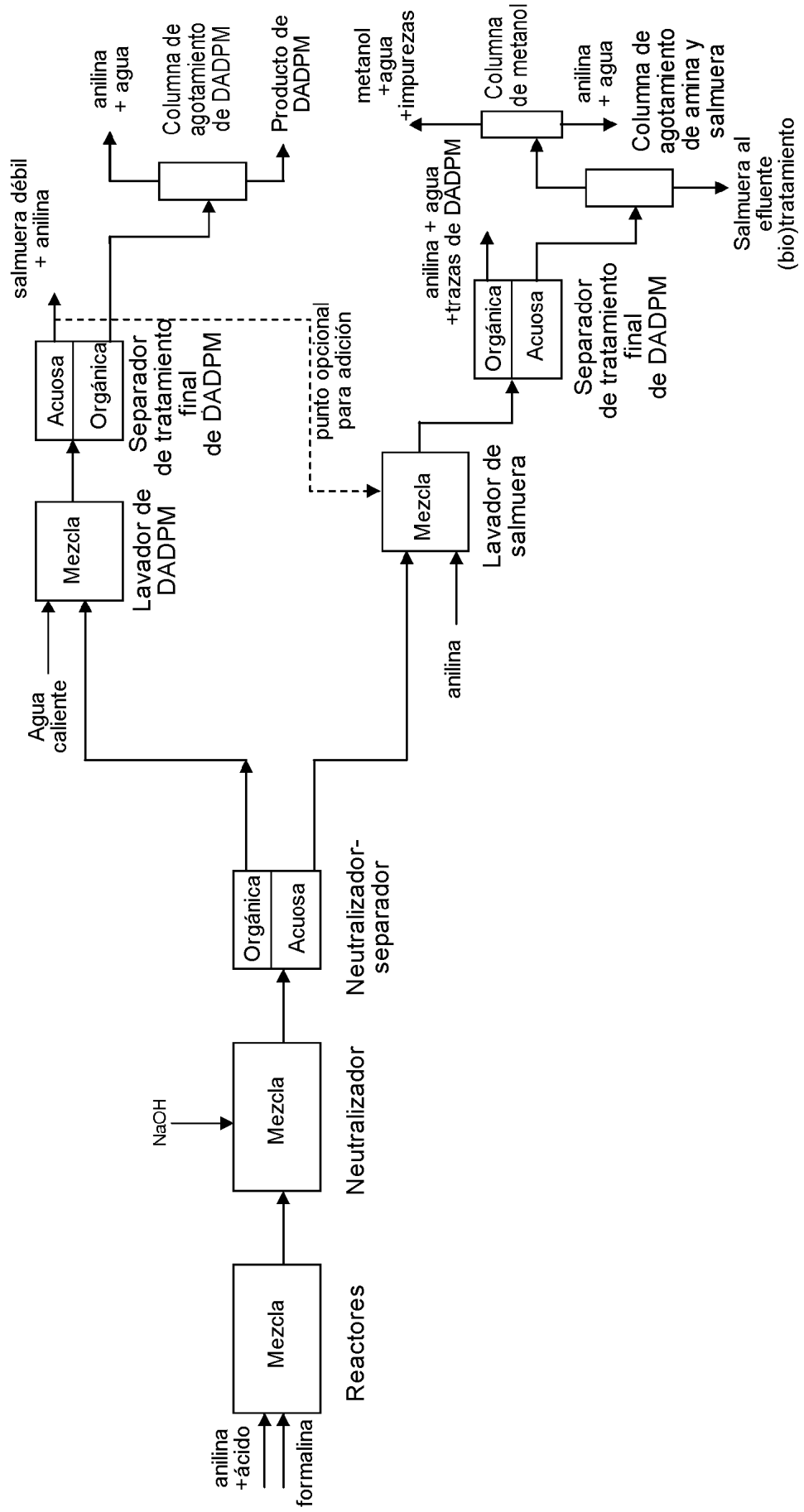


Figura 2

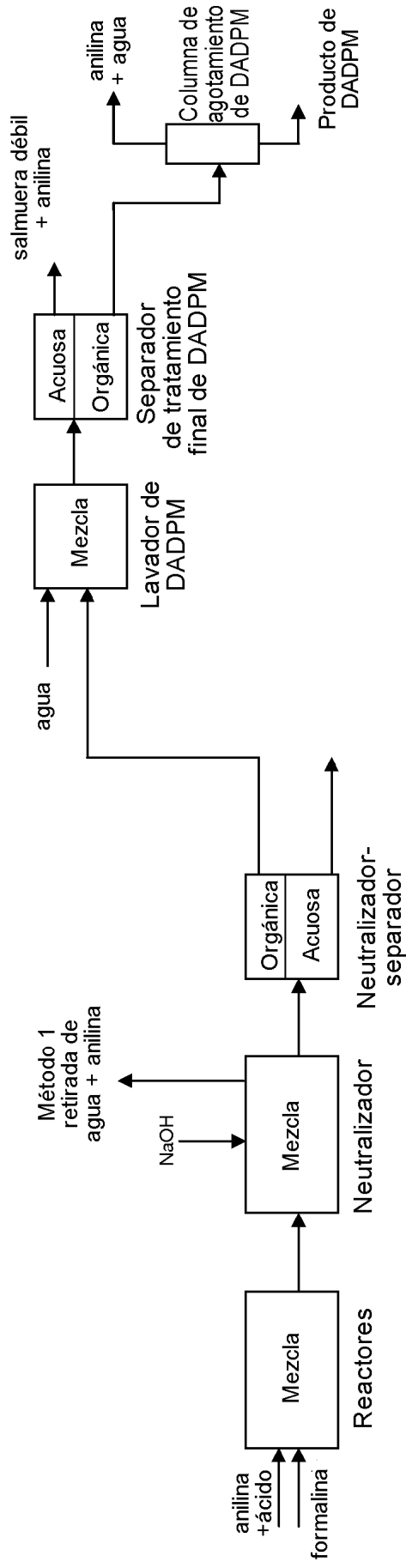


Figura 3

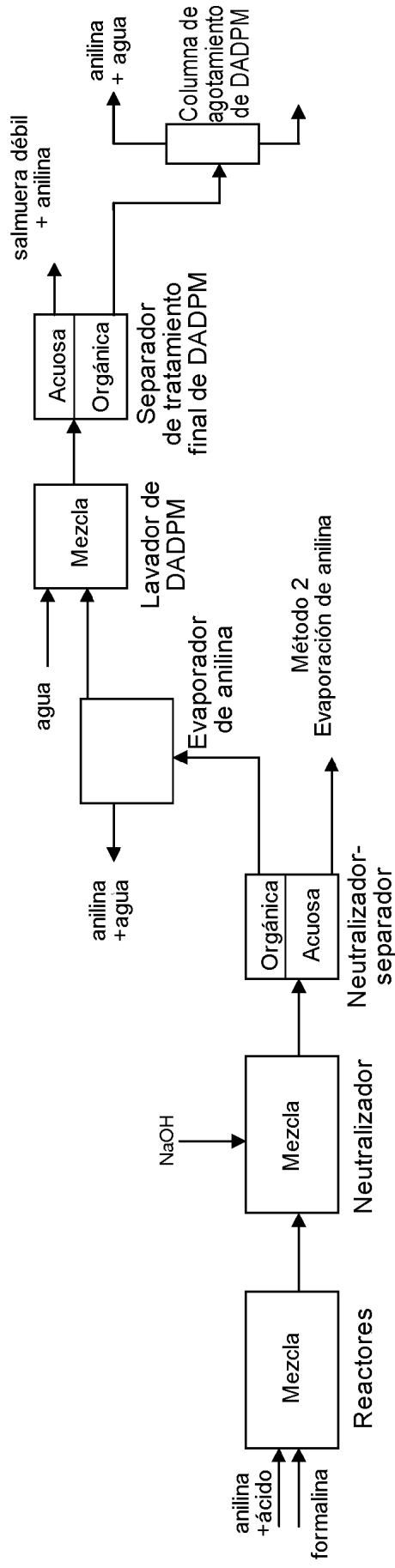


Figura 4

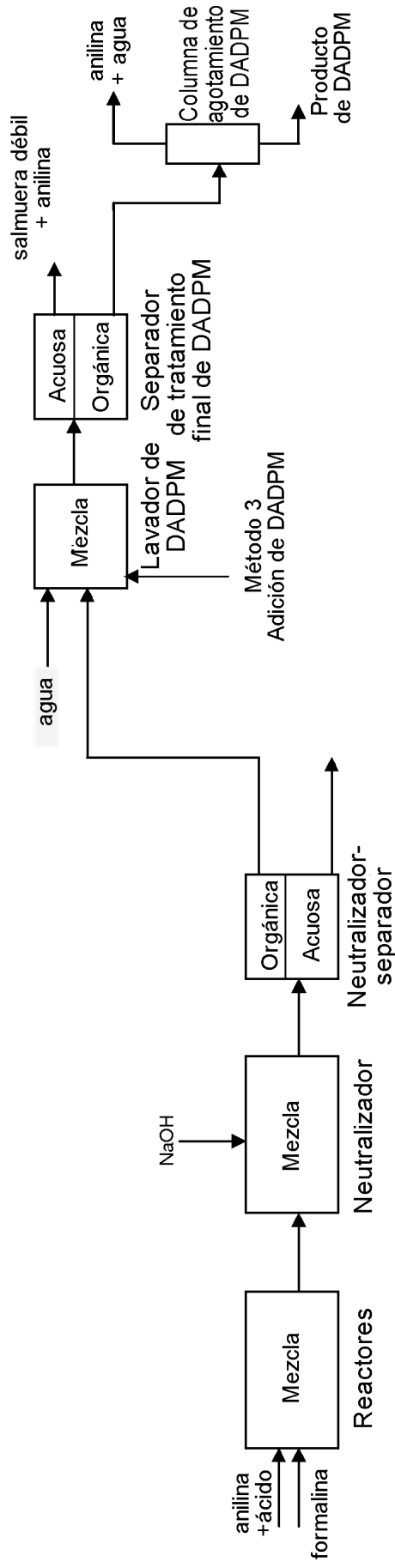


Figura 5

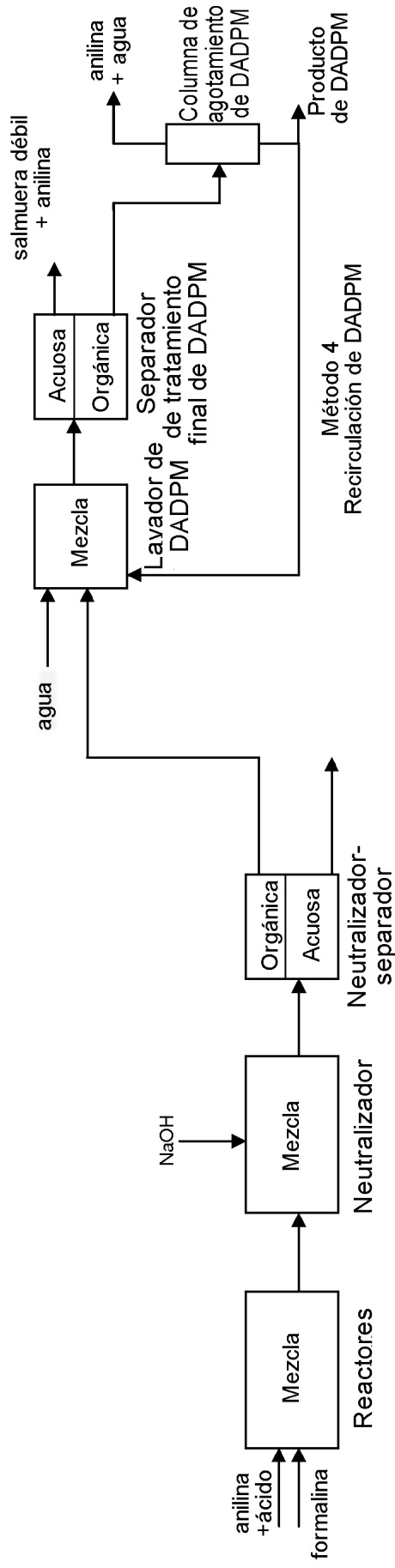


Figura 6

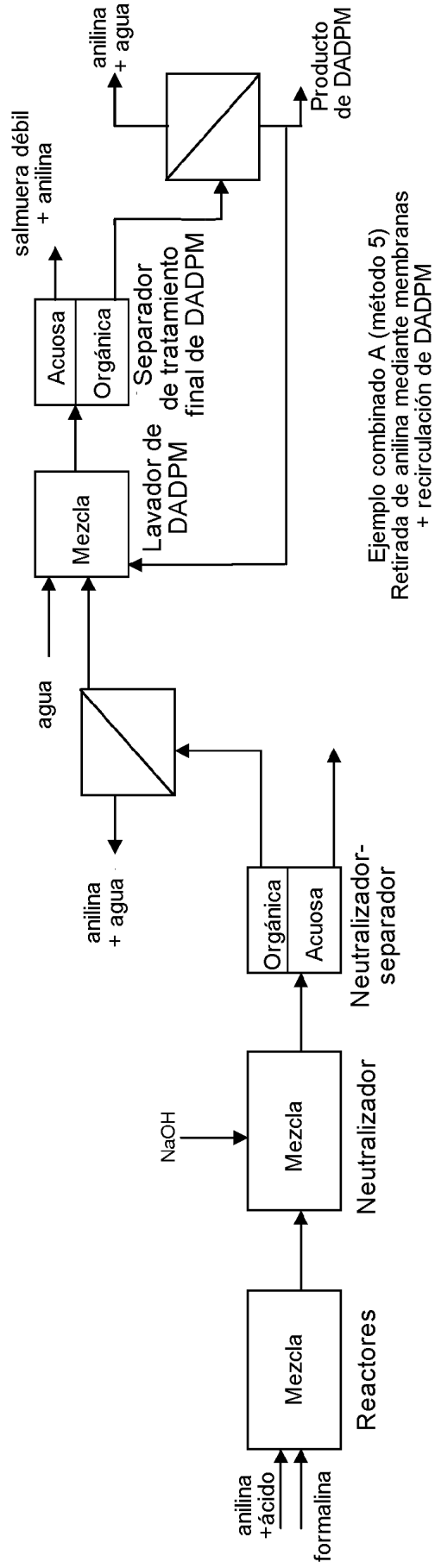


Figura 7

