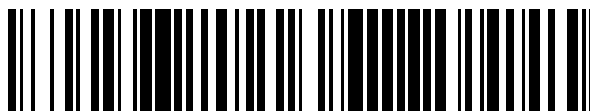


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 737**

51 Int. Cl.:

C07C 209/78 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 211/50 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2009** **E 09003730 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017** **EP 2103595**

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

30 Prioridad:

20.03.2008 DE 102008015123

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

15.09.2017

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

WERSHOFEN, STEFAN, DR.;
MÜLLER, HEINZ-HERBERT, DR.;
ADAMSON, RICHARD;
POHL, FRITZ, DR. y
SOMMER, KNUT, DR.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 632 737 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

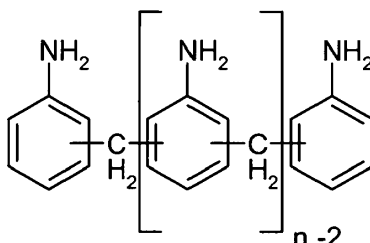
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano (MDA) mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido en el que la anilina empleada contiene en total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina.

Los compuestos que contienen grupos carbonilo y/o compuestos generados a partir de estos mediante reacción con anilina, pueden proceder o bien de la anilina recién introducida, están contenidos en la anilina derivada o se forman en el transcurso de la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano como productos secundarios. Estos pueden enriquecerse dado el caso en el ciclo de anilina y alcanzar contenidos que se encuentran por encima de los de la anilina reciente.

Por di- y poliaminas de la serie del difenilmetano (MDA) se entienden aminas y mezclas de aminas de los siguientes tipos:



representando n un número natural ≥ 2 .

Para compuestos y mezclas de compuestos con $n = 2$ es habitual a este respecto también la denominación MDA monomérico (MMDA) y para compuestos y mezclas de compuestos con $n > 2$ también la denominación MDA polimérico (PMDA). Las mezclas de compuestos, en las que aparecen juntos compuestos con $n = 2$ y $n > 2$, se resumen habitualmente simplificando bajo el término MDA (di- y poliaminas de la serie del difenilmetano).

La preparación continua, discontinua o semicontinua de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano se describe en numerosas publicaciones y patentes (por ejemplo 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); documentos EP-A-31 423; EP-B-1 167 343; EP-A-1 403 242; EP 934 922 B1, WO 99/40059).

Habitualmente, en el procedimiento empleado industrialmente, la preparación de MDA tiene lugar mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, neutralizándose hacia el final del proceso el catalizador ácido habitualmente mediante adición de una base, separándose la mezcla de reacción en una fase orgánica y una fase acuosa y alimentándose la fase orgánica a las etapas de tratamiento siguientes, tales como por ejemplo la separación destilativa de anilina en exceso (documentos US-A-5,310,769; DE-A-198 04 918; JP-A-2004026753).

Es común a todos los procedimientos descritos en la bibliografía para la preparación de MDA mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido que durante la reacción se forman cromóforos que tiñen el MDA generado. Estas tinciones no se impiden ni se eliminan o solo se impiden o se eliminan de manera insuficiente durante la neutralización del catalizador ácido y la eliminación de la anilina empleada en exceso durante la reacción y llevan, durante la fosgenación posterior del MDA a los di- y poliisocianatos correspondientes de la serie del difenilmetano y su tratamiento posterior (separación del disolvente, separación del MDI monomérico), llevan con frecuencia a productos tenidos de color oscuro que, a su vez, dan como resultado espumas de poliuretano teñidas de color amarillento u otros materiales de poliuretano (PUR) teñidos. Aunque el color propio de los di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano no influye negativamente en las propiedades mecánicas de los poliuretanos producidos a partir de los mismos, se prefieren los productos claros debido a su buena variabilidad en el proceso de producción del procesador, por ejemplo en cuanto a la transparencia a través de una capa de cubierta delgada y posibilidades de configuración de color.

No han faltado intentos para evitar las tinciones del MDA y del MDI preparado a partir del mismo.

En el documento EP 1 270 544 B1 se describe un procedimiento para la preparación de MDA con minimización del contenido en productos secundarios indeseados mediante la reacción de anilina con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, caracterizado porque se dispone, en un procedimiento semicontinuo, anilina y opcionalmente catalizador ácido, se alimentan formaldehído y opcionalmente catalizador ácido a través de un órgano de mezclado en un circuito en el que se mueven en un ciclo la anilina, opcionalmente catalizador ácido y opcionalmente formaldehído ya añadido, y tras la alimentación de al menos el 50% de la cantidad de formaldehído que va a alimentarse en total, se atempera la mezcla de reacción hasta una temperatura superior a 75°C. Se reclama en especial la minimización del contenido en N-metil-MDA, cuya disminución en el MDA, según la enseñanza del

documento EP 1 270 544 B1 durante una fosgenación posterior, llevará a un MDI bruto de un color más claro.

La mejora de los valores tricromáticos mediante una disminución del contenido en N-metil-MDA en el MDA generado a través de una alimentación especial de formaldehído también se basa en el siguiente procedimiento.

- 5 El documento DD-A-295 628 describe, para un procedimiento discontinuo, la adición del formaldehído en dos etapas durante la fase de condensación, teniendo lugar en la primera adición la cantidad principal del formaldehído a menor temperatura y teniendo lugar la segunda adición del formaldehído residual a temperatura igual o superior.

Los documentos EP-A-451 442 y DD-A-238 042 desvelan, para un procedimiento continuo, la adición de formaldehído a través de varias etapas de procedimiento.

- 10 Para mejorar los valores tricromáticos, el documento US-A-5 286 760 enseña, además de la minimización del contenido en N-metil-MDA, adicionalmente la minimización de los componentes secundarios acridán y acridina. El documento US-A-5 286 760 no modifica sin embargo la alimentación de formaldehído, sino las transposiciones siguientes a la reacción primaria del formaldehído con anilina. El documento US-A-5 286 760 describe, para una preparación continua de MDA, una neutralización parcial de la mezcla de reacción entre la fase de condensación de dos moléculas de anilina y una molécula de formaldehído y la transposición posterior de las aminobencilaminas formadas de manera intermedia, abreviadas ABA, para dar MDA.

- 15 Sobre todo en las transposiciones, interviene así mismo el documento US-A-5 310 769. El documento US-A-5 310 769 describe un proceso para la preparación de poliaminas de la serie del difenilmetano mediante condensación de anilina con formaldehído, posterior reacción en presencia de un catalizador ácido, neutralización del catalizador ácido tras la reacción completa y purificación de la mezcla de di- y poliamina resultante mediante separación por
20 destilación de la amina aromática en exceso, caracterizado porque en una variante preferida

a) se hace reaccionar anilina con formaldehído en una relación molar de 1,5:1 a 10:1 a temperaturas entre 10 y 150°C,

- 25 b) después se añade a la mezcla de reacción un catalizador ácido en la relación molar de anilina con respecto a catalizador ácido de 2:1 a 100:1 a temperaturas entre 10 y 150°C, a este respecto el agua generada durante la reacción de condensación se separa o bien antes o bien después de la etapa b),

c) a continuación se aumenta la temperatura de la mezcla obtenida en la etapa b) al menos 40°C en el plazo de 15 minutos y entonces se calienta adicionalmente hasta la temperatura final entre 105 y 200°C y se mantiene durante 10 a 300 minutos tras el aumento de temperatura.

- 30 El documento US-A-5 310 769 enseña que mediante el control de la temperatura especial durante las etapas de condensación y transposición, se obtiene una mezcla de di- y poliamina de la serie del difenilmetano, cuya fosgenación posterior hace especialmente accesibles las espumas de poliuretano claras.

Mezclas de di- y poliamina de la serie del difenilmetano, cuya fosgenación posterior lleva a poliisocianatos de coloración fuertemente reducida, se obtienen de acuerdo con el documento US-A-4 792 624 también empleando un procedimiento que se caracteriza porque

- 35 a) entremezclar intensivamente corrientes que fluyen rápidamente de clorhidrato de anilina acuoso y formaldehído acuoso en una relación de 1,6 a 8 moles de anilina por mol de formaldehído en la entrada de un reactor tubular, de esta manera se genera de inmediato una mezcla que contiene aminobencilaminas,

b) la mezcla generada según a) se conduce a continuación a través de una zona de reacción enfriada, en la que el contenido en aminobencilaminas en la mezcla aumenta al menos hasta el 30 % en peso,

- 40 c) la mezcla de reacción se extrae de la zona de reacción enfriada en la medida que la mezcla de reacción fluye de la etapa a),

d) la mezcla de reacción de la zona de reacción enfriada se conduce entonces a través de una zona de transposición con temperaturas de 60° a 200°C, a este respecto se forma la poliamina de la serie del difenilmetano,

- 45 e) la mezcla de reacción se extrae de la zona de transposición en la medida que se alimenta mezcla de reacción a la zona de transposición,

f) la mezcla de reacción de la zona de transposición se alimenta continuamente a una zona de neutralización en la que se neutralizan los componentes ácidos, entonces se separan anilina y agua de la mezcla de reacción, de modo que se obtiene una poliamina libre de anilina de la serie del difenilmetano,

- 50 g) la mezcla de poliamina se extrae de la etapa f) en la medida que se alimenta mezcla de reacción a la fase de neutralización o destilación,

h) la cantidad principal de la mezcla de poliamina obtenida se expulsa en un tanque de almacenamiento, una corriente parcial de la mezcla de poliamina en la medida del 1 al 40 % en peso, con respecto a los pesos iniciales purificados de las cantidades de anilina, clorhidrato de anilina y formaldehído alimentadas en la etapa a), sin embargo se recircula a la etapa b) y se hace pasar en el proceso continuo a) a h) de nuevo por las etapas b) a h).

De acuerdo con el documento US-A-4 792 624 es esencial a este respecto una mejora del valor colorimétrico máximo de modo que se separa la anilina en exceso empleada en el proceso del MDA, antes de que se añada el MDA a las bencilaminas. Además, según la enseñanza del documento US-A-4 792 624 se consigue la coloración mejorada solo cuando la poliamina recirculada se añade allí donde están presentes aminobencilaminas, y no en la fase en la que reaccionan en primer lugar anilina y formaldehído.

El documento EP 1 813 598 A1 enseña que el uso de anilina, que contiene menos del 3 % en peso, preferentemente del 0,001 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 1 % en peso de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano, con respecto al peso de la anilina empleada, durante la preparación de MDA, repercute ventajosamente en el color del MDI preparado a partir del mismo mediante fosgenación. Las di- y poliaminas contenidas en la anilina de la serie del difenilmetano llegan a la amina empleada para la preparación de MDA, dado que habitualmente en la preparación de MDA se emplea anilina en exceso, y el exceso, después de por ejemplo la separación destilativa del producto, se recircula de nuevo al proceso.

Otros componentes secundarios contenidos en la anilina se exponen por ejemplo en RD 510004 (Research Disclosure Journal, publicación de octubre de 2006), así por ejemplo ciclohexilamina, ciclohexanol, ciclohexanona, fenol etc., sin que se mencione en qué contenidos están contenidos estos componentes secundarios en la anilina y si tienen y cuáles son las influencias que tienen estos componentes secundarios sobre la calidad del MDA y del MDI obtenido a partir del mismo.

Es común a muchos de los procedimientos citados anteriormente y descritos en la bibliografía para la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano mediante reacción de anilina con formalina en presencia de catalizadores ácidos que estos, mediante modificación de los parámetros de procedimiento individuales, por ejemplo de la dosificación de componentes, de la concentración de catalizador ácido, del control de temperatura o también la composición de producto en las transposiciones, consiguen en cada caso mejoras en la coloración de las mezclas generadas de di- y poliamina de la serie del difenilmetano o de los isocianatos o poliuretanos generados a partir de las mismas. No obstante, existe además la necesidad de nuevos procedimientos con mejoras de color aún mayores.

Este objetivo pudo conseguirse sorprendentemente porque en la preparación de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, se emplea una anilina, que contiene en total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina. La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido, en el que la anilina empleada contiene en total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo y que comprenden cetonas (ciclo)alifáticas, que dado el caso están insaturadas y/o sustituidas, o que pueden generarse mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina y que comprenden bases de Schiff.

Las indicaciones realizadas anteriormente se entienden como la suma de los contenidos de los compuestos que contienen grupos carbonilo individuales y los compuestos generados a partir de los mismos mediante reacción con anilina. Preferentemente, los compuestos que contienen grupos carbonilo individuales o compuestos generados individualmente a partir de ellos mediante reacción con anilina tienen un contenido inferior al 0,4 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,25 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,2 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada.

Los compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo, y los compuestos que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina, pueden proceder o bien de la anilina recién introducida, están contenidos en la anilina recirculada o se forman en el transcurso de la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano como productos secundarios. Pueden enriquecerse dado del caso en el ciclo de anilina y alcanzar contenidos que se encuentran por encima de los de la anilina reciente.

Además de los compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo y los compuestos, que pueden generarse mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina, en la anilina están contenidas en general también aún otras impurezas, que pueden influir negativamente el color del MDI. No obstante no está marcada su influencia sobre el color del MDI tras la fosgenación del MDA. No obstante, el contenido de estas impurezas en la anilina deberá mantenerse lo más bajo posible. Estas impurezas contenidas en la anilina en general comprenden, entre otros, los siguientes compuestos o clases de compuestos, debiendo considerarse la enumeración como ejemplar y no limitante: hidrocarburos (ciclo)alifáticos dado el caso insaturados y/o sustituidos

tales como ciclohexano, ciclohexeno y metilciclohexano, hidrocarburos aromáticos dado el caso sustituidos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y los xilenos isoméricos, compuestos nitroaromáticos tales como nitrobenceno, los dinitrobencenos isoméricos, los nitrotoluenos isoméricos y los dinitrotoluenos isoméricos, alcoholes (ciclo)alifáticos dado el caso insaturados y/o sustituidos tales como ciclohexanol, fenoles dado el caso sustituidos tales como y los cresoles isoméricos, aminas primarias, secundarias o terciarias (ciclo)alifáticas dado el caso insaturadas y/o sustituidas tales como ciclohexilamina, N,N-diciclohexilamina y N-metilciclohexilamina, mono-, di- y poliaminas primarias, secundarias o terciarias aromáticas dado el caso sustituidas en las partes aromáticas o en el nitrógeno, tales como o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, N-metilanilina, N-etilanilina, N,N-dietilanilina, las N-etiltoluidinas isoméricas, las N,N-dietiltoluidinas isoméricas, N-ciclohexilanilina, difenilamina o-aminofenol, m-aminofenol, p-aminofenol y o-aminodifenilo, di- y poliaminas de la serie del difenilmetano (MDA), compuestos heteroaromáticos que contienen nitrógeno o estructuras derivadas de los mismos tales como fenazina, acridina, acridán, piridina y quinazolininas dado el caso sustituidas y/o dado el caso (parcialmente) saturadas tales como N-fenildihidroquinazolina y N-feniltetrahidroquinazolina.

Aunque las impurezas que contienen grupos amino en la anilina son ya conocidas en el estado de la técnica y en muchos casos se identificaron como posible causa de problemas de calidad (por ejemplo para valores cromáticos elevados en las mezclas generadas de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano o de los isocianatos y poliuretanos generados a partir de las mismas), algunos compuestos/clases de compuestos contenidos en la anilina han de considerarse mayormente inertes. Estas apenas se tienen en cuenta como causas de considerables problemas de calidad, entre otros, valores colorimétricos elevados, en las mezclas generadas de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano o los isocianatos y poliuretanos generados a partir de las mismas.

Esto es válido, por ejemplo para alcoholes (ciclo)alifáticos dado el caso insaturados y/o sustituidos tales como ciclohexanol, cuya presencia en la anilina no lleva a valores colorimétricos elevados en las mezclas de di- y poliamina generadas de la serie del difenilmetano o los isocianatos y poliuretanos generados a partir de las mismas.

Por lo tanto, es totalmente sorprendente que la clase de compuestos estructuralmente similares a los alcoholes principalmente inertes, de los compuestos que contienen grupos carbonilo (en particular la clase de compuestos de las cetonas (ciclo)alifáticas dado el caso insaturadas y/o sustituidas tales como por ejemplo ciclohexanona, y los productos generados a partir de las mismas mediante reacción con anilina, por ejemplo bases de Schiff tales como N-fenilciclohexilimina) provocan considerables problemas de calidad y en particular valores colorimétricos elevados en las mezclas generadas de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano o los isocianatos (di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano) y poliuretanos generados a partir de las mismas.

El uso de acuerdo con la invención de anilina que contiene en total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina, es de especial importancia en la medida que la reacción de anilina con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos para el ajuste del contenido deseado de diaminas así como para salvaguardar la manejabilidad de las mezclas de reacción, se lleva a cabo siempre con un exceso de anilina. Este exceso de anilina debe separarse durante el tratamiento de las mezclas de di- y poliamina de la serie del difenilmetano y para salvaguardar el equilibrio de masas exterior recircularse de nuevo a las fases de reacción del procedimiento. La anilina consumida en el transcurso de la síntesis de MDA se completa en forma de anilina reciente. Es decir, preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido, preferentemente de ácido clorhídrico, se lleva a cabo de modo que la anilina se emplea en exceso estequiométrico, la anilina en exceso se separa tras la reacción y se recircula al menos parcialmente de nuevo a la reacción de anilina y formaldehído.

La separación del exceso de anilina de la mezcla de reacción obtenida durante la reacción de anilina y formaldehído se produce habitualmente por destilación, separándose así mismo el agua aún adherida a la mezcla de poliamina.

Dado el caso, para la purificación de las aguas de desecho, que se producen durante la reacción de anilina con formalina (formaldehído) en presencia de catalizadores ácidos con posterior neutralización y separación y tratamiento de la fase orgánica, se extraen las aguas de desecho, tal como es habitual de acuerdo con el estado de la técnica (documento JP 2004026753), con un disolvente hidrófobo empleado adicionalmente. Como alternativa a la purificación de las aguas de desecho, pueden mezclarse las aguas de desecho con los condensados no tratados adicionalmente procedentes de la separación de anilina o anilina reciente, a lo que le sigue una separación de fases. La fase orgánica obtenida a este respecto puede recircularse entonces tal como se describió anteriormente a las fases de síntesis del procedimiento.

La invención se refiere preferentemente a un procedimiento para la preparación de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano, en el que

a) se hacen reaccionar anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido para dar una mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas, conteniendo la anilina empleada en total menos del 0,5 % en peso,

preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina, y

- 5 b) se neutraliza la mezcla de reacción que contiene di- y poliaminas, y
- c) se separa la mezcla de reacción neutralizada que contiene di- y poliaminas en una fase orgánica que contiene di- y poliaminas y una fase acuosa, y
- d) dado el caso se lava con agua la fase orgánica, y
- e) se separa por destilación de la fase orgánica la anilina en exceso, y
- 10 f) se reúnen en parte o completamente las aguas de desecho y condensados producidos en las etapas a) - e), reuniéndose en cada caso al menos en parte al menos las aguas de desecho y condensados obtenidos en las etapas c) y e) en cada caso, y obteniéndose una mezcla que contiene agua, di- y poliaminas, anilina y sales del catalizador empleado en la etapa a), y
- 15 g) se somete la mezcla obtenida en la etapa f) a una separación de fases, obteniéndose una anilina que contiene agua así como di- y poliaminas, y
- h) se recircula la anilina obtenida durante la separación de fases a continuación al menos en parte en la reacción en la etapa a).

Preferentemente se alimenta la anilina obtenida con la separación de fases en la etapa g) que contiene agua así como di- y poliaminas adicionalmente en parte en una de las etapas b) a e).

- 20 Preferentemente, se someten las aguas de desecho extraídas obtenidas en la etapa g) a una extracción con anilina, preferentemente anilina recién introducida. Además, preferentemente se añaden los extractos obtenidos a este respecto preferentemente a la mezcla obtenida en la etapa f).

- 25 El uso de anilina descrito para generar mezclas de di- y poliaminas con bajos valores colorimétricos, que contiene en total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina, puede tener lugar en todos los procedimientos conocidos para la preparación de MDA a partir de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. Preferentemente, sin embargo, como catalizador ácido se emplea ácido clorhídrico. Es esencial únicamente que se mantengan los valores indicados del contenido de las impurezas mencionadas anteriormente en la anilina empleada en los aparatos de la reacción de una fase o varias fases de la anilina con formaldehído, y se eviten concentraciones excesivas puntuales. Preferentemente, sin embargo, como catalizador ácido se emplea un catalizador homogéneo, de manera especialmente preferente ácido clorhídrico. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos, los mecanismos de reacción que transcurren se superponen por otras influencias, tales como por ejemplo fenómenos de transporte.
- 30
- 35

- 40 Preferentemente, la anilina empleada en la etapa a) se prepara reuniendo al menos una cantidad parcial de la anilina obtenida en la etapa g) que contiene di- y poliaminas con anilina procedente de otras fuentes, preferentemente anilina reciente. A este respecto es esencial que la anilina empleada contenga en total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina. Posibles excesos de la anilina obtenida en la etapa g) que contiene agua así como di- y poliaminas se alimentan preferentemente a la neutralización y / o tratamiento de las mezclas de di- y poliamina (etapas b) - e)).

- 45 Este modo de proceder garantiza, por un lado, el bajo contenido en di- y poliaminas necesario para la preparación de mezclas claras de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano o de los isocianatos y poliuretanos preparados a partir de las mismas, en la anilina empleada en la reacción en la etapa a). Por otro lado, este modo de proceder minimiza ventajosamente el gasto necesario para el tratamiento de las mezclas de poliamina en la etapa e) así como el uso de energía necesario para el tratamiento de los extractos obtenidos en la etapa g). Puesto que la preparación de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano tiene lugar industrialmente a una escala tan grande que incluso pequeñas mejoras económicas de procedimientos a escala industrial importantes de este tipo son de gran interés económico.
- 50

- 55 Preferentemente, en la etapa a) se hace reaccionar la anilina, la anilina contiene en total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de

compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina, en primer lugar con formaldehído en una relación molar de preferentemente 1,6:1 a 10:1, de manera especialmente preferente entre 1,6: 1 y 4,0:1, y a una temperatura de preferentemente entre 10 y 150°C, de manera especialmente preferente entre 75 y 110°C.

5 Entonces, se añade a la mezcla de reacción preferentemente un catalizador ácido en una relación molar de anilina con respecto a catalizador ácido de preferentemente 2:1 a 100:1 (de manera correspondiente a un grado de protonación de la anilina del 50 al 1 %), de manera especialmente preferente de 4:1 a 20:1, a una temperatura de preferentemente 10 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 35 a 75°C. Como catalizador ácido se emplea preferentemente ácido clorhídrico.

10 El agua generada durante la condensación del formaldehído con la anilina e introducida dado el caso con el formaldehído se separa a este respecto preferentemente total o parcialmente antes de la adición de catalizador (por ejemplo mediante separación de fases) o después (por ejemplo mediante condensación y descarga de los condensados obtenidos a este respecto).

15 La mezcla de reacción se calienta a continuación preferentemente hasta temperaturas de entre 100 y 180°C, de manera especialmente preferente de entre 130 - 160°C, y tras alcanzar la temperatura final se mantiene a esta temperatura durante 5 a 300 minutos.

En la etapa b) se neutraliza la mezcla de reacción que contiene MDA a continuación dado el caso con la adición de agua y / o anilina. Preferentemente, la neutralización tiene lugar con hidróxido de sodio.

20 A continuación se separa la mezcla de reacción que contiene MDA neutralizada en la etapa c) en una fase orgánica que contiene MDA y una fase acuosa. Esto puede ayudarse mediante la adición de anilina y/o agua. Si la separación de fases se ayuda mediante la adición de anilina y/o agua, entonces su adición tiene lugar preferentemente ya con mezclado intensivo en la neutralización. A este respecto, el mezclado puede tener lugar en tramos de mezclado con mezcladoras estáticas, en marmitas agitadoras o cascadas de marmitas agitadoras o también en una combinación de tramos de mezclado y marmitas agitadoras. La mezcla de reacción neutralizada y diluida mediante la adición de anilina y/o agua se alimenta a continuación preferentemente a un aparato que, debido a su configuración y/o
25 montajes es especialmente adecuado para la separación en una fase orgánica que contiene MDA y una fase acuosa. Se emplean preferentemente frascos de ebullición con la coalescencia de los paquetes de placas que soportan las dos fases como montajes.

30 En la etapa d) se lava dado el caso la fase orgánica que contiene MDA preferentemente a temperaturas de entre 50 y 150 °C, de manera especialmente preferente de entre 80 y 110 °C con agua en una relación de agua con respecto a fase orgánica de 0,05 - 2 : 1.

La fase orgánica obtenida en la etapa c) se purifica, dado el caso tras haber tenido lugar el lavado en la etapa d), a continuación en la etapa e) en una destilación de anilina, obteniéndose un MDA purificado y un condensado que contiene anilina y agua.

35 Las aguas de desecho obtenidas en las etapas a) a e), tales como la fase acuosa de la etapa c), las aguas de lavado de la etapa d) y el condensado de la etapa e) y dado el caso aguas de proceso adicionales tales como por ejemplo caldos condensados adicionales o fases acuosas obtenidas en la etapa a), se reúnen a continuación en parte o por completo en la etapa f). A este respecto se reúnen al menos las aguas de desecho y condensados obtenidos en las etapas c) y e) en cada caso al menos en parte, preferentemente en cada caso en al menos el 50%.
40 A este respecto se obtiene una mezcla que contiene preferentemente agua así como del 0,001 - 5 % en peso de MDA, el 0,5 - 60 % en peso de anilina y el 1 - 25 % en peso de sales del catalizador ácido empleado en la etapa a), en cada caso con respecto al peso de la mezcla.

45 La mezcla obtenida en la etapa f) se somete entonces en la etapa g) preferentemente a una temperatura de entre 30 y 120 °C, preferentemente 70 - 110 °C, a una separación de fases, obteniéndose una anilina que contiene di- y poliaminas.

Opcionalmente, las aguas de desecho obtenidas en la etapa g) pueden extraerse en una etapa adicional de una extracción con anilina, preferentemente con anilina recién introducida, preferentemente a una temperatura de entre 30 y 120 °C, preferentemente 70 - 110 °C, con anilina en la relación en peso de anilina con respecto a aguas de desecho de preferentemente 0,05 -1:1, preferentemente 0,1 - 0,3:1, alimentándose los extractos ventajosamente a la
50 mezcla preparada en la etapa f). A este respecto la extracción tiene lugar preferentemente en varias fases y en contracorriente. Preferentemente se emplea anilina como único agente de extracción.

Ventajosamente, la extracción se ayuda con anilina recién introducida mediante la separación de fases llevada a cabo en la etapa f) (que va acompañada de una extracción) y la extracción llevada a cabo en la etapa g) de las aguas de desecho con los condensados de la etanilización destilativa llevada a cabo en la etapa e). De este modo
55 son necesarios pocos usos de anilina reciente para la extracción. A este respecto, debido a la ausencia de fenol de los condensados, se obtienen escasas cargas de fenol en las aguas de desecho extraídas.

Es ventajosa la separación destilativa de la anilina a partir de las aguas de desecho extraídas. La anilina forma con agua un azeótropo de bajo punto de ebullición, de modo que la separación destilativa de la anilina puede llevarse a cabo a una presión (dado el caso solo ligeramente) reducida, que puede ajustarse fácilmente y manipularse técnicamente, a temperaturas por debajo de 100 °C, entonces incluso pueden emplearse calentamientos de manera ventajosa como energía en la recuperación destilativa de la anilina.

Los condensados obtenidos en la separación destilativa de la anilina de las aguas de desecho extraídas contienen un alto porcentaje de agua. Los condensados pueden emplearse por lo tanto de manera ventajosa total o parcialmente como aguas de dilución en la neutralización en la etapa b) y como aguas de lavado en la etapa d), de manera especialmente preferente en primer lugar como aguas de lavado en la etapa d), entonces como aguas de dilución en la neutralización en la etapa b). A este respecto se hace posible un mayor uso de detergente, sin aumentar la producción de aguas de desecho del procedimiento.

Si durante la separación destilativa de la anilina de las aguas de desecho extraídas se condensan los caldos en varias fases, puede generarse ventajosamente una fracción que contiene metanol y otros componentes de bajo punto de ebullición en altas concentraciones. Por un lado, se reduce ventajosamente con ello el nivel de metanol en las fases de procedimiento, por otro lado puede emplearse esta fracción de manera ventajosa como sustituto de combustible.

En la etapa h) se recircula, por último, la anilina obtenida durante la separación de fases en la etapa g), que contiene agua así como di- y poliaminas en parte o por completo a la etapa a). Preferentemente, a este respecto se emplea la anilina recirculada sin tratamiento adicional en la reacción en la etapa a). Dado el caso, se emplea una parte adicional en una de las etapas de proceso b) - e).

El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza, por un lado, por un manejo especialmente sencillo de las corrientes que contienen anilina producidas durante el tratamiento extractivo de sus aguas de desecho y condensados. Las poliaminas preparadas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan además bajos contenidos en cromóforos y pueden hacerse reaccionar ventajosamente para dar isocianatos poco coloreados o productos de poliuretano claros. A este respecto, la fosgenación de las poliaminas así como el aislamiento de los poliisocianatos obtenidos a este respecto y su reacción para dar productos de poliuretano se llevan a cabo de acuerdo con los procedimientos técnicos conocidos.

En cuanto al procedimiento de acuerdo con la invención es nuevo y esencial que en la reacción de anilina y formaldehído se emplea una anilina que contiene total menos del 0,5 % en peso, preferentemente del 0,0001 al 0,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,0001 al 0,3 % en peso, y en particular preferentemente del 0,0001 al 0,25 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina. Mediante el bajo contenido en impurezas que contienen grupos carbonilo y en compuestos que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina en la anilina empleada se obtienen valores colorimétricos mejorados de las di- y poliaminas de la serie del difenilmetano y los di- y poliisocianatos preparados a partir de las mismas de la serie del difenilmetano o poliuretanos.

Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de modo que la extracción tiene lugar con anilina después de la separación de fases de la mezcla de reacción neutralizada que contiene MDA, a este respecto solo tiene lugar la extracción de la fase acuosa con anilina y para ello se emplean principalmente los condensados que contienen anilina obtenidos en la etapa e) de la separación destilativa de la anilina como agente de extracción en la etapa g). Entonces la separación de fases en la etapa g) tiene lugar realmente con extracción simultánea de la fase acuosa mediante la anilina contenida en los condensados de alto contenido en anilina (fase orgánica). La mezcla de reacción que contiene aún ambas fases o la fase orgánica obtenida después de la separación de fases no se extrae con anilina según el procedimiento de acuerdo con la invención. Mediante la separación de las aguas de desecho y el uso de los condensados, a diferencia del estado de la técnica, puede suprimirse el uso y el tratamiento de un disolvente hidrófobo adicional y sin necesidad, si lo son, solo cantidades extraordinariamente bajas de anilina recién introducida para el tratamiento de las aguas de desecho.

La coloración de los di- y poliisocianatos puede caracterizarse por dos máximos de absorción en la región UV visible a 430 o 520 nm. A este respecto, debido a la experiencia correspondiente, a partir de estos valores, puede predecirse la coloración de los productos de poliuretano preparados a partir de los di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano. El valor a 430 nm corresponde a una coloración amarillo-marrón, el valor a 520 nm a una coloración gris. Valores de absorción más bajos de los di- y poliisocianatos corresponden a coloraciones más bajas o más claras de los productos de poliuretano producidos a partir de estos di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

Los procedimientos de acuerdo con la invención se describirán en detalle por medio de los siguientes Ejemplos:

Ejemplos

Instrucciones de trabajo generales para la preparación de MDA:

Materiales de partida:

- anilina
- formaldehído, solución al 32 % en peso en agua (también denominado formalina)
- ácido clorhídrico acuoso al 30 % en peso
- 5 • hidróxido de sodio al 50 % en peso
- agua destilada

10 A 279 g de anilina pura (es decir, anilina que no contiene un contenido medible en compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina) al que se añade dado el caso ciclohexanol, ciclohexanona o N-fenilciclohexilamina (véase la Tabla 1), se añaden gota a gota a 80°C con agitación en el plazo de 20 min 134 g de una solución de formaldehído al 32 % en peso. Después de la adición se agita durante 5 min más y a 80°C se efectúa una separación de fases. La fase orgánica, la aminorada, se mezcla a continuación a 35°C en el plazo de 30 min con agitación con 91 g de un ácido clorhídrico acuoso al 30 % en peso. Después de 30 min de agitación a 35°C se calienta la mezcla de reacción hasta 60°C y se agita durante 30 min más a 60°C. A continuación se aumenta la temperatura de reacción hasta 104°C. A esta temperatura se agita la mezcla de reacción durante 10 horas más, para completar la reacción.

20 La mezcla de reacción ácida así preparada se mezcla en un recipiente agitador a una temperatura de 95-100°C con agitación con 72 g de un hidróxido de sodio al 50 % en peso y 100 g de agua. La mezcla bifásica generada se agita posteriormente durante aproximadamente 15 min a 95-100°C. Después de la separación de la fase acuosa se lava la fase orgánica dos veces con en cada caso 300 ml de agua destilada, calentándose tras la adición del agua con agitación durante aproximadamente 5 min hasta la temperatura de reflujo y separándose a continuación la fase acuosa.

25 Después del segundo lavado, se transfiere la fase orgánica a un aparato de destilación. En el vacío por chorro de agua (aproximadamente 20 mbar) se separan por destilación agua y anilina. La destilación se interrumpe cuando la temperatura de la cola de la columna alcanza aproximadamente 280°C y comienza a destilar MDA de 2 núcleos. La cola de destilación (producto) se enfría, tras airear el aparato de destilación con nitrógeno se transfiere a un recipiente de almacenamiento y se almacena bajo nitrógeno. El MDA obtenido tiene un porcentaje de 2 núcleos de aproximadamente el 63 %.

Instrucciones de trabajo generales para la fosgenación:**30 Materiales de partida:**

- MDA, obtenido mediante condensación catalizada por ácido de anilina con formaldehído de acuerdo con las instrucciones de trabajo generales anteriores
- Clorobenceno anhidro
- Fosgeno

35 Se disuelven 50 g del MDA en 255 ml de clorobenceno, se calienta hasta 55°C y en el plazo de 10 s con agitación intensa, se añade a una solución atemperada a 0°C de 105 g de fosgeno en 310 ml de clorobenceno. La suspensión se calienta mediante paso de fosgeno en el plazo de 45 min hasta 100°C y a continuación durante 10 min hasta temperatura ambiente. Tras 10 min más a esta temperatura, se separa por destilación el disolvente a presión reducida hasta una temperatura de la cola de la columna de 100°C. El isocianato bruto se calienta a continuación en un aparato de destilación a una presión de 4 a 6 mbar por medio de un ventilador de aire caliente hasta la primera transición de producto y, a continuación, se enfría en el plazo de 5 a min hasta temperatura ambiente. Del isocianato así obtenido se disuelve 1,0 g en clorobenceno y se diluye con clorobenceno hasta 50 ml. La extinción de la solución así obtenida se determina a las dos longitudes de onda 430 nm y 520 nm. Como aparato de medición se emplea un fotómetro Dr. Lange LICO 300. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

45

Tabla 1

	Aditivo		E 430	E 520
		[% en peso]		
Patrón	-	-	0,154	0,024
Ejemplo comparativo	ciclohexanol	0,5	0,134	0,021
Ejemplo 1	ciclohexanona	0,05	0,189	0,034
Ejemplo 2	ciclohexanona	0,1	0,221	0,042

(continuación)

	Aditivo		E 430	E 520
		[% en peso]		
Ejemplo 3	ciclohexanona	0,5	1,016	0,047
Ejemplo 4	ciclohexanona	1,0	1,676	0,074
Ejemplo 5	ciclohexanona	2,0	2,624	0,135
Ejemplo 6	N-fenilciclohexilimina	0,05	0,172	0,028
Ejemplo 7	N-fenilciclohexilimina	0,5	0,629	0,026
Ejemplo 8	N-fenilciclohexilimina	1,0	1,106	0,042
Ejemplo 9	N-fenilciclohexilimina	2,0	1,947	0,083

Resultado:

- 5 La comparación del patrón y los Ejemplos de acuerdo con la invención 1, 2 y 6 con los Ejemplos no de acuerdo con la invención, restantes, explica que la ciclohexanona y la N-fenilciclohexilimina que se forma a partir de la misma mediante reacción con anilina son compuestos que provocan una coloración intensa en mayores concentraciones. Esto se muestra en los valores de extinción muy elevados a 430 y 520 nm. Al mismo tiempo, la comparación del ejemplo comparativo con el patrón correspondiente muestra que, aunque el ciclohexanol es estructuralmente muy similar a la ciclohexanona, el ciclohexanol actúa, no obstante, de manera que apenas empeora el color. Por lo tanto,
- 10 puede clasificarse como extremadamente sorprendente el conocimiento de que los compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo con anilina, tales como ciclohexanona y la N-fenilciclohexilimina que resulta de los mismos mediante reacción con anilina, provocan un marcado efecto negativo sobre el color del producto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de di- y poliaminas de la serie del defenilmetano mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido, en el que la anilina empleada contiene en total menos del 0,5 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo y que comprenden cetonas (ciclo)alifáticas, que dado el caso están insaturadas y/o sustituidas, o que pueden generarse mediante reacción con anilina de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo y que comprenden bases de Schiff.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la anilina empleada contiene en total del 0,0001 al 0,4 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo o que se generan mediante reacción con anilina de estos compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la anilina empleada contiene en total menos del 0,4 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de cetonas (ciclo)alifáticas dado el caso insaturadas y/o sustituidas.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto que contiene grupos carbonilo es ciclohexanona.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la anilina empleada contiene en total menos del 0,4 % en peso, con respecto al peso de la anilina empleada, de bases de Schiff.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la base de Schiff es N-fenilciclohexilimina.
7. Procedimiento para la preparación de di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano, en el que se preparan di- y poliaminas de la serie del difenilmetano de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, y a continuación se hacen reaccionar con fosgeno para dar los di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano.