

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 304**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/78** (2006.01)

**C07C 209/86** (2006.01)

**C07C 211/50** (2006.01)

**C07C 263/10** (2006.01)

**C07C 265/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2008 E 08759665 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2155658**

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

30 Prioridad:

**04.06.2007 EP 07109480**

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

**18.04.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CARR, ROBERT;  
MULLER, PETER y  
MOUAZER, RABAH**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

**ES 2 401 304 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).

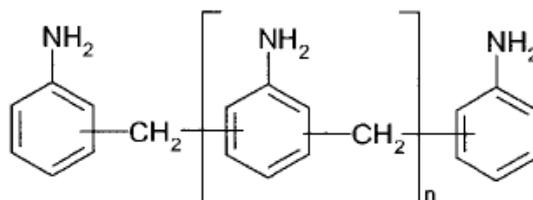
## DESCRIPCIÓN

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

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de di y poliaminas de la serie del difenilmetano.

Se entiende que las di y poliaminas de la serie del difenilmetano quieren decir compuestos y mezclas de compuestos de la siguiente estructura:

10



en la que n representa un número natural igual a o mayor que cero.

15 La preparación continua, discontinua o semicontinua de di y poliaminas de la serie del difenilmetano, también denominadas MDA en el siguiente texto, se describe en numerosas patentes y publicaciones. Véase 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). La preparación de estas poliaminas se lleva a cabo convencionalmente mediante la reacción de anilina y formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. Convencionalmente, se emplea ácido clorhídrico acuoso como catalizador ácido. Según la técnica anterior, el catalizador ácido se neutraliza mediante la adición de una base, y por tanto, se consume al final del procedimiento, y antes de las etapas finales de tratamiento final (tales como, por ejemplo, la eliminación de la anilina en exceso mediante destilación). Convencionalmente, se emplea formaldehído a nivel industrial como una disolución acuosa que está presente en concentraciones del 30 al 50% en peso. Sin embargo, también es posible emplear disoluciones acuosas de formaldehído de otra concentración, u otros compuestos que suministren grupos metileno. Otros compuestos adecuados de este tipo incluyen, por ejemplo, polioximetilenglicol, para-formaldehído, metilal o trioxano.

Los di y poliisocianatos de la serie del difenilmetano, denominados MDI en el siguiente texto, se preparan mediante fosgenación de las di y poliaminas (MDA) correspondientes. Los di y poliisocianatos de la serie del difenilmetano que se preparan de esta manera contienen de ese modo los diversos isómeros de isocianato y homólogos superiores de los mismos en la misma composición que las poliaminas a partir de las que se han preparado. Cualquiera de los muchos y variados procedimientos de fosgenación y tratamientos finales pueden aplicarse para la conversión en MDI de las MDA preparadas según el procedimiento actual.

35 Es crítico para el uso posterior de los poliisocianatos en la fabricación de poliuretanos u otros materiales o productos que los niveles de impurezas estén generalmente a concentraciones bajas y relativamente constantes. De especial interés a este respecto son los niveles de impurezas cloradas [produciendo el denominado cloro "ionizable" e "hidrolizable" y similares] que pueden interferir con los catalizadores de amina usados normalmente en la fabricación de poliuretano.

40 En el transcurso de la preparación de MDA, convencionalmente se neutraliza la mezcla de reacción ácida con una base. Tras la neutralización, convencionalmente se separa la fase orgánica de la fase acuosa en un recipiente de separación. La fase orgánica que contiene producto que queda tras haberse separado la fase acuosa, entonces se somete convencionalmente a etapas de tratamiento final adicionales, tales como un lavado con agua, y luego se libera de la anilina en exceso y otras sustancias presentes en la mezcla (por ejemplo, disolventes adicionales) mediante, por ejemplo, destilación, extracción o cristalización.

45 La experiencia en planta muestra, sin embargo, que la separación de la fase acuosa de la fase orgánica que contiene producto tras la neutralización y/o el lavado posterior, puede verse perjudicada gravemente por la formación de una tercera fase (capa de interfase). Esta tercera fase es una fase intermedia estable, posiblemente voluminosa caracterizada normalmente por la presencia de sólidos, que se produce entre las fases acuosa y orgánica, y que dificulta la separación de fases. En el caso extremo, esta tercera fase impide incluso la separación de fases completamente. En el caso más adverso para el procedimiento en planta, el tanque o tanques de separación de fases afectados deben vaciarse por completo y limpiarse. El contenido del tanque o tanques de separación de fases tiene entonces que someterse a un tratamiento final o desecharse con gran esfuerzo, lo que está asociado con costes considerables. En circunstancias determinadas, esto también puede conducir a que tenga que interrumpirse la producción continua.

La presencia de una cantidad relativamente pequeña de sólidos en la etapa de neutralización puede tolerarse desde la perspectiva del funcionamiento de la planta si la cantidad es suficientemente baja de modo que pueden llevarse a cabo las separaciones requeridas. En un procedimiento continuo, la tasa de acumulación de los sólidos para formar una capa de interfase también puede ser lo suficientemente baja como para permitir que la producción continúe durante algún tiempo antes de tener que interrumpir el procedimiento.

Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente que la presencia de estos sólidos en las MDA a niveles que no provocan problemas en la producción de MDA puede conducir a problemas en la producción de MDI y, en última instancia, en el uso eventual de los productos de isocianato. Por ejemplo, en el procedimiento de producción que convierte MDA en MDI, los sólidos presentes en las MDA originales pueden contribuir a la incrustación de una variedad de equipo de proceso incluyendo pero sin limitarse a evaporadores de película ascendente, evaporadores de película descendente, boquillas, platos y rellenos de columnas de destilación, filtros en línea y similares o pueden catalizar reacciones secundarias no deseadas tales como formación de diclorobencenos a partir del disolvente de fosgenación de monoclorobenceno. Problemas todavía adicionales que surgen de la presencia de estos sólidos en las MDA que están usándose para preparar los MDI pueden incluir pero no se limitan a los productos de MDI finales que tienen un aspecto turbio o que tienen una reactividad variable e inesperada cuando se hacen reaccionar con una variedad de poliéter o poliéster polioles en la fabricación de productos de poliuretano deseados.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento sencillo y económico para la preparación de di y poliisocianatos de la serie del difenilmetano que esté libre de determinados problemas operativos y que produzca productos de isocianato con propiedades deseadas tales como reactividad.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento sencillo y económico para la preparación de di y poliaminas de la serie del difenilmetano en el que la separación de la fase acuosa de la fase orgánica que contiene producto, tras la neutralización y/o el lavado posterior, pueda llevarse a cabo de manera sencilla y sin problemas.

El documento EP 1 652835A1 se refiere al uso de ácido clorhídrico que contiene menos del 0,001% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de di y poliaminas de la serie del difenilmetano que comprende hacer reaccionar anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico, mediante el cual el formaldehído empleado se usa como una disolución acuosa que contiene menos del 0,001% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de di y poliisocianatos de la serie del difenilmetano a partir de estas di y poliaminas de la serie del difenilmetano. Este procedimiento comprende hacer reaccionar las di y poliaminas de la serie del difenilmetano que se producen mediante el procedimiento descrito anteriormente con fosgeno, para proporcionar los di y poliisocianatos correspondientes de la serie del difenilmetano.

Otro aspecto de la presente invención es la provisión de una metodología de análisis en línea con el fin de monitorizar la pureza de la disolución acuosa de formaldehído usada de manera que el control del procedimiento pueda emprenderse antes de la formación de la capa de interfase problemática en el caso de una pureza de disolución de formaldehído disminuida.

Según la presente invención, el límite de menos del 0,001% en peso se refiere a la suma de las concentraciones de los iones metálicos que son divalentes y/o iones metálicos que son más que divalentes. Preferiblemente, la disolución acuosa de formaldehído empleada en la presente invención contiene menos del 0,0005% en peso (es decir del 0 a <0,0005% en peso), y lo más preferiblemente menos del 0,0003% en peso (es decir del 0 a <0,0003% en peso) de iones metálicos que son divalentes y/o iones metálicos que son más que divalentes.

El formaldehído requerido para la preparación de MDA puede originarse de diversas fuentes o procedimientos. Preferiblemente, la disolución acuosa de formaldehído se prepara mediante absorción de formaldehído gaseoso en agua con pureza suficiente, por ejemplo, agua desmineralizada. En este contexto, la disolución acuosa de formaldehído tiene convencionalmente una concentración de formaldehído del 40 al 50% en peso, pero también son posibles concentraciones superiores o inferiores. Pueden estar presentes niveles minoritarios de impurezas (por ejemplo, metanol) y aditivos (por ejemplo, poli(alcohol vinílico) como estabilizador).

Tal como se usa en la presente solicitud, la expresión iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes se entiende que quiere decir iones en un nivel de oxidación mayor que o igual a +2 de los metales que se originan de los grupos principales 2 a 6, subgrupos 1 a 8, la serie de los lantánidos y/o la serie de los actínidos de la tabla periódica de los elementos. Los ejemplos de tales metales incluyen, por ejemplo, metales alcalinotérreos, tales como magnesio y calcio, o también metales tales como aluminio y hierro. Las concentraciones de los iones metálicos individuales en la disolución acuosa de formaldehído en este caso son preferiblemente de menos del 0,0003% en peso.

Especialmente, la presencia de cantidades altas de hierro tiene una influencia sobre las propiedades finales de los poliisocianatos en cuanto a reactividad incontrolada con polioles en la preparación de materiales de poliuretano.

5 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo tanto de manera continua como semicontinua, como además discontinua/por lotes.

10 Pueden prepararse poliaminas de la serie del difenilmetano con grados de protonación de menos del 15% mediante el procedimiento de la presente invención, pero también son posibles grados de protonación superiores. En este contexto, en el caso de uso de ácido clorhídrico, la razón molar de la cantidad de ácido clorhídrico empleado y la cantidad molar de funciones amina presentes en la mezcla de reacción se denomina grado de protonación.

15 Convencionalmente, se obtienen mezclas de poliaminas adecuadas de la serie del difenilmetano mediante la condensación de anilina con formaldehído en la razón molar de 1,5:1 a 20:1.

Se usa ácido clorhídrico de alta pureza en el presente procedimiento, conteniendo dicho ácido clorhídrico menos del 0,001% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o iones metálicos que son más que divalentes.

20 La concentración del ácido clorhídrico usado en el procedimiento de la presente invención está generalmente entre el 30 y el 37% en peso.

25 En una realización del procedimiento de la invención, el procedimiento comprende en primer lugar mezclar anilina con ácido clorhídrico, y luego añadir disolución acuosa de formaldehído a la mezcla. Asimismo, sin embargo, también es posible mezclar anilina, disolución acuosa de formaldehído y ácido clorhídrico en otro orden, o también mezclar éstos simultáneamente.

30 Según la presente invención, el procedimiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende introducir anilina, disolución acuosa de formaldehído y ácido clorhídrico en un tanque agitado, y mezclar, y opcionalmente, en paralelo con la reacción que se produce, eliminar o separar parte del agua mediante destilación. En un procedimiento discontinuo, pueden añadirse opcionalmente anilina, disolución de formaldehído y ácido clorhídrico con perfiles de dosificación a lo largo del tiempo, siendo posible la separación del agua durante o tras la adición de los eductos por medio, por ejemplo, de destilación a vacío. Preferiblemente, el mezclado de anilina, disolución de formaldehído y HCl acuoso tiene lugar a temperaturas de 20 a 60°C.

35 En otra realización, la invención comprende mezclar en primer lugar anilina y disolución acuosa de formaldehído y hacerlos reaccionar en ausencia del catalizador ácido a temperaturas de 20°C a 100°C, preferiblemente de 40°C a 100°C, y lo más preferiblemente de 60°C a 95°C. Se forman productos de condensación de anilina y formaldehído (es decir, el denominado aminal) durante este procedimiento. Tras la formación de aminal, se elimina el agua contenida en el aminal al menos parcialmente mediante, por ejemplo, separación de fases o mediante otros procedimientos adecuados tales como, por ejemplo, mediante destilación. Luego, se mezcla el aminal con ácido clorhídrico, preferiblemente a temperaturas de 20 a 60°C y preferiblemente con potencias de entrada específicas mayores que 10 kW/m<sup>3</sup>.

45 La adición del catalizador ácido y la eliminación del agua pueden llevarse a cabo, por ejemplo, mediante un procedimiento en el que se introduce HCl acuoso en un tanque agitado que contiene el aminal producido, y se elimina opcionalmente parte del agua mediante destilación durante la reacción proporcionando el producto de condensación.

50 La reacción adicional de la mezcla de reacción que se obtiene según una de las realizaciones anteriores se lleva a cabo en un equipo de reacción convencional. Por ejemplo, el equipo adecuado incluye reactores agitados, reactores tubulares y/o reactores tubulares con deflectores tales como platos perforados, que influyen en las características de tiempo de residencia en el reactor. También es adecuada una combinación de varios tipos de reactor.

55 Preferiblemente, la temperatura de la mezcla de reacción se lleva en etapas, o de manera continua, y opcionalmente, a presión aumentada hasta una temperatura de 110°C a 250°C, más preferiblemente de 110°C a 180°C, y lo más preferiblemente de 110°C a 160°C. El tiempo de residencia requerido se elige de manera que garantice una conversión completa.

60 La reacción de anilina y formaldehído en presencia de ácido clorhídrico también puede llevarse a cabo en presencia de sustancias adicionales. Otras sustancias adecuadas incluyen, por ejemplo, sales, ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos.

65 En todos los casos, una monitorización en línea de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes en la disolución acuosa de formaldehído se lleva a cabo preferiblemente en la disolución acuosa de formaldehído antes de su adición a cualquier otro reactante o mezcla de reacción. Los métodos adecuados para análisis incluyen los basados en las transiciones electrónicas características que se producen dentro de los iones metálicos en diversos

rangos del espectro electromagnético. Por tanto, se prefieren métodos tales como absorción atómica o espectroscopías de emisión (AAS o AES) o métodos basados en emisión o absorción de rayos X. También pueden usarse técnicas de espectrometría de masas tales como el uso de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Para el análisis en línea, la técnica elegida puede usarse por medio de un sistema de toma y preparación de muestras adecuado, muchos de los cuales se han descrito en la técnica anterior. Alternativamente, pueden usarse una toma de muestras y un análisis basado en laboratorio convencionales. Se prefiere un análisis en línea debido a la provisión más rápida de datos analíticos y, por tanto, una oportunidad potenciada para un control del procedimiento (o bien manualmente o bien mediante sistemas de control automatizados).

Con el fin de someter a tratamiento final la mezcla de reacción ácida, se neutraliza convencionalmente la mezcla de reacción con una base. Según la técnica anterior, convencionalmente se lleva a cabo la neutralización a temperaturas, por ejemplo, 90 a 100°C, sin la adición de sustancias adicionales. (Véase H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974)). Sin embargo, también puede llevarse a cabo una neutralización a otro nivel de temperatura, con el fin de acelerar la degradación de subproductos problemáticos. Las bases adecuadas incluyen, por ejemplo, los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Se usa preferiblemente NaOH acuoso.

Se prefiere que la base empleada para la neutralización se emplee en cantidades mayores que el 100%, y más preferiblemente del 105% al 120% de la cantidad requerida estequiométricamente para la neutralización del catalizador ácido empleado. Una minimización del exceso es claramente beneficiosa por motivos económicos.

Tras la neutralización, convencionalmente se separa la fase orgánica de la fase acuosa en un tanque de separación. La fase orgánica que contiene el producto que queda después de haberse separado la fase acuosa, convencionalmente se somete entonces a etapas de tratamiento final adicionales (por ejemplo, lavado con agua), y entonces se libera de la anilina en exceso y otras sustancias presentes en la mezcla (por ejemplo, disolventes adicionales) mediante procedimientos adecuados tales como, por ejemplo, destilación, extracción o cristalización.

Según la presente invención, mediante el uso de una disolución acuosa de formaldehído que contiene menos del 0,001% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes, la separación de la fase acuosa de la fase orgánica que contiene MDA tras la neutralización y/o el lavado posterior, puede llevarse a cabo de manera sencilla y sin problemas. Esto se debe al bajo contenido de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes en la disolución acuosa de formaldehído que tienen el efecto de que ya no se forma una tercera fase (es decir, una capa de interfase) que interfiere con la separación de fases o dificulta la separación de fases.

Las di y poliaminas preparadas de esta manera pueden hacerse reaccionar con fosgeno en un disolvente orgánico inerte mediante los métodos conocidos para proporcionar los di y poliisocianatos correspondientes de la serie del difenilmetano, MDI. La razón molar de MDA en bruto con respecto a fosgeno se elige convenientemente de manera que de 1 a 10 moles, y preferiblemente de 1,3 a 4 moles, de fosgeno estén presentes en la mezcla de reacción por mol de grupos NH<sub>2</sub>. Los hidrocarburos aromáticos clorados tales como, por ejemplo, monoclorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, los toluenos y xilenos correspondientes y cloroetilbenceno, han demostrado ser disolventes inertes adecuados. Se usan preferiblemente monoclorobenceno, diclorobenceno o mezclas de estos clorobencenos como disolventes orgánicos inertes. La cantidad de disolvente se elige convenientemente de manera que la mezcla de reacción tenga un contenido en isocianato del 2 al 50% en peso, preferiblemente de entre el 5 y el 25% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción. Cuando la fosgenación ha terminado, se separan el fosgeno en exceso, el disolvente orgánico inerte y/o mezclas de los mismos, de la mezcla de reacción mediante destilación.

Los productos de la serie del MDI polimérica que contiene di y poliisocianatos de la serie del difenilmetano que son dinucleares y más que dinucleares, y de la serie del MDI monomérico que contiene diisocianatos dinucleares de la serie del difenilmetano, pueden prepararse a partir del MDI en bruto obtenido. En particular, pueden prepararse tipos de MDI poliméricos de alta viscosidad de 80 a 3000 mPas a 25°C, 4,4'-MDI de calidad técnica y/o 2,4'-MDI de calidad técnica así como formas mixtas de los mismos. Estos productos pueden separarse del MDI en bruto según la técnica anterior, por ejemplo, mediante destilación. Estos productos son adecuados para su uso como materiales de partida para la preparación de poliuretano en forma de polímeros y prepolímeros mediante reacción con polioles.

Los productos preparados según la presente invención usando formalina con los bajos niveles reivindicados de metales divalentes o más que divalentes muestran una reactividad controlada con estos polioles, esto es contrario a los productos preparados usando formalina que contenía niveles superiores de estos metales.

A menos que se indique lo contrario, todas las temperaturas son en grados centígrados y todos los porcentajes son porcentajes en peso.

### Ejemplos

Se puso anilina (111,756 g) (1,2 moles) en un matraz de 3 bocas de vidrio, con agitación con un condensador de reflujo. A la disolución de anilina, se le añadieron 11,82 g de ácido clorhídrico acuoso concentrado al 37% en peso (0,12 moles) a 30°C en agitación. Luego se agitó la mezcla a 50°C durante 20 minutos. Se usó formaldehído

## ES 2 401 304 T3

como una disolución acuosa, denominada comúnmente formalina. Se usaron dos calidades de disolución de formaldehído:

5 1) Calidad de alta estabilidad (Sigma-Aldrich): 40,58 g de una disolución acuosa concentrada de formaldehído al 37% en peso (0,5 moles) que contiene metanol a aproximadamente el 10% en peso para limitar el grado de polimerización durante el almacenamiento.

10 2) Calidad de baja estabilidad: 31,95 g de una disolución acuosa concentrada de formaldehído al 47% en peso (0,5 moles) que contiene metanol a aproximadamente el 1% en peso para limitar el grado de polimerización y un estabilizador.

15 Se añadió gota a gota la disolución de formaldehído a la mezcla de anilina/HCl a lo largo de un periodo de 30 minutos usando un embudo de goteo y se mantuvo la temperatura por debajo de 80°C. Para los fines de demostración, se añadieron iones metálicos a la formalina de alta pureza en forma de sales de cloruro. La cantidad de iones metálicos presentes en cada disolución de formaldehído se indica en la tabla 1.

Tras completarse la adición, se agito la mezcla durante unas 4 horas adicionales a 100°C, a reflujo, y se puso en un horno a 90°C durante la noche.

20 Al siguiente día, se neutralizó la mezcla con 17,45 g de una disolución de hidróxido de sodio al 33% en peso.

Los resultados se indican en la tabla a continuación.

25 A partir de la tabla, puede observarse que no se forman sólidos ni capa de interfase cuando el contenido total en iones metálicos en la disolución de formaldehído es de menos del  $3 \times 10^{-4}$ % en peso. A niveles ligeramente superiores, puede observarse una pequeña cantidad de material sólido pero ésta es insuficiente para formar una capa de interfase real y en la práctica tal cantidad no constituirá un problema grave para el funcionamiento de una planta de producción a gran escala que, por tanto, podrá continuar funcionando durante un periodo de tiempo prolongado.

30

Tabla 1

Exp.	Estabilización de formalina	Al (% en peso)	Ca (% en peso)	Fe (% en peso)	Mg (% en peso)	Total (% en peso)	¿Sólidos / capa de interfase?
1	Alta	0	0	0	0	$<3 \times 10^{-4}$	no
2	Alta	0	$6,0 \times 10^{-5}$	0	$2,2 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-4}$	no
3	Alta	0	$1,2 \times 10^{-4}$	0	$4,4 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-4}$	no
4	Baja	0	$1,5 \times 10^{-4}$	0	$5,6 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-4}$	no
5	Alta	0	$2,4 \times 10^{-4}$	0	0	$<3 \times 10^{-4}$	no
6	Alta	0	$2,4 \times 10^{-4}$	0	$8,8 \times 10^{-5}$	$<5 \times 10^{-4}$	sólidos - sin capa de interfase
7	Baja	0	$3,0 \times 10^{-4}$	0	$1,1 \times 10^{-4}$	$<5 \times 10^{-4}$	sólidos- sin capa de interfase
8	Alta	0	$3,7 \times 10^{-4}$	0	0	$<5 \times 10^{-4}$	sólidos - sin capa de interfase
9	Alta	$3,4 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$>1 \times 10^{-3}$	sí
10	Alta	0	$3,7 \times 10^{-3}$	0	$1,3 \times 10^{-3}$	$>1 \times 10^{-3}$	sí
11	Alta	$6,7 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$>1 \times 10^{-3}$	sí

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la preparación de di y poliaminas de la serie del difenilmetano que comprende hacer reaccionar anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico, conteniendo el ácido clorhídrico menos del 0,001% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes, caracterizado porque el formaldehído empleado se usa como una disolución acuosa que contiene menos del 0,001% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa el formaldehído empleado como una disolución acuosa que contiene menos del 0,0005% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que se usa el formaldehído empleado como una disolución acuosa que contiene menos del 0,0003% en peso de iones metálicos que son divalentes y/o más que divalentes.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la concentración de iones metálicos individuales que son divalentes y/o más que divalentes es de menos del 0,0003% en peso.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa el formaldehído empleado como una disolución acuosa que contiene iones metálicos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ .
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se lleva a cabo la reacción de anilina con formaldehído en presencia de ácido clorhídrico con un grado de protonación de menos del 20%.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción se neutraliza posteriormente con una base.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la fase orgánica se separa posteriormente de la fase acuosa.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las di y poliaminas de la serie del difenilmetano se convierten posteriormente en los di y poliisocianatos correspondientes de la serie del difenilmetano haciéndolas reaccionar con fosgeno.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un análisis en línea basado en métodos que emplean las transiciones electrónicas características que se producen dentro de los iones metálicos o técnicas de espectrometría de masas para monitorizar el procedimiento o controlar el procedimiento de la pureza de la disolución acuosa de formaldehído usada.