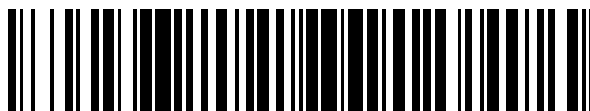


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 991**

51 Int. Cl.:

B01D 61/02 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

B01D 61/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2008** **PCT/EP2008/061525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.0009** **WO09040219**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2008** **E 08803500 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2195108**

54 Título: **Procedimiento para fraccionar una mezcla de poliisocianatos**

30 Prioridad:

28.09.2007 EP 07117508

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

17.08.2017

73 Titular/es:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 HUNTSMAN WAY
SALT LAKE CITY, UT 84108, US

72 Inventor/es:

CARR, ROBERT;
MOUAZER, RABAH;
VANKELECOM, IVO FRANS JOHANNA y
CANO ODENA, ANGELS

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 629 991 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 FRACCIONAR UNA MEZCLA DE POLIISOCIANATOS**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a un método de fraccionamiento de una mezcla de poliisocianatos en fase líquida.

Los poliisocianatos son productos químicos industrialmente importantes con una amplia variedad de usos, especialmente como componentes principales de la inmensa variedad de materiales a base de poliuretano que encuentran múltiples y diversas aplicaciones en el mundo moderno.

10 Los principales isocianatos aromáticos en cuanto a volumen de producción son los bien conocidos TDI y PMDI. El diisocianato de tolueno (TDI) se produce convencionalmente mediante fosgenación de toluendiamina (TDA), a menudo pero no exclusivamente como la mezcla "80:20" de los isómeros 2,4' y 2,6', cuyo principal uso es en el campo de la espuma de poliuretano flexible. El diisocianato de metileno polimérico (PMDI) es una mezcla compleja de poliisocianatos, formada mediante fosgenación de la mezcla de poliamina correspondiente que, a su vez, se produce mediante la condensación catalizada por ácido bien conocida de anilina con formaldehído.

El PMDI por sí mismo es un isocianato industrialmente importante para producir espumas de poliuretano rígidas que se usan preferiblemente como material aislante en la industria de la construcción, como espuma aislante en la industria de aparatos de refrigeración y como material de construcción de panel de tipo sándwich. A menudo, parte del 4,4'-diisocianato de difenilmetano, conocido como MMDI, presente en el PMDI, se recupera por medio de una operación tecnológica adecuada tal como destilación o cristalización. El MMDI es a su vez un constituyente importante de formulaciones de poliuretano para poliuretanos compactos, microcelulares y celulares tales como adhesivos, recubrimientos, fibras, elastómeros y espumas de revestimiento integrado. Del mismo modo, pueden prepararse diversas mezclas de los isómeros de diisocianato en proporciones variables (denominadas productos de "isómero mixto"). Por consiguiente, el término "PMDI" tal como se usa en el presente documento abarca mezclas de PMDI en las que está presente MDI monomérico, por ejemplo 4,4'-, 2,2'- y/o 2,4'-MDI. Generalmente se usa "MDI" en el presente documento para denominar cualquiera de los diversos materiales derivados de PMDI tal como el propio PMDI, mezclas de isómero de diisocianato e isómeros de diisocianato puros o esencialmente puros.

Normalmente se producen poliisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de hexametileno (HDI) mediante fosgenación de las poliaminas correspondientes, aunque se han realizado esfuerzos significativos para producir estos productos mediante procedimientos sin fosgeno.

35 Se conocen muchos isocianatos adicionales tales como isocianato de R,S-1-feniletilo, isocianato de 1-metil-3-fenilpropilo, diisocianato de naftilo (NDI), isocianato de n-pentilo, isocianato de 6-metil-2-heptano, isocianato de ciclopentilo, 2,4- y 2,6-diisocianatometilciclohexano (H6TDI) y las mezclas de isómeros de los mismos, diisocianato de o-, m- o p-xileno (XDI), diisocianatociclohexano (t-CHDI), di(isocianatociclohexil)metano (H12MDI), diisocianato de tetrametil-m-xilileno (m-TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI), 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametilhexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano y mezclas de los mismos (TMDI).

Si se considera la producción a escala comercial, la fosgenación es hasta ahora el método más significativo de fabricación de poliisocianatos alifáticos y aromáticos y se realiza normalmente mediante la reacción de las poliaminas correspondientes con fosgeno, habitualmente en presencia de un disolvente de procedimiento seleccionado de la variedad de hidrocarburos, halohidrocarburos, éteres, ésteres y similares. A menudo se usan monoclorobenceno (MCB) y orto-diclorobenceno (ODCB).

En todos los casos, el producto de las reacciones de fosgenación (tras la retirada del disolvente de procedimiento, el cloruro de hidrógeno y el fosgeno en exceso mediante diversos métodos que conocen bien los expertos en la técnica) es una mezcla en bruto del poliisocianato deseado y diversos subproductos. Normalmente, los subproductos también tienen grupos funcionales de isocianato y por tanto también son un tipo de compuesto de poliisocianato o mezclas que contienen compuestos de poliisocianato. En el caso de TDI, el poliisocianato deseado es por sí mismo normalmente una mezcla de los isómeros de TDI 2,4' y 2,6' que se retiran mediante medios conocidos a partir de subproductos de reacción de poliisocianato. Del mismo modo, para isocianatos alifáticos, el producto de isocianato alifático deseado se retira mediante medios conocidos a partir de subproductos de reacción de poliisocianato. En el caso del PMDI, el poliisocianato deseado es por sí mismo una mezcla de una variedad de homólogos de peso molecular, cada uno con varias formas isoméricas, siendo por tanto todos ellos poliisocianatos en los que están contenidas normalmente los subproductos de reacción de poliisocianato.

60 Existe una amplia variedad de métodos de producción para procesar las mezclas de reacción en bruto adicionalmente.

El TDI en bruto se somete normalmente a destilación fraccionada para producir el producto de diisocianato de TDI deseado como el destilado y dejando un residuo de materiales de peso molecular más alto. Las altas temperaturas requeridas para destilar los diisocianatos conducen inevitablemente a la formación de compuestos de peso molecular más alto adicionales por ejemplo debido a la reacción entre los grupos funcionales de isocianato. Un

ejemplo no limitativo es la formación de carbodiimidas y, posteriormente, de uretoniminas. Los compuestos calificados como carbodiimidas y uretoniminas también tienen grupos funcionales de isocianato y por tanto también son poliisocianatos. Se describen muchas variaciones de procedimiento tanto para la destilación (véanse por ejemplo los documentos US 2006/135810 y US 2007/015940) como para procesamiento adicional del residuo (véase por ejemplo el documento US 2003/233013). Muchos de estos procedimientos pueden aplicarse también en términos generales a la fabricación de poliisocianato alifático, aunque los expertos en la técnica ajustarán las de procedimiento específicas tales como de temperaturas, presiones, etc. para obtener las propiedades específicas del producto objetivo, por ejemplo la volatilidad.

A menudo, el PMDI en bruto también se somete en primer lugar a una destilación fraccionada, que comprende habitualmente una retirada parcial de alguno de los diisocianatos para producir una mezcla de isómeros de diisocianato como destilado y dejando un producto en la parte inferior que es una mezcla. Se han descrito muchas variaciones del procedimiento (véanse por ejemplo los documentos US 2007/117997, EP 1518874, WO 2006/022641, WO 2007/051740). El producto de la parte inferior es una mezcla que contiene diisocianatos, triisocianatos, tetraisocianatos, etc. y moléculas que contienen otros grupos funcionales tales como ureas, Biurets, uretidiones, isocianuratos, carbodiimidas, uretoniminas, etc. algunos de los cuales se producen en la propia etapa de destilación. Aunque contienen tales grupos funcionales, estos últimos compuestos también contienen grupos isocianato y por tanto también son poliisocianatos.

Al igual que con la generación de impurezas de peso molecular más alto adicionales, la destilación requiere el uso de equipo complejo y energía significativa y por tanto es problemática a escala comercial tanto en cuanto a la pérdida de rendimiento de -NCO, el cambio de la calidad del producto, la complejidad de funcionamiento del procedimiento, así como al coste del procedimiento.

El PMDI contiene subproductos de reacción que pueden afectar a las propiedades de la propia mezcla de poliisocianato y especialmente a las propiedades de productos derivados tales como espumas de poliuretano. Estas propiedades incluyen, pero no se limitan a, la reactividad del poliisocianato, la compatibilidad del poliisocianato con el poliol, el color del poliisocianato y el color de la espuma derivada. Existen métodos para separar el producto en fracciones usando disolventes (por ejemplo los documentos US 3144474 y US 3987075). Estos métodos también pueden aplicarse a la purificación de las mezclas de reacción en bruto en la producción de TDI y otros poliisocianatos. Son problemas el uso de productos químicos adicionales a gran escala para operación comercial, dando como resultado complejidad adicional para el procedimiento de producción tanto en cuanto a la etapa de separación como a la recuperación posterior del producto deseado y la separación y reutilización, con purificación opcional, de los disolventes. Los costes de procesamiento extra significativos también son inherentes a un enfoque de este tipo.

El producto de la parte inferior de PMDI que resulta tras retirada parcial de una parte de los diisocianatos, o bien mediante destilación fraccionada o bien mediante otros medios, es una mezcla. La composición exacta de esta mezcla depende de la composición de la mezcla de poliamina correspondiente, de la cantidad de diisocianato retirada y de las condiciones exactas de las diversas etapas del procedimiento y las cantidades de las diversas especies de impurezas formadas en ella. La composición de la mezcla de poliamina pueden variarse mediante muchos y variados medios que conocen los expertos en la técnica y comprende especialmente variaciones en la razón de anilina-formaldehído, el tipo y la cantidad de catalizador de ácido usado, las temperaturas usadas en las diversas etapas del procedimiento y el tipo y la configuración del procedimiento y el equipo de procesamiento. La preparación continua, discontinua o semicontinua de di- y poliaminas de la serie de difenilmetano, denominadas PMDA se describe en numerosas patentes y publicaciones [véanse, por ejemplo los documentos JP 9406590, DE 19804915, EP 1616890 y referencias en las mismas y también H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 209 (1974), M. V. Moore en: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3ª ed., Nueva York, 2, 338-348 (1978)]. Sin embargo, a pesar de tal variación, siguen siendo accesibles solo determinadas mezclas de homólogos de poliisocianato y composiciones de isómeros relacionadas que pueden producirse mediante medios económicamente viables. Es probable que otras composiciones, si son accesibles, encuentren usos beneficiosos particulares en una o más aplicaciones que podrían ser poliuretano, poliurea o cualquiera de las otras áreas de producto donde se emplean beneficiosamente poliisocianatos.

Puede usarse la mezcla de isómeros de diisocianato MDI destilada como tal o puede fraccionarse adicionalmente mediante cualquiera de los medios bien conocidos o combinaciones de medios (destilación fraccionada, cristalización fraccionada, cristalización parcial y filtración, etc.) para producir productos con una variedad de composiciones de isómero de diisocianato.

Los prepolímeros que contienen por ejemplo grupos uretano y grupos isocianato terminales son productos intermedios importantes para la producción de poliuretanos. Estos se basan frecuentemente en diisocianatos pero pueden contener uno o más isocianatos adicionales. Tales prepolímeros se conocen bien y se describen ampliamente en la bibliografía. Se preparan normalmente haciendo reaccionar compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos hacia grupos isocianato, en particular polioles, con un exceso de poliisocianatos. La reacción de uretano del isocianato al menos bifuncional con el poliol al menos bifuncional también forma productos oligoméricos aparte del producto de reacción estequiométrico, ya que cada producto intermedio

contiene grupos NCO u OH reactivos que pueden reaccionar a su vez adicionalmente con materiales de partida u otros productos intermedios que ya se han formado. La formación de tales poliuretanos oligoméricos no es deseable cuando van a desarrollarse, por ejemplo, estructuras A-B-A definidas de isocianato y poliol. Tales estructuras definidas tienen un efecto positivo sobre el perfil de propiedades de los elastómeros espumados y compactos tales como poliuretanos termoplásticos o elastómeros que tienen capacidad de verterse. Además, la viscosidad del prepolímero aumenta generalmente con el grado de polimerización. Generalmente, los prepolímeros altamente viscosos restringen el procesamiento adicional, especialmente en sistemas de 2 componentes, hasta un grado considerable, puesto que se perjudica la miscibilidad de componentes de isocianato y poliol. Los productos de reacción presentes en estos denominados prepolímeros también tienen grupos funcionales de isocianato y por tanto también son poliisocianatos.

En la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato, los monómeros sin reaccionar del diisocianato usado en exceso permanecen habitualmente en el prepolímero independientemente del tiempo de reacción. Este contenido residual de diisocianato monomérico puede provocar problemas en el uso de prepolímeros de isocianato o en su procesamiento adicional. Por tanto, alguno de los monómeros, por ejemplo diisocianato de tolueno (TDI) o los diisocianatos alifáticos, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de isoforona (IPDI) tienen una presión de vapor apreciable incluso a temperatura ambiente y por tanto tienen un efecto tóxico, particularmente en aplicaciones de pulverización debido a los vapores de isocianato que tienen lugar en ellas. En uso a temperaturas elevadas tal como es necesario frecuentemente, por ejemplo, en el procesamiento de adhesivos, los isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI) también forman aerosol o emisiones gaseosas. Puesto que generalmente se prescriben por ley medidas costosas para mantener la pureza de, en particular, el aire que se respira para proteger a la persona que lleva a cabo el procesamiento, el usuario tiene interés en prepolímeros sin diisocianato o prepolímeros con niveles significativamente reducidos de diisocianatos. Además, los propios diisocianatos monoméricos o en forma de sus productos de reacción con aminas pueden formar "migrados" en presencia de humedad que migran de manera no deseada desde el producto de poliuretano terminado hasta su superficie y desde ahí, como en el caso de interiores de vehículos, al aire ambiental o, como en el caso de películas de envasado, al producto que se ha envasado. Además, el MDI monomérico tiende a cristalizar en el prepolímero.

En el caso de prepolímeros convencionales que todavía contienen cantidades significativas de diisocianato monomérico, las propiedades del producto, por ejemplo la viscosidad, se determinan predominantemente por el diisocianato libre, sin reaccionar. Sin embargo en el caso de prepolímeros de poliuretano que tienen un contenido bajo o significativamente reducido de diisocianato libre, por ejemplo a base de diisocianato de tolueno (TDI) o diisocianato de difenilmetano (MDI), tal como los demanda ahora el mercado, la formación de productos oligoméricos tiene una influencia sustancial en la viscosidad del producto y otros parámetros físicos del polímero del sistema. La oportunidad de llevar a cabo una reacción controlada para controlar el grado de polimerización sería particularmente deseable para estos últimos casos. La distribución del producto en el prepolímero resulta influida decisivamente por la razón molar de los materiales de partida entre sí. Por tanto, los grupos que pueden someterse a una reacción de adición tienen que estar presentes en cantidades próximas a las equimolares con el fin de conseguir altos pesos moleculares. El resultado son distribuciones de peso molecular amplias que tienen una baja proporción molar de las fracciones individuales. Sin embargo, puede tener que retirarse entonces de nuevo el gran exceso molar de diisocianato monomérico que queda en el producto, lo que cuesta dinero. Por tanto, cuando sea posible, debe evitarse el uso de altos excesos molares de isocianato libre. La reducción de la cantidad de diisocianato monomérico puede lograrse mediante destilación [tal como se describe por ejemplo en el documento EP 1518874] o mediante extracción con disolventes o precipitación y filtración de sólidos [tal como se describe por ejemplo en el documento WO 01/40342]. Sin embargo, tales enfoques también confieren complejidad extra significativa y por tanto suponen costes al procedimiento de producción.

Una posible manera adicional de suprimir la formación de aductos de peso molecular relativamente alto en la preparación de los prepolímeros es el uso de diisocianatos que tienen grupos isocianato de diferente reactividad. Ejemplos disponibles comercialmente, comunes, de tales diisocianatos, denominados a continuación en el presente documento diisocianatos asimétricos, son 2,4-TDI, 2,4'-MDI e IPDI. Sin embargo, un enfoque de este tipo está limitado obviamente al uso de solo determinados isocianatos.

Una posible manera adicional de supresión de la formación de aductos de peso molecular relativamente alto en la preparación de los prepolímeros es el uso [véase el documento US 2007/060731] de diisocianatos asimétricos, en particular 2,4-TDI, 2,4'-MDI y/o IPDI, como diisocianatos, que llevan a cabo la reacción en presencia de catalizadores organometálicos, retirando entonces estos catalizadores organometálicos del producto de reacción o desactivándolos y eliminando por separación posteriormente el exceso de diisocianato monomérico del producto de reacción. Estos es claramente un enfoque complejo que confiere costes significativos a la producción de prepolímeros con niveles reducidos de diisocianatos monoméricos.

Se conocen bien y se usan ampliamente las variantes de isocianato (por ejemplo, productos de isocianato sometidos a reacciones específicas adicionales para producir por ejemplo productos de reacción que contienen uretonimina o isocianurato o grupos funcionales de Biuret y similares). Los productos de reacción presentes en estas denominadas variantes también tienen grupos funcionales de isocianato y por tanto también son poliisocianatos. Es deseable la producción de productos con niveles reducidos de los poliisocianatos de peso molecular más bajo, por ejemplo MDI

monomérico, como en el caso de los prepolímeros descritos anteriormente.

Los problemas para la producción de variantes sin monómero o variantes con niveles significativamente reducidos de diisocianatos monoméricos, por ejemplo mediante destilación, son similares a los encontrados en la preparación de prepolímeros e incluyen la formación de especies adicionales de peso molecular más alto, habitualmente con acompañamiento de aumentos de viscosidad.

Por tanto, sigue existiendo una clara necesidad de un procedimiento de separación aplicable para el tratamiento de diversas mezclas de poliisocianato que no produzca cantidades significativas de nuevos componentes y que sea económicamente beneficioso en cuanto a equipos de procesamiento relativamente sencillos y costes de funcionamiento relativamente bajos en los que una mezcla de poliisocianato original se fracciona en al menos dos corrientes de poliisocianato con diferentes composiciones. Se ha encontrado ahora sorprendentemente que tal necesidad puede satisfacerse mediante el uso de un procedimiento que emplea membranas.

Por ejemplo, se ha encontrado sorprendentemente que puede fraccionarse una composición de alimentación de PMDI por medio de procedimientos basados en membrana en dos PMDI con composiciones claramente diferentes.

Por ejemplo, también se ha encontrado que la cantidad de diisocianato libre en prepolímeros a base de MDI puede reducirse significativamente por medio de procedimientos basados en membrana.

Por tanto, la presente invención se refiere a un método de fraccionamiento de una mezcla de poliisocianatos en fase líquida, opcionalmente en presencia de un disolvente o mezcla de dos o más disolventes adecuado, por medio de una membrana permeable selectivamente en una corriente de permeado y una corriente de retenido de composiciones diferente entre sí y diferentes de la mezcla original. El procedimiento de la presente invención comprende además las etapas de recuperación del permeado (que pasa a través de la membrana de nanofiltración permeable selectivamente) y el retenido (que se retiene por la membrana de nanofiltración permeable selectivamente). Cuando el procedimiento incluye el uso de uno o más disolventes, el procedimiento de la presente invención también incluye recuperación y purificación opcional y reutilización del disolvente mediante diversos medios incluyendo destilación, evaporación y similares, o usando también procedimientos basados en membrana tales como pervaporación.

Los disolventes para su uso en el presente método pueden ser hidrocarburos aromáticos tales como benceno, hidrocarburos aromáticos halogenados tales como monoclórobenceno, o-diclorobenceno, triclorobenceno o 1-cloro-naftaleno, hidrocarburos aromáticos alquilados como tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno o tetrahidronaftaleno, otros hidrocarburos aromáticos funcionalizados tales como anisol, difenil éter, etoxibenceno, benzonitrilo, 2-fluoroanisol, 2,3-dimetilanisol, trifluorotolueno, alcanos tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano o alcanos ramificados superiores, alcanos cíclicos como ciclopentano, ciclohexano o derivados de los mismos, alcanos halogenados como cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono y alcanos con otros grupos funcionales como dietil éter, acetónitrilo, propionitrilo, dioxano y similares, cetonas tales como acetona y metil etil cetona, amidas tales como N,N'-dimetil-formamida y N,N'-dimetilacetamida y ésteres tales como acetato de etilo y benzoato de etilo, N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido, sulfolano, piridina y similares o cualquiera de los disolventes descritos previamente en la técnica anterior usados para la producción o el procesamiento de isocianato o compuestos que contienen isocianato.

A continuación se describen aspectos individuales adicionales de la presente invención, aunque todos ellos pueden usarse con aspectos no limitativos adicionales que incluyen llevar a cabo el fraccionamiento opcionalmente en presencia de un disolvente o mezcla de dos o más disolventes adecuado. En el caso del uso de uno o más disolventes, el procedimiento incluye opcionalmente una o más etapas para la separación y recuperación de los productos deseados, la separación y la recuperación con purificación opcional del disolvente o disolventes mediante cualquiera de los medios adecuados ejemplificados pero sin limitarse a destilación fraccionada, cristalización fraccionada o una etapa de separación basada en membrana adicional. Variaciones adicionales a las diversas realizaciones son el uso de un prefiltro u otros sistemas para proteger las membranas de la deposición de sólidos, circulación inversa regular o irregular de la membrana usando poliisocianatos o disolventes o gas, calentamiento o enfriamiento opcional de corrientes líquidas y diversas configuraciones de membranas que conocen bien los expertos en la técnica (por ejemplo sistemas de flujo cruzado, sistemas terminal, membranas de enrollamiento en espiral, membranas de fibra hueca, membranas de láminas planas, etc.). El procedimiento puede realizarse de manera continua, semicontinua o discontinua (modo en lotes).

En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la separación completa o parcial de diisocianatos a partir de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación.

Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación completa o parcial de diisocianatos aromáticos a partir de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación.

Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación completa o parcial de diisocianatos TDI a partir de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación.

- 5 Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación completa o parcial de diisocianatos alifáticos a partir de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación.

- 10 Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación completa o parcial de diisocianatos MDI a partir de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación.

- 15 Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación, en una corriente de PMDI de permeado y una corriente PMDI de retenido de composiciones diferentes. Cada una de las mezclas individuales o ambas mezclas de PMDI así producidas puede ser una mezcla de poliisocianato completamente novedosa, porque no pueden prepararse según la técnica anterior.

- 20 Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación, en una corriente PMDI de retenido y una corriente de permeado que consiste en diisocianatos o una mezcla de diisocianatos y triisocianatos.

- 25 Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento para la separación completa o parcial de diisocianatos MDI a partir de una mezcla de poliisocianato compuesta por MDI y compuestos de peso molecular más alto producidos previamente mediante la reacción de MDI o PMDI con compuestos mono o polifuncionales o mezclas de los mismos (denominados prepolímeros) o mediante tratamiento químico adicional de MDI o PMDI mediante procedimientos conocidos (denominados variantes). Ejemplos no limitativos de tales compuestos de peso molecular más alto incluyen los derivados de la reacción de los isocianatos con grupos funcionales denominados "H activo" tales como -OH, NH, NH₂, SH, etc. (incluyendo poliéter polioles, poliéster polioles, tioles, poliaminas, etc.) y los derivados de poliisocianatos mediante transformaciones químicas bien conocidas (incluyendo uretoniminas, Biuret, isocianuratos, etc.). Un aspecto adicional de la presente invención proporciona un procedimiento similar donde el componente de isocianato es un isocianato aromático distinto de MDI o PMDI, por ejemplo TDI, o un isocianato alifático por ejemplo HDI o especies derivadas de un isocianato alifático de peso molecular más bajo por ejemplo HDI trimerizado.

- De manera frecuente, en muchas de las realizaciones descritas anteriormente, la corriente de permeado tendrá un color más claro que el material de alimentación inicial y/o la corriente de retenido.

- 40 Dado que la presente invención implica fraccionamiento líquido-líquido, no se incluyen procedimientos para la filtración simple de impurezas sólidas de poliisocianatos [por ejemplo Yu. A. Avdonin; V. A. Kulikova; N. A. Pogodin, Khimicheskaya Promyshlennost (Moscú, Federación rusa) (1985), 7, 403-4] ni precipitación de fracciones de mezclas de poliisocianato, opcionalmente mediante el uso de disolventes, seguido por filtración simple de los sólidos resultantes de la fase líquida (descrito, por ejemplo, en los documentos US 3144474, WO 01/40342 y WO 2007051740) lo que añade una complejidad de procedimiento significativa y que solo es aplicable a un número muy pequeño de situaciones especiales.

- 50 Los ejemplos no limitativos de membranas permeables selectivamente incluyen membranas poliméricas, membranas inorgánicas y de cerámicas y membranas de material compuesto que se compone de más de un material. Tales membranas pueden ser simétricas o asimétricas. La membrana de la presente invención puede configurarse según cualquiera de los diseños que conocen los expertos en la técnica, tal como arrollamiento en espiral, placa y marco, carcasa y tubo, y diseños derivados de los mismos. Las membranas pueden ser de geometría cilíndrica o plana. El rendimiento de rechazo de la membrana puede mejorarse mediante remojo previo de la membrana en uno o más disolventes o un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos. El rendimiento de la membrana puede mejorarse mediante tratamiento previo con un monoisocianato aromático o alifático de bajo peso molecular tal como isocianato de fenilo o con otros reactivos (los ejemplos no limitativos incluyen alquilsilanos, fluorosilanos, fluoroalquilsilanos, etc.). La membrana debe ser estable en el isocianato o disolución de isocianato, es decir debe conservar las propiedades requeridas para la duración de la vida útil de funcionamiento requerida. El punto de corte del peso molecular teórico tal como se indica normalmente por medio de mediciones en uno o más disolventes u otros compuestos puros pueden dar o no alguna indicación de la idoneidad de una membrana particular para una aplicación particular.

- 65 La membrana puede formarse a partir de o comprender un material seleccionado de materiales poliméricos adecuados para fabricar membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa, incluyendo polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), polietersulfona,

poliacrilonitrilo, poliamida, poliiimida, acetato de celulosa y mezclas de los mismos. Las membranas pueden elaborarse mediante cualquier técnica conocida en la técnica, incluyendo sinterización, estirado, revelado de trazas, lixiviación con molde, polimerización interfacial o inversión de fases.

- 5 Las membranas poliméricas preferidas incluyen las a base de poliiimida y poli(fluoruro de divinilo) y membranas disponibles comercialmente de Solsep [Apeldoorn, Países Bajos].

Otras membranas preferidas son membranas de cerámica, preferiblemente las que se tratan previamente, por ejemplo, tal como se describió anteriormente.

- 10 La membrana puede prepararse a partir de un material inorgánico, tal como a modo de ejemplo no limitativo, carburo de silicio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de titanio o zeolitas, usando cualquier técnica que conocen los expertos en la técnica tal como sinterización, lixiviación o procedimientos de sol-gel.

- 15 La membrana pueden ser no porosas y la capa permeable selectivamente, no porosa de la misma puede formarse a partir de o comprender un material seleccionado de elastómeros a base de polisiloxano modificado incluyendo elastómeros a base de polidimetilsiloxano (PDMS), elastómeros a base de etilen-propilen-dieno (EPDM), elastómeros a base de polinorborneno, elastómeros a base de polioctenámico, elastómeros a base de poliuretano, elastómeros a base de butadieno y caucho de nitrilo-butadieno, caucho natural, elastómeros a base de caucho de butilo, elastómeros a base de policloropreno (Neopreno), elastómeros de epiclorohidrina, elastómeros de poliacrilato, elastómeros a base de polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliéter-bloque-amidas (PEBAX), elastómeros de poliuretano, poliéter reticulado y mezclas de los mismos.

- 25 La membrana puede comprender un material de refuerzo seleccionado de un soporte y malla externa. Esto es particularmente ventajoso para tubos y láminas homogéneos. Tales láminas o tubos pueden reforzarse para aumentar su presión de rotura, por ejemplo mediante tubos sobretrenzados usando fibras de metal o plástico, o proporcionando una malla de soporte para láminas planas.

- 30 Cuando la membrana comprende una lámina no porosa y un componente adicional, el componente adicional puede ser una capa de soporte. La capa de soporte puede ser una capa de soporte porosa. Los materiales adecuados para la estructura de soporte poroso abierta la conocen bien los expertos en la técnica de procesamiento de membranas. Preferiblemente, el soporte poroso se forma a partir de o comprende un material seleccionado de material polimérico adecuado para fabricar membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa, incluyendo polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), polietersulfona, poliacrilonitrilo, poliamida, poliiimida, y mezclas de los mismos. Los parámetros de diseño específicos para las membranas, tales como tamaño de poro promedio y distribución de tamaño de poro (sin embargo, la permeabilidad de membrana está creada y definida), punto de corte de peso molecular nominal, grosor de la capa semipermeable y propiedades de las otras capas en la membrana (si están presentes) así como los materiales adicionales requeridos y el diseño de la unidad real que contiene la membrana, pueden determinarlos los expertos en la técnica para las diversas realizaciones.

- 45 La separación puede ser por medio de un procedimiento de membrana accionada a presión que implica un procedimiento de separación de dos o más componentes sobre una membrana por medio de un gradiente de presión, generado por un medio que genera presión en el sitio de alimentación por ejemplo por un medio para generar una presión de gas o por un medio para generar una presión mecánica. El procedimiento puede hacer uso de membranas preparadas a partir de elastómeros cargados.

- 50 Las fracciones separadas son por su naturaleza más concentradas en diversos componentes de la mezcla original y por tanto puede demostrarse que son beneficiosas para los fines de análisis químicos.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 55 Se depositó una disolución del 25% en peso de polímero de poliiimida [Lenzing ® P84, Evonik Degussa GmbH, Geb. 1266, PB 14, Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl, Alemania] en N-metil-pirrolidona (NMP) como recubrimiento sobre un soporte no tejido [Vildeon FO 2471, Freudenberg, Alemania] elaborado a partir de material de polipropileno/poliestireno de grosor aproximado de 0,18 mm usando un aplicador de película de cuchilla de moldeado con el intervalo de separación fijado a aproximadamente 250 micrómetros. Se dejó la membrana durante aproximadamente cinco minutos para la evaporación del disolvente antes de retirarse del aplicador de película y se sumergió inmediatamente en un baño de coagulación con agua a temperatura ambiente durante quince minutos para completar la precipitación del polímero. Se almacenó la membrana resultante en alcohol isopropílico (IPA) durante 3 horas, entonces se transfirió a un baño de IPA/glicerol (razón de volumen 60:40) durante al menos 3 días antes de su uso.

- 65 Se retiró la membrana del IPA/glicerol y se remojó en monoclorobenceno (MCB) durante veinte minutos. Entonces

se montó la membrana en una célula de presión denominada "terminal" y se lavó con MCB a través de la membrana a 15 bar durante al menos treinta minutos para garantizar que se retiraban los alcoholes.

Se analizó una muestra de un MDI polimérico que iba a usarse para el experimento mediante análisis de cromatografía de gases (CG) con detección de ionización de llama. Se halló un valor de 21 para la razón de diisocianatos con respecto a triisocianatos (isómeros de cada peso molecular añadidos juntos). Se fraccionó una disolución del 50% en peso del MDI polimérico en MCB a través de la membrana en la célula de presión a 6 bar de presión durante noventa y cinco minutos. Las razones de di/tri de muestras del permeado y el retenido fueron de 37 y 17, respectivamente, mostrando claramente que la alimentación original, el permeado y el retenido eran poliisocianatos con composiciones claramente diferentes.

Ejemplo 2

Se montó una membrana de "nanofiltración" comercial con punto de corte nominal de 500 Dalton (Solsep® 030305, Solsep bv., Apeldoorn, Países Bajos) en la célula de presión y se lavó con MCB a través de ella tal como se describió en el ejemplo 1. La misma disolución de MDI polimérico al 50% en peso en MCB tal como se usa en el ejemplo 1 se fraccionó a través de la membrana a 14 bar de presión durante ochenta minutos. Las razones de di/tri de muestras del permeado y el retenido tal como se determinó mediante análisis de CG fueron de 64 y 18, respectivamente, mostrando claramente que la alimentación original, el permeado y el retenido eran poliisocianatos con composiciones claramente diferentes.

Ejemplo 3

Se analizó un prepolímero formado mediante la reacción de tripropilenglicol de calidad comercial al 10,5% en peso (TPG) con diisocianatos MDI (que contenían aproximadamente el 50% de 4,4'-MDI y el 50% de 2,4'-MDI) mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) con detección UV a 254 nm y se halló que el contenido de diisocianatos era del 24,1 (% del área relativa) y se halló que el de isocianatos de peso molecular más alto [especies MDI-TPG-MDI de diversos PM, isómeros y especies de cadena extendida] era del 75,9%. La membrana, el equipo y los procedimientos tal como se describió en el ejemplo 1 se usaron para fraccionar una disolución al 50% en peso de este prepolímero en MCB a 30 bar de presión durante 108 minutos. Las cantidades de % de área de los diisocianatos e isocianatos de peso molecular más alto en el retenido fueron de 20,3 y 79,7, respectivamente, mostrando claramente que el contenido en diisocianato del retenido se reducía en comparación con la composición de alimentación. Se observó que el permeado tenía un color más claro que tanto el material de alimentación inicial como el retenido. El permeado recogido podría usarse como tal o también podría usarse como el material de partida para la producción adicional del mismo o de un prepolímero diferente.

Ejemplo 4

Se analizó una variante de 4,4'-MDI modificada con uretonimina, preparada mediante un procedimiento catalizado con óxido de fosfolina, mediante CPG con detección UV a 254 nm y se halló que el contenido de diisocianatos era del 41,1 (% del área relativa) y se halló que el de isocianatos de peso molecular más alto era del 58,9%. Se usaron el equipo y los procedimientos tal como se describió en el ejemplo 1 con una membrana de "nanofiltración" comercial (Solsep® 010206, Solsep bv., Apeldoorn, Países Bajos) para fraccionar una disolución al 50% en peso de este prepolímero en MCB a 28 bar de presión durante 78 minutos. Las cantidades de % de área de los diisocianatos e isocianatos de peso molecular más alto en el permeado fueron de 44,3 y 55,7, respectivamente mostrando claramente que las composiciones de las mezclas de poliisocianato podrían cambiar mediante fraccionamiento basado en membrana.

Ejemplo 5

Se fraccionó la disolución del prepolímero de MDI-TPG en MCB tal como se usa en el ejemplo 3 durante 102 minutos a 10 bar según el procedimiento descrito en el ejemplo 2, usando la membrana comercial con un punto de corte nominal de 500 Dalton (Solsep® 030305, Solsep bv., Apeldoorn, Países Bajos). La razón de los diisocianatos MDI con respecto a poliisocianatos de PM más alto de muestras de la muestra inicial, el permeado y el retenido tal como se determinó mediante análisis de CPG fueron de 0,31, 0,93 y 0,28, respectivamente, mostrando claramente que la alimentación original, el permeado y el retenido eran poliisocianatos con composiciones claramente diferentes.

Ejemplo 6

Se analizó un prepolímero que consistía en el 56% (en peso) de 4,4'-MDI, el 6% de la variante modificada con uretonimina descrita en el ejemplo 4, el 1% de fosfito de trifenilo y el 37% de un poliéster formado a partir de etilenglicol, 1,4-butanodiol y ácido adípico (PM nominal de 2000) mediante CPG y se halló un valor de 1,24 para la razón de 4,4'-MDI con respecto a poliisocianatos de PM más altos. Se fraccionó una disolución de este prepolímero en MCB durante 140 minutos a 20 bar usando el procedimiento y la membrana descritos en el ejemplo 5. Los análisis de CPG del permeado y el retenido mostraron que las composiciones eran significativamente diferentes con

respecto al prepolímero original, las razones de 4,4'-MDI con respecto a poliisocianatos de PM más altos fueron de 8,1 y 1,0, respectivamente.

Ejemplo 7

La variante modificada con uretonimina descrita en el ejemplo 4 se usó sin dilución en disolvente en un experimento de fraccionamiento con la membrana Solsep® 030305 tal como se usa en los ejemplos 2, 5 y 6. Se realizó la prueba durante 50 minutos a una presión de 40 bar. Las razones de di-isocianato con respecto a poliisocianatos de PM más altos para la muestra inicial, el permeado y el retenido fueron de 0,73, 4,06 y 0,66, respectivamente.

Ejemplo 8

Se analizó un prepolímero formado a partir del 89,5% en peso de isómeros de diisocianato (4,4'-MDI con respecto a 2,4'-MDI de aproximadamente 70:30) que se había hecho reaccionar con el 10,5% en peso de tri-propilenglicol de calidad comercial (TPG) mediante CPG y se halló un valor del 25,34% (% de área) para los diisocianatos y del 74,66% (% de área) para los polímeros de peso molecular más alto. Se fraccionó este prepolímero sin diluir a través de la membrana Solsep® 030305 en la célula de presión a 40 bar de presión a 66°C durante 100 minutos. Las razones de diisocianatos con respecto a poliisocianatos de PM más altos obtenidos para el permeado y el retenido fueron de 3,99 y 0,31, respectivamente.

Ejemplo 9

Se obtuvo una membrana usando una disolución del 21% en peso de polímero de poliimida (poliimida P84® de HP Polymer Inc., 1702 S. Hwy. 121, Suite 607-177, Lewisville, TX 75067, EE.UU.), NMP al 47,4% en peso y THF al 31,6% en peso tal como se describió en el ejemplo 1. Se analizó un prepolímero formado mediante reacción de MDI polimérico con el 0,57% en peso de un tripropilenglicol de calidad comercial (TPG) y el 22,95% en peso de polipropilenglicol (PPG2000) mediante CPG y se halló un valor de 0,41 para la razón de los diisocianatos con respecto a poliisocianatos de PM más altos. Se fraccionó una disolución al 50% en peso de este prepolímero en MCB a temperatura ambiente durante 120 minutos a 45 bar usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los análisis de CPG del permeado y el retenido mostraron que las composiciones eran significativamente diferentes que las del prepolímero original, las razones de diisocianatos con respecto a poliisocianatos de PM más altos fueron de 3,71 y 0,39, respectivamente.

Ejemplo 10

Se obtuvo una membrana usando una disolución del 21% de polímero de poliimida P84 (HP Polymer Inc.) y NMP al 63,2% tal como se describió en el ejemplo 1. Se fraccionó la disolución de prepolímero descrita en el ejemplo 9 a temperatura ambiente durante 125 minutos a 45 bar según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los análisis de CPG del permeado y el retenido mostraron que las composiciones eran significativamente diferentes que las del prepolímero original, las razones de diisocianatos con respecto a poliisocianatos de PM más altos fueron de 2,80 y 0,38, respectivamente.

Ejemplo 11

Se permeó una disolución del 1% de isocianato de fenilo en acetona a través de una membrana de cerámica disponible comercialmente [membrana de circonia silinizada de HITK, dirección Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V., Michael-Faraday-Str. 1, 07629 Hermsdorf/Thuringia, Alemania] durante 8 horas, tras lo cual se dejó la membrana remojándose en la disolución durante 16 horas adicionales. Entonces se lavó la membrana minuciosamente con acetona y se secó. Entonces se montó la membrana en una célula de presión de flujo cruzado equipada con un vaso de alimentación, bomba de alta presión, vaso receptor, unidad de intercambio de calor y diversas líneas de conexión, líneas de recirculación, sensores, etc. [flujo, temperatura, presión]. Antes de comenzar el experimento, el sistema y la membrana se lavaron dos veces con 10 litros de MDI polimérico durante aproximadamente una hora y media a 50°C y entonces se drenó completamente.

Se fraccionó una muestra de MDI polimérico a través de la membrana a 5 bar de presión durante dos horas a 50°C. La razón de diisocianatos con respecto a poliisocianatos de PM más altos obtenida para el permeado fue de 0,58 en comparación con 0,41 en la alimentación original. Sorprendentemente, el permeado tuvo un color L* mayor de 60 en comparación con la alimentación original que tenía un color L* de aproximadamente 12.

REIVINDICACIONES

1. Método de fraccionamiento de una mezcla de poliisocianatos en fase líquida por medio de una membrana permeable selectivamente en una corriente de permeado y una corriente de retenido de composiciones de poliisocianato diferentes entre sí y diferentes de la mezcla original.
2. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que posteriormente se separan y se recuperan el permeado y la corriente de retenido.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho fraccionamiento se lleva a cabo en presencia de un disolvente adecuado o mezcla de dos o más disolventes.
4. Método según la reivindicación 3, en el que el disolvente se selecciona de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos alquilados, otros hidrocarburos aromáticos funcionalizados, alcanos, alcanos cíclicos, alcanos halogenados y alcanos con otros grupos funcionales, cetonas, amidas y ésteres, N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido, sulfolano y piridina.
5. Método según la reivindicación 3 ó 4, en el que el disolvente se recupera, opcionalmente se purifica y se reutiliza.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la membrana permeable selectivamente se selecciona de membranas poliméricas, membranas inorgánicas o de cerámica o membranas de material compuesto que se compone de más de un material.
7. Método según la reivindicación 6, en el que la membrana permeable selectivamente es una membrana polimérica a base de poliimida o poli(fluoruro de divinilo).
8. Método según la reivindicación 6, en el que la membrana permeable selectivamente es una membrana de cerámica que preferiblemente se ha tratado previamente.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de poliisocianato original se origina a partir de la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación.
10. Método según la reivindicación 9, en el que el método implica la separación completa o parcial de diisocianatos de la mezcla de poliisocianato original.
11. Método según la reivindicación 10, en el que los diisocianatos son aromáticos, preferiblemente diisocianato de tolueno o diisocianato de difenilmetano.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que tanto el permeado como la corriente de retenido comprenden diisocianato de metileno polimérico.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el método implica la separación de la mezcla de reacción en bruto existente tras la conversión de la mezcla de poliamina correspondiente, producida opcionalmente mediante un procedimiento de fosgenación, en una corriente de diisocianato de metileno polimérico de retenido y una corriente de diisocianato de metileno polimérico de permeado con composiciones claramente diferentes.
14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el método implica la reducción significativa de diisocianato libre en prepolímeros que contienen grupos isocianato o variantes de isocianato.
15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de permeado tiene un color más claro que la alimentación original y/o la corriente de retenido.