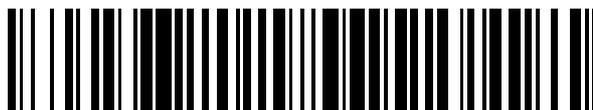


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 820**

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: **20.04.2010 E 10713992 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2421818**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de MDA y MDI de color estable**

30 Prioridad:

**24.04.2009 EP 09158741**

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

**18.11.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**STROEFER, ECKHARD;  
SCHELLING, HEINER;  
REINHARDT, ROBERT;  
ZOELLINGER, MICHAEL;  
BREUNINGER, DANIEL;  
KRAEMER, MARKUS;  
THIELE, KAI y  
VAN DEN ABEEL, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 522 820 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 MDA y MDI de color estable

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metilendifenildiamina (MDA) mediante reacción de formaldehído y anilina en presencia de un catalizador ácido, en el que el contenido en oxígeno se mantiene en el procedimiento lo más bajo posible. Además la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metilendifenildiisocianato (MDI) mediante fosgenación de MDA. Preferentemente también en la preparación de MDI se mantiene el contenido en oxígeno lo más bajo posible.

10 La MDA es un representante de las poliaminas de la serie del difenilmetano. La MDA sirve en particular como producto intermedio, a partir del que se sintetiza mediante fosgenación el correspondiente poliisocianato (MDI). El MDI a su vez es un material de partida en la preparación de poliuretanos (PUR), en particular de espumas de poliuretano. Un problema general tanto de la MDA como del MDI es la calidad del color (insuficiente). Dependiendo del procedimiento de preparación usado, la MDA o el MDI contienen diversos productos secundarios, que modifican el color del correspondiente producto o los poliuretanos preparados a partir del mismo. Por consiguiente ha de prestarse atención en la preparación de MDA o MDI a que se fabrica un artículo a ser posible con calidad de color.

15 Se conocen desde hace tiempo procedimientos para la preparación de MDA o de MDI.

20 Así, el documento EP-A 1 270 544 se refiere a un procedimiento para la preparación de poliisocianatos tales como MDI con un contenido en cloro que puede hidrolizarse de < 0,1 % y un índice de color de yodo en una dilución de 1 : 5 en monoclorobenceno de < 30, que puede obtenerse mediante fosgenación de MDA. La MDA se prepara a su vez mediante reacción de anilina con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos, disponiendo en un procedimiento semicontinuo anilina y eventualmente catalizador ácido, se alimentan formaldehído y eventualmente catalizador ácido mediante una unidad de mezclado a un circuito, en el que se hacen circular anilina, eventualmente catalizador ácido, eventualmente formaldehído ya añadido y tras la alimentación de al menos un 50 % de la cantidad de formaldehído total que va a alimentarse se calienta la mezcla de reacción hasta una temperatura de > 75 °C.

25 El documento EP-A 0 451 442 se refiere a un procedimiento para la preparación continua de poliaminas de la serie del difenilmetano, en el que está contenida N-metilmetilendianilina en concentraciones no superiores al 0,18 %. Las poliaminas se preparan mezclándose entre sí anilina y formaldehído en presencia de ácido clorhídrico en varias etapas y en determinadas relaciones molares en intervalos de temperatura especialmente determinados.

30 La preparación de isocianatos claros (o sea de color estable) tales como MDI se da a conocer en el documento WO 01/00569, usándose en la fosgenación fosgeno que debe contener únicamente una cantidad máxima de bromo y/o yodo. Un procedimiento alternativo para la preparación de isocianatos claros se describe en el documento WO 2004/014845, en el que se prepara fosgeno a partir de 2 cantidades parciales de cloro. El cloruro de hidrógeno que se libera en la fosgenación se hace reaccionar mediante oxidación catalítica con oxígeno para dar cloro, que a su vez se reconduce al procedimiento.

35 El documento EP-A 1 288 190 se refiere a un procedimiento para la preparación de poliaminas de la serie del difenilmetano así como a la reacción subsiguiente con fosgeno para dar poliisocianatos de la serie del difenilmetano con un valor de color reducido. En este procedimiento, tras la reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido se neutraliza la mezcla de reacción con una base a una temperatura por encima de 110 °C o se calienta la mezcla de reacción tras la neutralización con una base hasta una temperatura por encima de 110 °C. Un procedimiento análogo se da a conocer en el documento EP-A 1 344 766, en el que tras la neutralización con la base se separa en una fase acuosa y una fase orgánica y se mezcla la fase orgánica a su vez con una base. De acuerdo con el procedimiento descrito en el documento US-A 2004/0002579, en la neutralización con la base está presente adicionalmente al menos un alcohol.

45 De acuerdo con el documento DE-A 42 08 359 se preparan isocianatos de color estable tales como MDI mediante tratamiento con hidrógeno de la correspondiente amina a una presión de 300 kPa a 15000 kPa, una temperatura de 100 °C a 180 °C usando catalizadores durante de 15 a 4 h. En el procedimiento de acuerdo con el documento DE 198 15 055 se consigue el aclaramiento de color de MDI polimérico mediante irradiación con luz de una longitud de onda de 250 nm a 2500 nm. De acuerdo con el documento US-A 5.312.971 se realiza la fosgenación en la preparación de MDI en presencia de agentes reductores.

50 El documento EP-A 0 445 602 da a conocer procedimientos para la preparación de MDI con un índice de color de yodo reducido, añadiéndose a la mezcla de reacción tras finalizar la fosgenación alcanoles de bajo peso molecular y/o alcoholes polihidroxilados en cantidad eficaz. Un procedimiento análogo se da a conocer en el documento DE-A 42 32 769, según el cual a la mezcla de reacción se añaden tras finalizar la fosgenación aminas, compuestos de urea o mezclas de los mismos.

55 Tal como se ha mencionado anteriormente, se reúnen en el estado de la técnica las más distintas medidas para preparar MDA o MDI de color estable. En ninguna parte se da a conocer sin embargo que la presencia de oxígeno en la preparación de MDA o MDI tenga una influencia sobre la estabilidad de color de estos dos compuestos.

El objetivo en el que se basa la presente invención consiste en la facilitación de un procedimiento económico para la

preparación de MDA o MDI.

5 El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de metilendifenildiamina (MDA) mediante reacción de formaldehído y anilina en presencia de un catalizador ácido, caracterizado porque en la preparación de MDA el contenido en oxígeno en el procedimiento asciende a  $\leq 500$  ppm, con respecto a todos los compuestos que se encuentran en el procedimiento. A partir de MDA puede prepararse a su vez mediante fosgenación metilendifenildiisocianato (MDI).

10 El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que de manera sencilla puede mejorarse la estabilidad de color de la MDA o el MDI. Ventajosamente se impide o se reduce ya en la etapa de la MDA la formación de productos secundarios. Así, la MDA o el MDI preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención contiene una baja proporción de sustancias colorantes tales como colorantes de diarilmetano (por ejemplo "azul del hidrol de Michler") o colorantes de triarilmetano (por ejemplo "violeta cristal"). Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse MDA o MDI de color estable, sin que a este respecto deban añadirse sustancias extrañas que si bien tienen un efecto positivo sobre las tonalidades, sin embargo tienen un efecto negativo sobre la pureza del correspondiente producto.

15 A continuación se describe en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de MDA o MDI.

20 El experto conoce procedimientos para la preparación de los productos de partida anilina y formaldehído. En principio pueden prepararse anilina o formaldehído según cualquier procedimiento. Ventajosamente se prepara anilina mediante hidrogenación catalítica de nitrobenceno en la fase gaseosa, en lecho sólido o lecho fluidizado. Los catalizadores adecuados para ello se han descrito por ejemplo en el documento US-A 3.538.018. El formaldehído se usa preferentemente como disolución, por ejemplo disolución acuosa. La disolución de formaldehído se prepara ventajosamente según el procedimiento de contacto de plata con exceso de hidrógeno (condiciones reductoras) en la descarga de la reacción de al síntesis de formaldehído. Las condiciones reductoras son más adecuadas que las condiciones oxidantes según el procedimiento Formox con exceso de oxígeno en la descarga de la reacción de la síntesis de formaldehído.

25 Como catalizadores ácidos pueden usarse ácidos orgánicos fuertes o inorgánicos fuertes. Los ácidos adecuados son por ejemplo ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido metansulfónico. Preferentemente se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención ácido clorhídrico acuoso, habitualmente en concentraciones del 25 % al 36 % en peso. Eventualmente puede usarse también HCl en forma de gas. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa el catalizador ácido en forma acuosa.

30 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el contenido en oxígeno en la preparación de MDA asciende a  $\leq 500$  ppm. El valor mencionado anteriormente del límite superior del contenido en oxígeno en la preparación de MDA se refiere a todos los compuestos que se encuentran en el procedimiento. Los compuestos que se encuentran en el procedimiento son por ejemplo los productos de partida formaldehído y anilina, el catalizador ácido, posibles disolventes, el producto MDA, posibles productos secundarios u otras sustancias presentes en el procedimiento tales como aditivos o gases protectores.

35 Expresado en otras palabras esto significa que en el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la preparación de MDA casi o completamente libre de oxígeno. Esto puede conseguirse por ejemplo mediante minimización de la penetración de aire de fuga en el procedimiento y con la liberación de oxígeno de uno, varios o todos los flujos de sustancias que se alimentan al procedimiento o a la reacción como tales. Esto se refiere en particular a los flujos de gas de fuga en columnas de vacío y/o la liberación de flujos de alimentación del oxígeno disuelto en éstos. De esta manera puede reducirse claramente la formación de cuerpos de color en el producto.

40 Los valores máximos de oxígeno mencionados anteriormente del procedimiento de acuerdo con la invención no se sobrepasan, por consiguiente, preferentemente en el recipiente de reacción en el que se realiza la preparación de MDA, por ejemplo en un reactor. Además es preferente no sobrepasar los valores máximos de oxígeno en uno o varios flujos de sustancia, en particular de los flujos de alimentación. Esto se aplica también para todos los aparatos mediante los cuales se purifica, se conduce o se almacena el producto obtenido (MDA), por ejemplo columnas de vacío, otras columnas, recipientes de almacenamiento, conductos de alimentación o conductos de retorno. De manera ventajosa en el procedimiento de acuerdo con la invención puede reducirse el contenido en oxígeno mediante desgasificación hasta un valor máximo de oxígeno de (por ejemplo)  $\leq 500$  ppm. Tal como se ha mencionado ya anteriormente, un contenido en oxígeno elevado puede proceder del aire de fuga o puede encontrarse en forma disuelta ya en los compuestos químicos que se usan en el procedimiento. La desgasificación del oxígeno disuelto por ejemplo puede realizarse con todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante arrastre, destilación, absorción o un procedimiento de membrana. Preferentemente, la desgasificación se realiza mediante arrastre. Preferentemente se realiza esto usando una o varias columnas de arrastre. La columna de arrastre puede encontrarse como columna de cuerpos llenadores, siendo adecuado nitrógeno como gas de arrastre. Además, el procedimiento puede realizarse (o mantenerse) bajo una atmósfera de gas inerte.

El contenido en oxígeno puede reducirse por ejemplo en el flujo de alimentación usado de anilina, formaldehído o catalizador ácido (flujo de alimentación) mediante desgasificación. Igualmente puede reducirse el contenido en oxígeno también mediante desgasificación de flujos reconducidos, por ejemplo de anilina que no ha reaccionado mediante desgasificación. En una forma de realización de la presente invención se reduce el contenido en oxígeno en la reconducción de anilina que no ha reaccionado, preferentemente mediante desgasificación, en particular mediante arrastre. En otra forma de realización se reduce el contenido en oxígeno en el catalizador ácido que se encuentra en forma acuosa, preferentemente mediante desgasificación, en particular mediante arrastre. Preferentemente, en el caso del catalizador ácido en forma acuosa se trata de ácido clorhídrico.

En una forma de realización se proporciona formaldehído como disolución de formaldehído en forma reducida con bajo contenido en oxígeno. Además puede proporcionarse anilina en forma reducida con bajo contenido en oxígeno. Preferentemente, el almacenamiento y el mantenimiento de los productos de partida o del producto se realiza bajo gas inerte, por ejemplo nitrógeno o argón, en particular nitrógeno.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de modo que al menos uno de los dispositivos usados en el procedimiento, en particular el recipiente de reacción o el reactor, se haga funcionar a sobrepresión. Además, al menos uno de los dispositivos usados en el procedimiento puede dotarse de una camisa de gas inerte, por ejemplo un revestimiento de columnas de vacío con gas inerte (columnas de doble camisa). Este revestimiento puede realizarse total o parcialmente en puntos especialmente críticos como, por ejemplo, bridas.

La preparación de MDA se realiza en el procedimiento de acuerdo con la invención por lo demás (por ejemplo con respecto a la presión, temperatura, dispositivos, purificaciones o posibles aditivos/disolventes) según procedimientos conocidos por el experto. En el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara 4,4'-MDA como producto principal así como 2,4'-MDA y 2,2'-MDA como productos secundarios. Por ejemplo puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención también a través de la etapa intermedia de un aminal, haciéndose reaccionar directamente en primer lugar formaldehído y anilina y la adición del catalizador ácido no se realiza hasta la formación del aminal. A partir del aminal se forma MDA a su vez mediante transposición al menos doble. El experto conoce tales procedimientos para la preparación de MDA a través de la etapa intermedia de aminal. Además, tras la formación de MDA puede añadirse a la mezcla de reacción una base, por ejemplo NaOH acuoso, mediante lo cual se realiza una neutralización o neutralización parcial de la mezcla de reacción. La adición de bases puede realizarse a una temperatura por encima de 110 °C, como alternativa no puede realizarse el aumento de la temperatura hasta un valor por encima de 110 °C hasta la adición de bases. Además, la mezcla de reacción tras la adición de bases puede separarse en una fase acuosa y una fase orgánica y la fase orgánica puede mezclarse de nuevo con una base.

En una forma de realización de la presente invención se dispone en la preparación de MDA en un procedimiento semicontinuo anilina y eventualmente catalizador ácido, se alimenta formaldehído y eventualmente catalizador ácido mediante una unidad de mezclado a un circuito, en el que se hacen circular anilina, eventualmente catalizador ácido y eventualmente formaldehído ya añadido y tras la alimentación de al menos un 50 % de la cantidad de formaldehído total que va a alimentarse se calienta la mezcla de reacción hasta una temperatura de > 75 °C.

En otra forma de realización de la presente invención se realiza la preparación de MDA en presencia de ácido clorhídrico (como catalizador ácido) de acuerdo con los siguientes puntos a) a d).

- a) la cantidad de ácido clorhídrico se encuentra en el intervalo de 0,05 mol a 0,5 mol por mol de anilina,
- b) la cantidad de anilina se encuentra en el intervalo de 1,5 mol a 4 mol por mol de formaldehído,
- c) la preparación de MDA está subdividida en al menos cuatro etapas, realizándose la primera etapa a de 20 °C a 50 °C y una relación de agua/anilina en el intervalo de 1,3 mol a 2,5 mol, la segunda etapa a de 40 °C a 70 °C y una relación de agua/anilina en el intervalo de 1,9 mol a 5 mol, la tercera etapa a de 50 °C a 90 °C y una relación de agua/anilina en el intervalo de 2,4 mol a 5,7 mol y la cuarta etapa a una temperatura de al menos 110 °C y
- d) se usa formaldehído en al menos tres fracciones en las etapas de acuerdo con el punto c).

En una forma de realización preferente de la presente invención se convierte la MDA mediante fosgenación en metilendifenildiisocianato (MDI). El experto conoce procedimientos para la preparación de MDI a partir de MDA mediante fosgenación. Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención en esta forma de realización de modo que en la preparación de MDI a partir de MDA el contenido en oxígeno en el procedimiento (para la etapa parcial de MDI) asciende a < 10000 ppm, con respecto a todos los compuestos que se encuentran en el procedimiento. Preferentemente, el contenido en oxígeno en esta etapa parcial asciende a ≤ 1000 ppm, en particular a ≤ 500 ppm. Además se prefiere que el contenido en oxígeno en las dos etapas parciales del procedimiento de acuerdo con la invención (preparación de MDA y preparación de MDI) ascienda a ≤ 500 ppm, con respecto a todos los compuestos que se encuentran en el procedimiento.

La preparación de MDA y la preparación de MDI pueden realizarse de manera espacial y/o temporalmente separada una de otra. Sin embargo es concebible también un procedimiento continuo, en el que se convierte posteriormente MDA recién preparada directamente en MDI. Esto puede realizarse a su vez en el mismo recipiente de reacción (dispositivo), sin embargo preferentemente se realiza la preparación de MDA y la preparación de MDI en distintos dispositivos (aparatos), que están unidos entre sí por ejemplo mediante conducciones. La reducción del contenido

en oxígeno en la preparación de MDI se realiza en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera correspondiente a la reducción del contenido en oxígeno en la preparación de MDA. Por ejemplo puede reducirse el contenido en oxígeno mediante desgasificación, en particular mediante arrastre en la preparación de MDI, o sea se ajusta un contenido en oxígeno de por ejemplo < 10 000 ppm.

- 5 Por lo demás puede realizarse la fosgenación (reacción de MDA con fosgeno para dar MDI) según todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo con respecto a la presión, temperatura, disolvente, aparato, purificación etc. Los parámetros correspondientes se describen por ejemplo en el documento EP-A 1 270 544.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse la fosgenación por ejemplo usando un disolvente habitual, preferentemente inerte. Los disolventes adecuados son por ejemplo monoclorobenceno (MCB), diclorobenceno u otros hidrocarburos aromáticos clorados tales como tolueno o xileno. En la fosgenación se ajustan preferentemente temperaturas de 70 °C a 120 °C y presiones de 800 kPa a 500 kPa. La fosgenación puede realizarse en una o varias etapas. Por ejemplo puede realizarse la fosgenación mediante una reacción de dos etapas en presencia al menos de un disolvente orgánico inerte, realizándose la primera etapa de la fosgenación en una mezcladora estática y la segunda etapa de la fosgenación en un aparato de tiempo de permanencia.

- 15 De manera correspondiente a la MDA usada se preparan en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante la fosgenación los correspondientes isómeros de MDI 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-MDI.

En una forma de realización de la presente invención, el fosgeno usado en la fosgenación contiene menos de 50 ppm de bromo o yodo o su mezcla. A este respecto, el bromo o yodo pueden encontrarse en forma molecular o unida.

- 20 En otra forma de realización de la presente invención, la fosgenación comprende las siguientes etapas a) a h):

- (a) proporcionar una primera cantidad parcial de cloro, presentando el cloro de la primera cantidad parcial un contenido en bromo y yodo libre o unido de < 400 ppm;
- (b) proporcionar una segunda cantidad parcial de cloro;
- 25 (c) hacer reaccionar la primera y la segunda cantidad parcial de cloro con monóxido de carbono para dar fosgeno;
- (d) hacer reaccionar el fosgeno de la etapa (c) con MDA para dar MDI y cloruro de hidrógeno;
- (e) separar y eventualmente purificar el MDI formado en la etapa (d);
- (f) separar y eventualmente purificar el cloruro de hidrógeno formado en la etapa (d);
- 30 (g) oxidar catalíticamente al menos una parte del cloruro de hidrógeno separado en la etapa (e) con oxígeno para dar cloro;
- (h) separar el cloro formado en la etapa (g) y usar al menos una cantidad parcial del cloro separado como segunda cantidad parcial de cloro en la etapa (b)

35 Preferentemente, a este respecto se obtiene el cloro de la primera cantidad parcial mediante electrolisis de una disolución que contiene iones cloruro. Además se prefiere que el cloro de la primera cantidad parcial reduzca su contenido en bromo o yodo en una etapa de reducción. Preferentemente la oxidación de cloruro de hidrógeno se realiza de manera catalítica heterogénea. Para la oxidación de cloruro de hidrógeno son adecuados catalizadores que contienen óxido de rutenio sobre un soporte seleccionado del grupo que está constituido por dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio y sus mezclas. Preferentemente se realiza la oxidación de cloruro de hidrógeno en un reactor de lecho sólido o lecho fluidizado.

40 En otra forma de realización de la presente invención se añaden a la mezcla de reacción tras finalizar la fosgenación alcanoles de bajo peso molecular y/o alcoholes polihidroxilados. A este respecto puede separarse eventualmente también fosgeno en exceso así como el disolvente y/o puede realizarse un tratamiento térmico del producto de reacción. Los alcanoles de bajo peso molecular son alcanoles secundarios, terciarios y preferentemente primarios con restos alquilo ramificados o preferentemente lineales con 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de ello son metanol, etanol, n- e iso-propanol, n-butanol etc. Los alcoholes polihidroxilados adecuados son convenientemente de dihidroxilados a octahidroxilados y presentan un peso molecular de 60 a 350. A modo de ejemplo se mencionan 1,4-butanodiol, trietanolpropano, glicerina o pentaeritritol.

45 Eventualmente, tras la separación del fosgeno en exceso y del disolvente orgánico inerte y antes del tratamiento térmico del producto de reacción se añaden al menos un antioxidante a base de fenol y/o al menos un fosfito de arilo. Preferentemente, el antioxidante a base de fenol es di-terc-butil-p-cresol y el fosfito de arilo es fosfito de trifenilo. Eventualmente pueden añadirse, tras finalizar la fosgenación, también aminas, compuestos de urea o mezclas de los mismos.

La invención se aclara por medio de los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 1**

5 En un matraz con entrada y salida de gas así como agitador KPG se introducen pesando bajo atmósfera de nitrógeno 70 g de una metilendifenilendiamina (MDA) polimérica recién preparada y se calientan con agitación a 50 °C. A continuación se deja fluir por la entrada de gas nitrógeno seco que contiene oxígeno (véase la tabla 1) con flujos volumétricos de gas siempre iguales. Tras exactamente 60 min se interrumpe la entrada de gas y se lava con nitrógeno seco. A continuación se diluye con 1300 ml de monoclorobenceno (MCB) desgasificado seco y se transfiere la disolución a un embudo de goteo.

10 En un reactor se disponen 1300 ml de MCB y a temperatura ambiente se introduce mediante condensación 160 g de fosgeno. A continuación se gotea del embudo de goteo la disolución de 1300 ml de MCB y 70 g de MDA a 50 °C en el intervalo de 60 min con agitación en la disolución de fosgeno. Después se calienta a 110 °C hasta que la suspensión se haya vuelto transparente. A continuación se separa por destilación el disolvente con presión reducida a una temperatura de fondo de 100 °C. A continuación se separa completamente el disolvente residual a 0,5 kPa y al menos 60 °C. El isocianato así obtenido se transfiere a un matraz y con ayuda de un rotavapor se trata durante 45 min a 100 °C y un vacío de 0,5 kPa. Después se calienta a igual vacío durante 60 min hasta obtener la primera transición de producto. Tras enfriar se disuelve 1 g del MDI bruto obtenido en 5 g de MCB y se somete a estudio con un espectrofotómetro Dr. Lange (LICO 500). En la siguiente tabla están registrados los valores obtenidos para el índice de color de yodo (ICI), el valor L\*, a\* y el r b\*.

Tabla 1

Concentración de O2 en nitrógeno	Colores CIE-LAB tras 60 min a 180 °C			
	ICI	L*	a*	b*
0 ppm	28,0	74,8	3,4	58,8
50 ppm	29,9	70,9	4,7	61,4
100 ppm	32,4	67,2	6,8	63,8
1000 ppm (comparación)	38,6	61,2	10,3	68,5
5000 ppm (comparación)	44,9	55,8	11,5	71,5
1 % (comparación)	49,6	50,6	12,4	73,1
21% (comparación)	61,0	41,0	17,2	81,3

20 Según el sistema de color CIE-LAB son especialmente ventajosos los siguiente valores para MDI polimérico:

El valor L\* debería ser en el caso ideal  $\leq 100$ , el valor a\* debería encontrarse en el caso ideal en el intervalo de -10 a 0, el valor b\* debería ser no mayor de 65 y el índice de color de yodo debería ser lo más pequeño posible.

25 A partir de los presentes datos puede distinguirse claramente la tendencia de que es ventajoso que la MDA esté expuesta lo menos posible a oxígeno. En la tabla 1 puede apreciarse claramente que la mayor modificación de los valores de color individuales se produce sobre todo en las concentraciones bajas de oxígeno introducido.

Por consiguiente resulta evidente que es ventajoso que el contenido en oxígeno en el recipiente de reacción o en cualquier punto del procedimiento ascienda a  $\leq 500$  ppm, para conseguir los mejores valores de color posibles en el sentido del sistema de color CIE-LAB.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de metilendifenildiamina (MDA) mediante reacción de formaldehído y anilina en presencia de un catalizador ácido, **caracterizado porque** en la preparación de MDA el contenido en oxígeno en el procedimiento asciende a  $\leq 500$  ppm, con respecto a todos los compuestos que se encuentran en el procedimiento.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la MDA se convierte mediante fosgenación en metilendifenildiisocianato (MDI).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** en la preparación de MDI el contenido en oxígeno en el procedimiento asciende a  $\leq 500$  ppm, con respecto a todos los compuestos que se encuentran en el procedimiento.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el contenido en oxígeno en el procedimiento se reduce mediante desgasificación, en particular mediante arrastre, y/o el procedimiento se realiza bajo una atmósfera de gas inerte.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el contenido en oxígeno se reduce en la reconducción de anilina que no ha reaccionado y/o en el catalizador ácido, que se encuentra en forma acuosa.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** al menos uno de los dispositivos usados en el procedimiento está dotado de una camisa de gas inerte y/o se hace funcionar a sobrepresión.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** el fosgeno usado en la fosgenación contiene menos de 50 ppm de bromo o yodo o su mezcla en forma molecular o unida.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** la fosgenación comprende las siguientes etapas a) a h):
- (a) proporcionar una primera cantidad parcial de cloro, presentando el cloro de la primera cantidad parcial un contenido en bromo y yodo libre o unido de  $< 400$  ppm;
- 25 (b) proporcionar una segunda cantidad parcial de cloro;
- (c) hacer reaccionar la primera y la segunda cantidad parcial de cloro con monóxido de carbono para dar fosgeno;
- (d) hacer reaccionar el fosgeno de la etapa (c) con MDA para dar MDI y cloruro de hidrógeno;
- (e) separar y eventualmente purificar el MDI formado en la etapa (d);
- 30 (f) separar y eventualmente purificar el cloruro de hidrógeno formado en la etapa (d);
- (g) oxidar catalíticamente al menos una parte del cloruro de hidrógeno separado en la etapa (e) con oxígeno para dar cloro;
- (h) separar el cloro formado en la etapa (g) y usar al menos una cantidad parcial del cloro separado como segunda cantidad parcial de cloro en la etapa (b).
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en la preparación de MDA en un procedimiento semicontinuo se dispone anilina y eventualmente catalizador ácido, se alimenta formaldehído y eventualmente catalizador ácido mediante una unidad de mezclado a un circuito, en el que se hacen circular anilina, eventualmente catalizador ácido y eventualmente formaldehído ya añadido, y tras la alimentación de al menos un 50 % de la cantidad de formaldehído total que va a alimentarse se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de  $> 75$  °C.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la preparación de MDA se realiza en presencia de ácido clorhídrico como catalizador ácido de acuerdo con los siguientes puntos a) a d):
- a) la cantidad de ácido clorhídrico se encuentra en el intervalo de 0,05 a 0,5 mol por mol de anilina,
- 45 b) la cantidad de anilina se encuentra en el intervalo de 1,5 a 4 mol por mol de formaldehído,
- c) la preparación de MDA está subdividida en al menos cuatro etapas, realizándose la primera etapa a de 20 °C a 50 °C y una relación de agua/anilina en el intervalo de 1,3 a 2,5 mol, la segunda etapa a de 40 °C a 70 °C y una relación de agua/anilina en el intervalo de 1,9 a 5 mol, la tercera etapa a de 50 °C a 90 °C y una relación de agua/anilina en el intervalo de 2,4 a 5,7 mol y la cuarta etapa a una temperatura de al menos 110 °C y
- d) se usa formaldehído en al menos tres fracciones en las etapas de acuerdo con el punto c).
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 10, **caracterizado porque** a la mezcla de reacción se añade tras finalizar la fosgenación alcanoles de bajo peso molecular y/o alcoholes polihidroxilados, siendo los alcanoles de bajo peso molecular son alcanoles secundarios, terciarios y primarios con restos alquilo ramificados o lineales con 1 a 10 átomos de carbono.