

414392

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Du.25002-SPAIN

Fe. 23-5-75

ICI CASE 25002



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE DIFENILMETANDIISOCIANATO

A PARTIR DE UNA MEZCLA EN BRUTO Y NO DESTILADA DE POLIISOCIANATOS.-

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres
S.W.1., Inglaterra.-

La presente invención se relaciona con la separación, por cristalización, de una fracción constante sustancialmente en diisocianatos a partir de una mezcla de diisocianatos y poliisocianatos superiores obtenidos por fosgenación de un condensado de anilina y formaldehído.

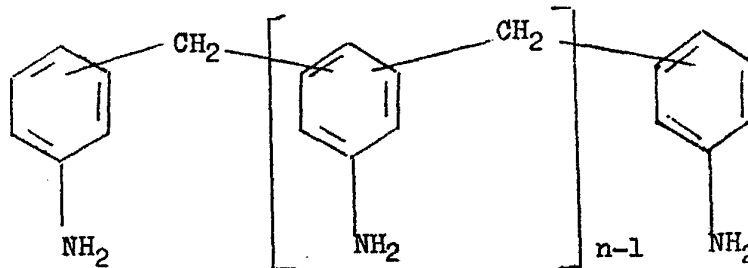
5.

414392⁻²⁻



La condensación de anilina y formaldehído en presencia de una variedad de catalizadores, que incluyen ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, se sabe que proporciona una mezcla de diaminas, triaminas, y poliaminas superiores de fórmula general:

5.



10.

donde n es un entero.

15.

La fosgenación de esta mezcla de aminas proporciona una mezcla de isocianatos que contienen diisocianatos, triisocianatos, tetraisocianatos y poliisocianatos superiores de una fórmula general que es similar a la indicada más arriba, con excepción de que se debe sustituir el grupo amino por el grupo isocianato. El diisocianato así obtenido es una mezcla de difenilmetandiisocianatos isómeros que consisten principalmente en 4,4'-diisocianatodifenilmetano con un poco del isómero 2,4'-y una pequeña cantidad de los isómeros 2,2'.

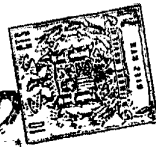
20.

25.

El 4,4'-difenilmetandiisocianato es útil como intermediario para la producción de poliuretanos bajo la forma de materiales plásticos colados, elastómeros, fibras, recubrimientos superficiales y materiales plásticos colados expandidos. Se prefiere los isómeros 4,4', libres de otros isómeros, para muchas finalidades aunque para algunas aplicaciones es posible tolerar pequeñas cantidades de otros isómeros, por ejemplo

30.

del isómero 2,4'. El 4,4'-difenilmetandiisocianato comercialmen-



te disponible contiene por lo general aproximadamente 2% del isómero 2,4'. Para ciertos usos, por ejemplo en materiales plásticos colados, es posible tolerar pequeñas cantidades de los polifenileno poliisocianatos superiores con puentes metileno.

5. Ya se propuso anteriormente obtener difenilmetandiisocianato por destilación a partir de la mezcla cruda de poliisocianatos obtenidos por fosgenación de la mezcla de poliamina cruda a partir de la condensación de anilina y formaldehído.

10. También se propuso purificar adicionalmente el diisocianato destilado para separar por cristalización las impurezas indeseables que contienen cloro.

15. Se ha comprobado ahora sorprendentemente que se puede obtener diisocianato de muy buena calidad directamente a partir de la mezcla de fosgenación cruda sin ninguna etapa de destilación previa. Se ha comprobado que para lograr esta cristalización satisfactoria a partir de la mezcla cruda de poliisocianato, es esencial que la mezcla cruda no fuera sometida a un tratamiento térmico a una temperatura superior a 150°C.

20. Normalmente se somete a tratamientos térmicos de esta clase, por ejemplo a temperaturas superiores a 150°C durante 5 min a 1 hr, estas composiciones de poliisocianato crudo de modo de reducir las impurezas que contienen cloro; la cristalización de diisocianato a partir de este material tratado con calor, resulta insatisfactoria en el sentido de que el material cristalizado es de una forma cristalina pobre y de tamaño fino de las partículas y los cristales contienen poliisocianatos ocluidos de una funcionalidad mayor de 2. Como resultado, resulta difícil la separación de sólidos con respecto al licor madre y el procedimiento tiene un rendimiento pobre.

30. Se ha comprobado que la aplicación de una técnica de



cristalización a una composición de poliisocianato crudo no tratada con calor, del tipo que se está describiendo, proporciona cristales que tienen una buena forma física fácilmente separables con respecto a los licores madre.

5. Se ha comprobado también que la cristalización, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, conduce a que una considerable cantidad de cualquier 2,4'-difenilmetandiisocianato, que está presente en la mezcla cruda, queda retenida en los licores madre mientras se comprueba que el cristalizado contiene una elevada proporción del isómero 4,4' con muy poca cantidad del isómero 2,4' indeseado.

10. Esta particularidad es de considerable importancia comercial debido a que hasta ahora ha sido necesario producir la poliamina, necesaria para fosgenación, haciendo reaccionar formaldehído con anilina en presencia de ácido clorhídrico aproximadamente equivalente a la anilina utilizada, de modo de reducir al mínimo la cantidad de 2,4'-diamina producida. Esta considerable cantidad de ácido debe ser finalmente neutralizada utilizando sosa cáustica y se debe lavar el producto de modo de librarlo de la gran cantidad de cloruro de sodio producido. El uso de menores proporciones de ácido en la condensación de anilina y formaldehído, por ejemplo 0,3 a 0,5 moles por cada mol de HCl de anilina da por resultado no solo una economía del costo del ácido utilizado, sino también del costo del álcali empleado para neutralización y además es considerablemente más fácil lavar la poliamina librándola de la sal.

15. El uso de bajas proporciones de ácido dá sin embargo por resultado que la poliamina contiene una cantidad considerablemente mayor de 2,4'-diamina y hasta ahora fué imposible utilizar este material para fosgenación en la producción de 4,4'-
- 20.
- 25.
- 30.



5. difenilmetandiisocianato puro. Esto se debe al hecho de que en el procedimiento de destilación utilizado anteriormente, no fué posible el fraccionamiento, salvo a un costo exorbitante, para separar el isómero 2,4'-diisocianato indeseado. Por lo tanto ha sido imposible emplear la poliamina de "bajo contenido de ácido" que es considerablemente más económica.

10. De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la separación de difenilmetandiisocianato con respecto a una mezcla de poliisocianato no destilado crudo que se obtiene por fosgenación de las poliaminas mixtas a partir de un condensado de anilina y formaldehído, llevándose a cabo la fosgenación por cristalización a partir de un poliisocianato no destilado crudo que no fué sometido a ningún periodo sustancial de calentamiento a una temperatura superior a 150°C.

15. Los materiales de partida para la preparación de la mezcla de poliisocianato crudo, son las poliaminas mixtas obtenidas de un condensado de anilina y formaldehído. Se lleva a cabo estas condensaciones en presencia de un catalizador, por ejemplo ácido clorhídrico.

20. Se puede preparar las poliaminas de condensado de anilina y formaldehído mediante cualquiera de los métodos conocidos. Se conoce la preparación de estas mezclas de poliaminas utilizando diversas proporciones entre anilina y formaldehído.

25. Se conoce la variación de la proporción de diamina en las poliaminas variando la relación entre anilina y formaldehído, pudiéndose utilizar cualquiera de las proporciones conocidas. Se prefiere emplear una mezcla de poliaminas que se produce a partir de anilina y formaldehído en las proporciones 4/1 a 1,5/1. Después de la condensación, se neutraliza el catalizador, se separa

30.



una capa acuosa y se separa por destilación la anilina y el agua en exceso de modo que quedan las poliaminas mixtas que consisten en diaminas, triaminas y homólogos superiores. Es ésta mezcla de poliaminas la que se utiliza en la fosgenación.

5. Según se mencionó más arriba, se puede aplicar el presente procedimiento a poliisocianatos a partir de poliaminas que contienen una proporción relativamente elevada de 2,4-diamina, es decir preparadas mediante el uso de una baja proporción de ácido clorhídrico como catalizador, como así también a poliaminas preparadas mediante el uso de cantidades de ácido clorhídrico que son equivalentes a la anilina utilizada.
10. Se puede llevar a cabo la fosgenación de las poliaminas mixtas mediante cualquiera de los numerosos procedimientos conocidos. La fosgenación se lleva por lo general, aunque no invariablemente, a cabo en presencia de un disolvente y, después de completar la fosgenación, se separa el disolvente por destilación.
15. Es innecesario separar la totalidad del disolvente contenido en el producto de fosgenación antes de la cristalización, habiéndose logrado buenos resultados al utilizar un material que contiene 5 a 50% de solvente residual. Como disolvente se prefiere el monoclorobenceno y el diclorobenceno. A medida que aumenta la proporción de disolvente remanente, es necesario llevar a cabo la cristalización a una temperatura más baja. Por otra parte la presencia de disolvente facilita operar en una manera continua, puesto que su presencia disminuye la viscosidad del licor madre hasta un valor significativo y facilita la separación del cristalizado.
20. Sin embargo, es esencial que, después de completar la fosgenación el poliisocianato crudo no sea sometido a ningún
25. tratamiento térmico sustancial a una temperatura superior a
- 30.



150°C. Durante la separación del disolvente con respecto al poliisocianato crudo, puede resultar necesario, si se separa la totalidad de los vestigios de disolvente, someter el poliisocianato crudo por ejemplo a un paso a través de un evaporador continuo de película delgada, a fin de separar los vestigios finales de disolvente. Se puede operar convenientemente este evaporador de película delgada a una temperatura de 150°C o más, aunque la exposición o tiempo de permanencia normalmente es solo del orden de unos pocos segundos y no se considera que esto represente un periodo sustancial de calentamiento por encima de 150°C.

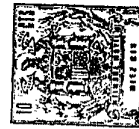
Se puede llevar a cabo el procedimiento de cristalización y separación, mediante enfriamiento del poliisocianato crudo, opcionalmente con agitación lenta, ya sea libre de disolvente o que contiene una proporción de disolvente, que puede ser el disolvente de fosgenación, hasta una temperatura a la cual comienzan a formarse los cristales y manteniendo entonces la mezcla a esta temperatura o a una temperatura más baja hasta que se halla separado en forma cristalina la proporción deseada de material cristalino. Se separa entonces el sólido y el líquido mediante cualquiera de los medios normales para separación de sólidos y líquidos, por ejemplo mediante filtración o acción centrífuga. Si se emplea un procedimiento de filtración, se puede facilitar la filtración mediante presión o succión. Si se emplea acción centrífuga los cristales sólidos quedan compactados debajo del líquido que se puede separar entonces por decantación o sifonamiento.

Para separar el licor madre con respecto a los cristales, se los puede lavar con disolvente enfriado.

La cristalización puede ser un procedimiento por tan-



- das o continuo. En un procedimiento por tandas es preferible sembrar la tanda, a medida que se la enfria, con cristales de una tanda anterior. En un procedimiento continuo, se puede alimentar el poliisocianato crudo a un tubo largo que es enfriado mediante una camisa y, a medida que el poliisocianato crudo pasa a través del mismo, se forman cristales en el tubo y la mezcla se convierte en una lechada. Es preferible proveer un agitador en el tubo para impulsar la lechada. Se puede controlar el grado de cristalización mediante el tiempo de permanencia en el tubo.
- 5.
- 10.
- Otro procedimiento de cristalización que se puede utilizar también, particularmente en gran escala, es bombear la alimentación del líquido a alta velocidad a través de un tubo enfriado o a través de una cantidad de tubos en serie, bajo condiciones tales que la agitación se produce por circulación turbulenta. Se puede asegurar buena transferencia térmica e impedir bloqueos mediante el uso de paletas montadas sobre un eje coaxial rotativo dentro del tubo y dispuesto de manera que las paletas raspan las paredes del tubo. Se puede obtener un prolongado tiempo de permanencia en este método reciclando la mayor parte de la lechada, por ejemplo con una relación de reciclación de 20:1. Cuando se emplea en serie una cantidad de tubos, se los puede operar a temperaturas sucesivamente decrecientes.
- 15.
- 20.
- Se puede separar el disolvente residual del licor madre mediante medios convencionales, por ejemplo en una columna o un evaporador de película delgada, y calentar el concentrado por ejemplo hasta 185-195°C durante 15 min, para disminuir el contenido de impurezas ácidas y que contienen cloro. Después del enfriamiento, se puede emplear el licor madre, así
- 25.
- 30.



tratado, como una composición de polifenilpolimetilenpoliisocianato para la producción de espumas de poliuretano rígido.

Variando las condiciones de cristalización, en particular la temperatura y el tiempo de permanencia durante la cristalización, es posible separar la mayor parte del diisocianato o separar solamente una proporción deseada. En el último caso, se puede ajustar el grado de cristalización de manera que el licor madre líquido contiene una proporción deseada de diisocianato de modo de formar un producto que útil en la fabricación de poliuretanos por ejemplo bajo la forma de materiales espumados rígidos. Por lo tanto, se puede emplear todos los productos del procedimiento sin ninguna otra pérdida que lo que se podría denominar pérdidas prácticas durante la cristalización.

El difenilmetandiisocianato, separado mediante el presente procedimiento de cristalización, comprende principalmente el isómero 4,4' con un poco del isómero 2,4', lo cual depende principalmente de la constitución del material de partida poliisocianato crudo. El contenido de cloro hidrolizable del material cristalizado es también menor que el del material de partida, puesto que estas impurezas tienden a quedar concentradas en los licores madre. También pueden estar presentes vestigios de poliisocianatos si es incompleta la separación de cristales con respecto a los licores madre.

Se puede purificar adicionalmente por destilación el difenilmetan diisocianato separado mediante el presente procedimiento, y esta combinación de procedimientos proporciona un material de pureza muy elevada. Sin embargo, esto no es esencial y se puede emplear el diisocianato, así separado, por ejemplo en la producción de materiales plásticos colados y recubrimientos superficiales de poliuretano. Se le puede

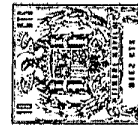


utilizar también para la preparación de composición líquida de diisocianato, por ejemplo por reacción con pequeñas cantidades de dioles o carbodiimidas.

5. Por lo tanto, el presente procedimiento, además de proveer difenilmetandiisocianato, de una alta norma de pureza es también útil para la producción de composiciones de poliisocianato que contienen diisocianato y poliisocianatos superiores, que son útiles para la preparación de espuma de poliuretano rígido.

10. Las vías hacia una serie de productos que se pueden fabricar mediante el uso del procedimiento de la presente invención, como punto de partida, están ilustradas en el dibujo que se acompaña.

15. En la única figura de dicho dibujo, se somete un poliisocianato crudo (1) preparado por fosgenación de la mezcla de poliaminas crudas a partir de un condensado de anilina y formaldehído, al procedimiento de cristalización (2) de modo de obtener una fracción cristalina (3) y licores madre (4). Se puede aislar el producto cristalino (5) que comprende 4,4'-difenilmetandiisocianato sustancialmente puro con un poco del isómero 2,4',(A) como tal y utilizándolo para la producción de poliuretanos en forma de materiales plásticos colados. Se puede tratar térmicamente (6) una parte o el total del producto A de modo de reducir aún más el contenido de cloro hidrolizable (7) y utilizarlo como una calidad de 4,4'-difenilmetandiisocianato no
25. destilado (8) de bajo contenido de cloro hidrolizable (B). Como otra alternativa, se puede destilar (7'-9) este material con una recuperación de hasta el 90% de modo de obtener un 4,4'-difenilmetandiisocianato de calidad notablemente elevada (10) que es apropiada para el uso en la producción de fibras de poliuretano, etc. (C).
30.



- Se puede tratar térmicamente (11) los licores madre del procedimiento de destilación original, separándose el disolvente durante este tratamiento y utilizar la mezcla (12) resultante de diisocianato y polifenilpolimetilenpoliisocianatos superiores (D), de bajo contenido controlado de cloro hidrolizable, para la producción de espuma de poliuretano y particularmente de la variedad rígida. Para este uso final, será normalmente necesario asegurar que solamente una parte del diisocianato ha sido separada en el procedimiento de cristalización, puesto que la mayoría de las composiciones de poliisocianato que se utilizan en la producción de poliuretanos de espuma rígida requieren la presencia de un porcentaje de diisocianato para proporcionar espumas de calidad satisfactoria.

- Resulta evidente que, ajustando apropiadamente la cantidad de diamina producida en la reacción entre anilina y formaldehído (es decir ajustando las proporciones de estos dos materiales) y ajustando el grado de cristalización de la fracción diisocianato, será posible aislar una composición de poliisocianato final con respecto a los licores madre, de cualquier composición deseada con respecto a la relación entre diisocianato y poliisocianato superior.

- Se puede regular también de tal manera el sistema completo que los residuos de la destilación, para obtener C, quedan incorporados a D.

- Por consiguiente, mediante una adaptación y combinación apropiadas del presente procedimiento, resulta posible producir 3 calidades de 4,4'-difenilmetandiisocianato y composición cruda de diisocianato y poliisocianato.

- Se ilustra la presente invención, aunque sin limitarla, mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso excepto cuando se indique

414392



lo contrario.

EJEMPLO 1A

5. A una composición de poliisocianato crudo, producida por fosgenación de un condensado de anilina y formaldehído preparado con una relación molar entre anilina, formaldehído y ácido clorhídrico de 3,5/1/1 y que contiene 8% de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 71% de 4,4'-difenilmetandiisocianato que tiene un valor de isocianato de 32,0% p/p y un contenido de cloro hidrolizable de 0,95% p/p, se la siembra con
10. un cristal de 4,4'-difenilmetandiisocianato puro y se la enfría a 8°C durante 15 min. Se centrifuga 45 partes de la lechada de cristales y líquido, así obtenida de modo de obtener 10 partes de un sólido blanco que contiene 96,8% de 4,4'-difenilmetandiisocianato y 2,4% de 2,4'-difenilmetandiisocianato con un valor de isocianato de 32,5% p/p y un contenido de cloro hidrolizable de 0,28% p/p. Del licor madre, 35
15. partes contienen 10: de 2,4'-difenilmetandiisocianato, 61% de 4,4'-difenilmetandiisocianato, y tiene un valor de isocianato de 31,5% p/p y un contenido de cloro hidrolizable de
20. 1,2% p/p.

Para demostrar las ventajas del presente procedimiento con respecto al tratamiento de un poliisocianato crudo que fué tratado térmicamente, se trata térmicamente una parte del mismo material de partida que el utilizado en el
25. ejemplo 1, a una temperatura de 190°C durante 15 min de modo de obtener un difenilmetandiisocianato polímero de color castaño oscuro al cual se utiliza entonces en el ejemplo 1B.

EJEMPLO 1B

30. A un difenilmetandiisocianato crudo tratado, que contiene 70% de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 8% de 2,4'-difenilmetandiisocianato, y que tiene un valor isocianato

414392



- de 31,4% p/p y un contenido de cloro hidrolizable de 0,23% p/p, se le siembra con cristales de 4,4'-difenilmetandiisocianato puro y se agita a temperaturas progresivamente más bajas. No se produce cristalización hasta que el líquido ha sido agitado a 0°C durante 1 1/2 hr. El sólido que se forma es fino y de color castaño claro. Se centrifuga 49 partes de la mezcla cremosa y se decanta el licor sobrenadante de modo de obtener 23 partes de un sólido húmedo al cual es difícil purificar más todavía. Contiene 74% de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 6% de 2,4'-difenilmetandiisocianato y tiene un valor de isocianato de 31,5% p/p y un contenido de cloro hidrolizable de 0,17% p/p. El licor sobrenadante, 26 partes, contiene 65% p/p de 4,4'-difenilmetandiisocianato, 9% de 2,4'-difenilmetandiisocianato, tiene un valor isocianato de 30,9% p/p y un contenido de cloro hidrolizable de 0,28% p/p.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2

- Con 5 partes de clorobenceno se mezcla 95 partes de composición de poliisocianato crudo producida por fosgenación de un condensado de anilina y formaldehído en que la relación entre anilina, formaldehído y HCl es 2,35 a 1 a 1 partes respectivamente, no tratada térmicamente, y que contiene 5,6% de 2,4'-difenilmetandiisocianato y 63,6% de 4,4'-difenilmetandiisocianato.
- 20.

- Se hace pasar lentamente la mezcla a lo largo de un tubo horizontal de 40 cm de longitud y un diámetro de 1,5 cm que contiene un agitador que impulsa lentamente la mezcla mediante una acción de hélice. Se enfría las paredes del tubo encamisado mediante agua a 9°C y el tiempo aproximado de permanencia de la mezcla en el tubo es 20 min.
- 25.
- 30.

414392



Se recoge la lechada que fluye del tubo y se la centrifuga de modo de obtener 95 partes de licor madre y 5 partes de un sólido blanco que, por análisis se comprueba que contiene 91,2% de 4,4'-difenilmetandiisocianato y 2,1% de 2,4'-difenilmentandiisocianato.

5.

Se funde a 40°C el sólido cristalino, 44,3 partes, y se le mezcla con 46,6 partes de glicerol oxipropilado de un peso molecular término medio de 410 que se encuentra a una temperatura de 110°C. Se cuele la mezcla en forma de una hoja de un es'esor de 4 mm, vertiéndola en un molde caliente y curándola durante 0,75 hr a 100°C. La hoja colada de material plástico de uretano es de color amarillo muy claro y completamente transparente.

10.

Las hojas producidas en una manera similar, pero utilizando la mezcla de poliisocianato crudo, son color castaño oscuro y son opacas.

15.

EJEMPLO 3

Se obtiene como tanda la misma mezcla de la composición de poliisocianato crudo, 95 partes, y clorobenceno, 5 partes, tal como se la utiliza como material de partida, y se la enfría lentamente con agitación, a 1°C, manteniéndosela a esta temperatura durante 30 min. Se separa los cristales así formados, 23 partes con respecto a los licores madre, 77 partes por centrifugación. Se recoge los cristales y se los calienta a 180°C durante 30 min, después de lo cual se los enfría rápidamente de modo de obtener un material que tiene el siguiente análisis: valor de isocianato 32,3% p/p, contenido de cloro hidrolizable 580 p.p.m., contenido de 2,4'-difenilmentandiisocianato 2,1%, y contenido de 4,4'-difenilmentandiisocianato 96,3%.

20.

25.

EJEMPLO 4

Se obtiene como una tanda 100 partes de una composi-

30.



414392

- ción de poliisocianato crudo que contiene 30 partes de clorobenceno, 3,9% de 2,4'-difenilmentandiisocianato y 44,5% de 4,4'-difenilmetandiisocianato, que tiene un valor isocianato de 22,4 % p/p y un contenido de cloro hidrolizable de 0,58% p/p,
5. y se enfría con agitación hasta -7 a -8°C, manteniéndosela a esta temperatura durante 1 hr. Mediante filtración bajo succión se separa entonces la lechada de cristales y licor madre, de modo de obtener una torta de filtro sólida, 17 partes, que contiene 1,3% de 2,4'-difenilmentandiisocianato y 95,8% de 4,4'-difenilmentandiisocianato, que tiene un valor isocianato de 32,8%
10. y un contenido de cloro hidrolizable de 0,18% p/p, y licor madre, 83 partes. La viscosidad de los licores madre a -8°C es 9 centistokes; la filtración es rápida y fácil y la forma física de los cristales es de tal naturaleza que queda muy poco solvente clorobenceno residual.
- 15.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 4 de Mayo de 1972, bajo el número 20847/72; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE DIFENILMETANDIISOCIANATO A PARTIR DE UNA MEZCLA EN BRUTO Y NO DESTILADA DE POLIISOCIANATOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.

By

414392



5. 1.- Procedimiento para la separación de difenilmetandiisocianato a partir de una mezcla en bruto y no destilada de poliisocianatos, obtenida por fosgenación de las poliaminas mixtas a partir de un condensado de anilina y formaldehído, caracterizado porque comprende cristalizar diisocianato a partir de dicho poliisocianato en bruto no destilado que no fué sometido a ningún periodo sustancial de calentamiento a una temperatura superior a 150°C.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se produce el condensado de anilina y formaldehído haciendo reaccionar anilina y formaldehído en proporciones de 4/1 y 1,5/1.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque durante la cristalización está presente 5 a 50% de disolvente.
20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cristalización es una cristalización por tandas y sembradas con cristales de diisocianato.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el proceso cristalización es un procedimiento continuo en el cual se bombea el poliisocianato en bruto líquido a alta velocidad a través de un tubo enfriado, o una cantidad de tubos en serie, bajo condiciones tales que se produce agitación por circulación turbulenta.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se recicla la lechada, así producida, a través del tubo o de los tubos.
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el difenilmetandiisocianato, separado por cristalización, es purificado adicional-

109



414392

mente por destilación.

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se aplica al difenilmetandiisocianato, separado por cristalización, un tratamiento térmico a 150°C, o una temperatura más elevada antes de la purificación adicional por destilación.

10. 9.- Procedimiento para la separación de difenilmetandiisocianato a partir de una mezcla en bruto y no destilada de poliisocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

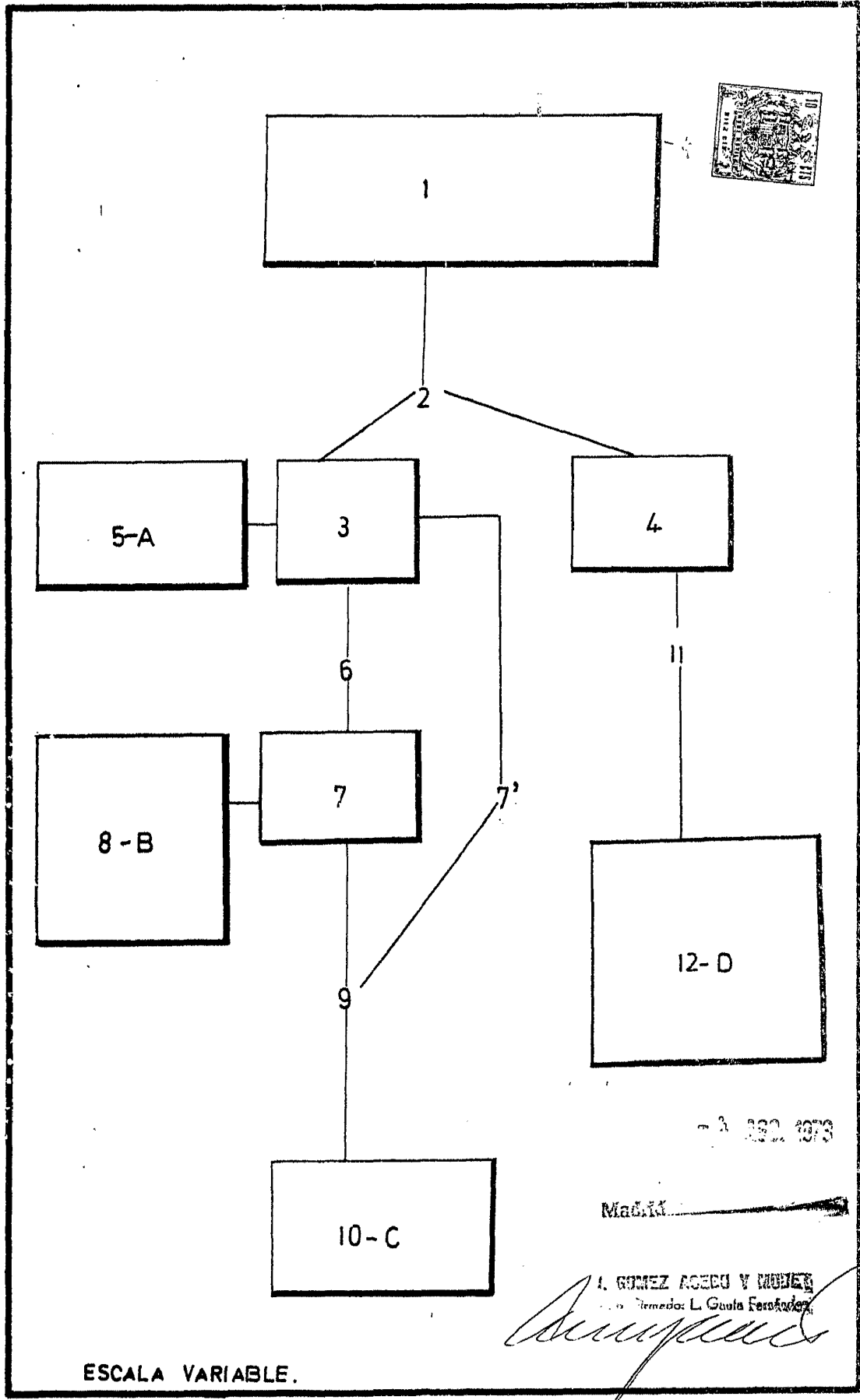
Madrid,

1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.-

L. GONZALEZ ACEDO
Firmado: L. Gosta Fero...

414382



ESCALA VARIABLE.

Madrid

I. GOMEZ ACEDO Y MORALES
Medico: L. Gula Ferraz