

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 646 303**

51) Int. Cl.:

**C07C 263/10** (2006.01)

**C07C 263/20** (2006.01)

**C07C 265/14** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C09J 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2005** E 10181561 (1)

97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** EP 2272824

54) Título: **Procedimiento para la producción de 2,4-metilendifenildiisocianato de alta pureza**

30) Prioridad:

**04.02.2004 DE 102004005319**

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

**13.12.2017**

73) Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72) Inventor/es:

**PIRKL, HANS-GEORG, DR.;  
BOLTON, JEFFREY;  
MECKEL, WALTER;  
WOLF, ULRICH;  
WINTERMANTEL, MATTHIAS y  
MAHREHOLTZ, JOCHEN**

74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 646 303 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).

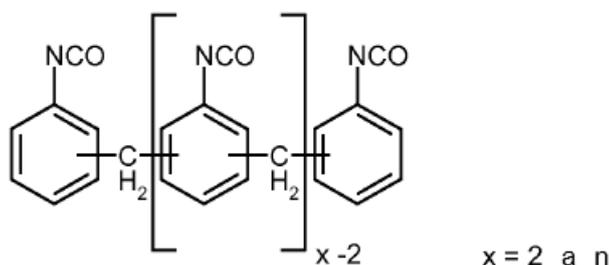
## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de 2,4'-metilendifenildiisocianato de alta pureza

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de diisocianatos de la serie de difenilmetano con muy altos contenidos en 2,4'-metilendifenildiisocianato así como a su uso para la producción de prepolímeros y polímeros.

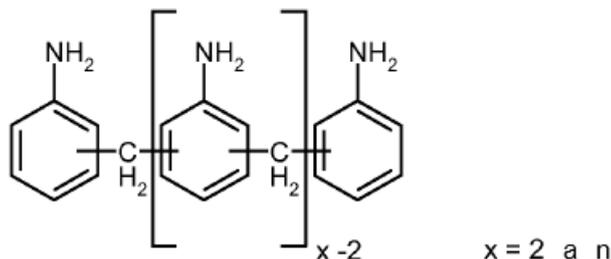
Los isocianatos aromáticos son materias primas muy importantes para la producción de materiales de poliuretano. En este caso, los di- y poliisocianatos de la serie de difenilmetano (MDI) desempeñan el papel más cuantitativo.

Por poliisocianatos de la serie de difenilmetano se entienden isocianatos y mezclas de isocianato del siguiente tipo:



10 en la que n representa un número natural  $> 2$ .

De manera análoga, por poliaminas de la serie de difenilmetano se entienden compuestos y mezclas de compuestos del siguiente tipo:



15 Es conocido que los di- y poliisocianatos de la serie de difenilmetano (MDI) se producen mediante fosgenación de las di- y poliaminas correspondientes de la serie de difenilmetano (MDA). Las di- y poliaminas de la serie de difenilmetano en sí se producen mediante condensación de anilina y formaldehído. Mediante fosgenación de las diaminas de la serie de difenilmetano se obtienen los diisocianatos correspondientes 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, que se describen en la especialidad como MDI binuclear (diisocianatos de la serie de difenilmetano). Durante la condensación de anilina y formaldehído reacciona el MDA binuclear (metilendifenildiamina) sin embargo aún más con formaldehído y anilina para dar tipos de MDA de más núcleos, que tras la fosgenación representan el contenido polinuclear en el MDI polimérico (poliisocianatos de la serie de difenilmetano).

25 La mezcla de MDI bruta generada durante la fosgenación puede separarse en la separación de polímeros / monómeros por medio de evaporación simple o destilación en MDI binuclear (MDI monomérico) y una fracción de MDI polimérica. La mezcla isomérica de la fracción de MDI binuclear contiene a este respecto, además de los diisocianatos 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, también otros componentes secundarios tales como residuos de disolvente o derivados de fenilisocianato. La fracción de MDI binuclear monomérica se descompone de acuerdo con el estado de la técnica por destilación o por cristalización en los isómeros 4,4'-MDI y una mezcla de aproximadamente el 50 % de 2,4'-MDI y el 50 % de 4,4'-MDI. Los dos productos monoméricos se ofrecen en el mercado mundial como materia prima de poliuretano o se procesan posteriormente para dar productos mixtos con MDI polimérico.

30 El documento DE-OS-1923214 divulga un procedimiento para la producción simultánea de 4,4'-MDI puro y una mezcla de poliisocianato, en el que la mezcla bruta de di- y poliisocianatos de la serie de difenilmetano se convierte en primer lugar por destilación en una mezcla de poliisocianato y en una mezcla de los diisocianatos isoméricos, separándose así mismo para la obtención del 4,4'-MDI puro de la mezcla así obtenida de los diisocianatos isoméricos, una fracción que contiene 2,2'-MDI y 2,4'-MDI, que se mezcla con la mezcla de poliisocianato obtenida en la primera etapa de destilación.

En la actualidad, no se encuentra comercialmente disponible un 2,4'-MDI altamente puro en cantidades industriales, aunque se conocen entretanto muchas propiedades positivas de 2,4'-MDI. Así, por ejemplo en sistemas de espuma blanda de poliuretano, un 2,4'-MDI puede sustituir el sistema de TDI habitual de 2,4- y 2,6-TDI (documento EP-B1-06 76 434). También en sistemas de poliuretano 1-K pueden emplearse con éxito 2,4'-MDI (documento EP-B1-04 31 331).

Mientras que los isómeros 4,4', debido a su alta reactividad y la realmente buena formación de segmentos duros, representan los isómeros más importantes, se caracteriza el isómero 2,4', debido a su diferente reactividad, en particular para el uso de prepolímeros relativamente pobres en monómero, de muy baja viscosidad.

De este modo, en el documento WO-A-93/09158 se describen prepolímeros que contienen pocos monómeros que, en el caso de relaciones de NCO/OH de 1,6 a 1,8 y poliéteres con grupos hidroxilo secundarios en el caso de uso de grupos NCO de reactividad diferente en la molécula, llevan a prepolímeros pobres en monómeros. El MDI monomérico con un contenido del 92 % en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano se cita como un ejemplo. Campos de uso significativos son adhesivos y recubrimientos, en particular sistemas compuestos de lámina con bajos valores de migración.

Una aplicación de los difenilmetanodiisocianatos es la producción de materiales compuestos de lámina, que se emplean en el sector del envase de alimentos. Un envase de alimentos económico, que garantiza una alta estabilidad en almacenamiento, correctamente higiénico, se consigue hoy en día con láminas de material compuesto, pudiendo adaptarse de manera óptima a los requisitos respectivos mediante pegado de láminas con diferentes propiedades de barrera del material compuesto. Los poliuretanos representan los adhesivos de elección. Estos se emplean en forma que contiene disolvente y en forma libre de disolvente. Debido a la tendencia hacia los sistemas libres de disolvente, se han impuesto cada vez más los sistemas de 2 componentes, que se componen de una mezcla de polioliol y un prepolímero a base de isocianatos. Debido a las trazas de humedad adsorbidas sobre las superficies de lámina, ha resultado ser necesario que los adhesivos deban emplearse con un exceso relativamente alto de grupos isocianato con respecto a los grupos OH.

Este alto exceso de isocianatos representa en cambio también un factor limitante en el procesamiento adicional de los materiales compuestos de lámina, dado que los materiales compuestos de lámina tienen que estar libres de aminas aromáticas antes de que puedan entrar en contacto con los alimentos.

Antes de que las láminas de material compuesto puedan procesarse adicionalmente, estas se almacenan por lo tanto hasta que ya no puede detectarse nada de amina. Este tiempo depende de muchos factores, tales como, por ejemplo, propiedades del adhesivo relacionado, el tipo de láminas (tipo y grosor), la temperatura y humedad del aire presentes. A este respecto, la presencia de aminas aromáticas en los alimentos de ensayo, puede explicarse presumiblemente de modo que los isocianatos monoméricos, sin reaccionar, migran a través de las láminas finas, y sobre la superficie reaccionan con la humedad lentamente para dar poliureas, que son estables en las condiciones normales del almacenamiento de alimentos. Siempre que esta reacción no haya concluido, los isocianatos monoméricos presentes pueden hidrolizarse mediante los alimentos de ensayo presentes en la prueba parcialmente también para dar aminas.

Debido a la reactividad mucho mayor de la posición 4 en comparación con la posición 2 del grupo NCO en el MDI, los isómeros de MDI pueden integrarse con al menos un grupo 4-NCO de manera esencialmente más rápida en una red de poliuretano oligomérica o polimérica y, de este modo, impedirse la migración a través de la lámina. De este modo, tras una producción de prepolímero de MDI y con el procesamiento de este prepolímero de MDI con polioles, disminuye de manera extremadamente rápida la concentración de isómeros de MDI monoméricos, no unidos, aún libres, con grupo 4-NCO (4,4'- y 2,4'-MDI). Debido a su reactividad claramente menor, el 2,2'-MDI permanece, por el contrario, durante más tiempo en forma monomérica en la capa de adhesivo que los otros isómeros de MDI y puede por lo tanto migrar durante más tiempo a través de la lámina. Por lo tanto, el contenido en 2,2'-MDI en la mezcla isomérica de MDI es un parámetro crítico y debería encontrarse tan bajo como sea posible.

Por el estado de la técnica para la producción de MDI se conoce además lo siguiente:

La producción de productos mixtos de MDI, que contienen los distintos isómeros de MDI, mediante una síntesis dirigida del MDA, que contiene los isómeros de MDA correspondientes, se conoce por la bibliografía. En el documento EPB1-158059 se divulga la producción de un contenido binuclear especialmente alto en una mezcla de MDA con aproximadamente el 80 % de 4,4'-MDA y aproximadamente el 10 % de 2,4'-MDA en el caso de un contenido binuclear de aproximadamente el 90 %. Por el contrario, el rendimiento de 2,4'-MDA puede aumentarse de manera dirigida, tal como se enseña en el documento EP-B1-3303 con un MDA con el 88 % en peso de MDA binuclear con el 19 % en peso de 2,2'-MDA, el 36 % en peso de 2,4'-MDA y el 45 % en peso de 4,4'-MDA. En particular, la producción de tipos de MDA ricos en monómeros, que contienen altamente 2,4'-MDA, lleva a un alto rendimiento secundario de 2,2'-MDA. Debido a su inercia de reacción, el 2,2'-MDI formado a partir de esto, es sin embargo indeseado en muchas aplicaciones en altas concentraciones.

La producción de MDA de alto contenido en polímero con contenidos binucleares del 46 al 65 %, se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A1-2750975 y DE-A1-2517301.

Los parámetros esenciales, con los que puede ajustarse el porcentaje de 2,4'-MDA durante la condensación de anilina y formaldehído, son conocidos. Por regla general, el contenido en MDA binuclear se ajusta mediante el exceso de anilina durante la condensación. El porcentaje de 2,4'-MDA en el MDA binuclear puede ajustarse mediante un bajo grado de protonación durante la condensación, es decir, mediante una baja relación molar de HCl : anilina de por ejemplo  $< 0,2 : 1$ , o una alta temperatura de reacción (documento DE-A1-34 07 494).

La producción de isocianatos a escala industrial mediante reacción de las aminas correspondientes con fosgeno en disolventes es conocida y se describe de manera detallada en la bibliografía (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 13, páginas 347-357, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1977). La fosgenación de MDA lleva, en primer lugar, a la mezcla de MDI bruto. También la producción de MDI monomérico y MDI polimérico a partir de la mezcla de MDI bruto mediante destilación o cristalización es conocida en principio en la bibliografía especializada.

A partir de la fracción de MDI binuclear monomérico bruto de la mezcla de MDI bruto original se aíslan, de acuerdo con el estado de la técnica actual, esencialmente dos productos principales. El primero de los dos productos principales de la separación de isómeros es una mezcla isomérica rica en 4,4'-MDI ("producto 4,4'"), que está prácticamente libre de 2,2'-MDI y contiene aún  $< 3\%$  en peso de 2,4'-MDI. El segundo de los dos productos principales de la separación de isómeros es una mezcla rica en 2,4'-MDI ("producto 2,4'/4,4'"), que contiene del 20 al 70 % en peso de 2,4'-MDI, hasta el 3 % en peso de 2,2'-MDI y como resto 4,4'-MDI. Para la producción de estos dos productos principales se emplean hoy en día por regla general los dos siguientes procedimientos técnicos a partir de la fracción de MDI binuclear monomérico bruto, que se obtuvo a partir de la mezcla de MDI bruto de la separación de polímeros/monómeros:

a) destilación, por ejemplo de acuerdo con los documentos DE-A1-31 45 010 o DE-A1-26 31 168 o

b) cristalización, por ejemplo de acuerdo con los documentos EP-A2-482 490 o DE-A-25 32 722.

Los expertos se concentran hoy en día en la producción tan económica como sea posible de las mezclas de isómeros monoméricas, del "producto 4,4'" y del "producto 2,4'/4,4'" (M. Stepanski, P. Faessler: "New hybrid process for purification and separation of MDI isomers", Sulzer Chemtech, Presentation at the Polyurethanes Conference 2002 in Salt Lake City, 10/2002).

En el documento WO-A1-02/070581 se describe la producción de 2,4'-MDI más concentrado a partir de una mezcla de MDA con altos contenidos en 2,4'-MDA, que se obtuvo mediante condensación de anilina y formaldehído con un bajo grado de protonación de anilina. Una purificación del 2,4'-MDI así obtenido del 2,2'-MDI no está prevista en el procedimiento de acuerdo con el documento WO-A1-02/070581. Precisamente en la producción de mezclas de MDA ricas en 2,4' con un bajo grado de protonación, es decir, una baja relación de HCl con respecto a anilina, se generan en cambio cantidades desproporcionadamente grandes de 2,2'-MDA (documento EP-B1-3303), que tienen que separarse al menos parcialmente antes de la aplicación en la producción de poliuretano. En realidad, la pureza del 2,4'-MDI con respecto al 2,2'-MDI es sin embargo una característica de calidad esencial que, incluso, es más importante que la pureza con respecto a 4,4'-MDI.

El procedimiento descrito en el documento WO-A1-02/070581, en el que se produce una mezcla de MDI con altos contenidos en 2,4'-MDI mediante fosgenación de una mezcla de MDA correspondiente con altos porcentajes de 2,4'-MDA, corresponde al método habitual en el estado de la técnica para la producción de una mezcla de MDI que contiene aproximadamente el 50 % en peso de 2,4'-MDI y aproximadamente el 50 % en peso de 4,4'-MDI. Dado que en el caso de 2,4'-MDI se trata de un componente de bajo punto de ebullición en comparación con 4,4'-MDI, se obtiene 2,4'-MDI por destilación como producto de cabeza. En este caso es esencial que se enriquezcan componentes de bajo punto de ebullición adicionales, en particular el 2,2'-MDI, en el producto de cabeza. Si se separa convencionalmente 4,4'-MDI de la fracción 2,4', entonces se obtiene como primer producto el primer producto principal ya mencionado anteriormente "producto 4,4'" con, en la mayoría de los casos, aproximadamente el 1-2 % en peso de 2,4'-MDI y como segundo producto principal, el segundo producto principal ya mencionado anteriormente "producto 2,4'/4,4'", que representa una mezcla de 2,4'-MDI y 4,4'-MDI en las proximidades del punto eutéctico. En este caso, el isómero 2,2' se enriquece en la mezcla eutéctica debido al punto de ebullición. Un contenido típico en 2,2'-MDI en esta mezcla eutéctica se encuentra entre el 0,8 y el 5 % en peso.

Algo análogo sucede en el caso de la obtención de "producto 4,4'" por cristalización. En este caso, el isómero 2,2' se concentra inevitablemente con la fracción rica en 2,4' en las aguas madre. Si ahora, se separan las aguas madre obtenidas en los isómeros 2,4'-MDI como destilado y 4,4'-MDI en la cola de una columna de destilación, se enriquece el 2,2'-MDI lento de reaccionar, indeseado, así mismo en la fracción de 2,4'-MDI deseada. Se obtiene, en función de la calidad de partida de la fracción de MDI binuclear bruto, un 2,4'-MDI con del 0,8 al 5 % en peso de 2,2'-MDI. Además pueden llegar al destilado componentes secundarios de bajo punto de ebullición, tales como fenilisocianatos y trazas de disolvente, cuando estos no se retiran en primer lugar de la mezcla de partida.

Si, por el contrario, se intenta separar las aguas madre obtenidas con los isómeros 2,4'-MDI y 4,4'-MDI mediante cristalización, entonces debe superarse en primer lugar el punto eutéctico con un procedimiento no de cristalización, para no obtener solo cristalizado de 4,4'-MDI puro y unas aguas madre que contienen 2,4' con altos contenidos en

4,4'-MDI. Por lo tanto, con un procedimiento de cristalización puro, partiendo de la fracción de MDI binuclear bruto, no puede producirse ningún 2,4'-MDI altamente enriquecido. El punto eutéctico puede superarse por ejemplo mediante un procedimiento de destilación tal como se describió anteriormente. En este caso, el procedimiento divulgado en esta solicitud de patente puede realizarse para la producción de fracciones de 2,4'-MDI altamente puras como alternativa en la etapa d) con un procedimiento de cristalización para la separación de la mayor parte de 4,4'-MDI.

En el documento DE-A-26 31 168 se describe un procedimiento para la producción de mezclas de MDI con bajos contenidos en cloro residual por procedimiento de destilación. De acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE-A-26 31 168 pueden producirse así también mezclas de MDI con un contenido en 2,4'-MDI por encima del 97 % y por debajo de 50 ppm de cloro. El documento DE-A-26 31 168 no divulga cómo el 2,2'-MDI que se produce inevitablemente puede convertirse en un producto valioso adecuado para la producción de poliuretanos.

El documento DE-A1-31 45 010 es un perfeccionamiento del procedimiento descrito en el documento DE-A-26 31 168, que se caracteriza en particular por el cumplimiento de determinadas temperaturas de salidas de condensador de etapas de destilación individuales y una purificación de dos etapas del 4,4'-MDI.

El alto contenido en 2,2'-MDI es molesto prácticamente para todas las aplicaciones, dado que es de reacción lenta y solo puede integrarse en una red polimérica por completo en condiciones de reacción drásticas. En la mayoría de los casos, porcentajes significativos de 2,2'-MDI se quedan atrás durante el procesamiento como monómero residual y se liberan posiblemente durante el tiempo o reaccionan de manera poco dirigida con la humedad del aire y llevan a propiedades de polímero empeoradas. También trazas residuales de disolventes son indeseadas en la producción de poliuretano y perturban la calidad del producto con su olor desagradable. Las trazas contenidas, por ejemplo, de fenilisocianatos actúan a su vez en la reacción de poliuretano como interruptores de cadena y empeoran las propiedades de polímero.

El objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar un procedimiento para la producción de mezclas isoméricas de MD con altos contenidos en 2,4'-MDI, cuyos contenidos en componentes perturbadores en la producción de poliuretanos, tales como 2,2'-MDI, restos de disolvente y fenilisocianatos, estén reducidos hasta un nivel ya no perturbador.

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una fracción de diisocianatos de la serie de difenilmetano que contiene al menos el 99 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con respecto a la masa de la fracción, en el que

a) se hace reaccionar anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido para dar di- y poliaminas de la serie de difenilmetano que contiene metilendifenildiamina binuclear, y

b) se fosgenan las di- y poliaminas de la serie de difenilmetano que contiene metilendifenildiamina binuclear opcionalmente en presencia de un disolvente, obteniéndose un di- y poliisocianato bruto, y

c) a partir del di- y poliisocianato bruto se separa una fracción que contiene al menos el 98 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con un contenido en 4,4'-MDI del 80 al 93,9 % en peso, un contenido en 2,4'-MDI del 6 al 19,9 % en peso y un contenido en 2,2'-MDI del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la masa de la fracción, y

d) a partir de la fracción obtenida en la etapa c), se retira 4,4'-MDI hasta en un 10 a un 98 %, y

e) a partir de la fracción obtenida en la etapa d) se separa 2,2'-MDI total o parcialmente, obteniéndose una fracción que contiene del 0 al 0,3 % en peso de 2,2'-MDI, del 5 al 85 % en peso de 4,4'-MDI y del 15 al 95 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI, separándose en la etapa e) del 50 al 99,9999 % del 2,2'-MDI introducido con el di- y poliisocianato bruto en la separación en la etapa c), y

f) a partir de la fracción que contiene del 0 al 0,3 % en peso de 2,2'-MDI, del 5 al 85 % en peso de 4,4'-MDI y del 15 al 95 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI, se separa una fracción que contiene al menos el 99 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con respecto a la masa de la fracción y del 0 al 0,35 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,2 al 60 % en peso de 4,4'-MDI y del 40 al 99,8 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa isómeros de MDI, y

g) el 2,2'-MDI separado en la etapa e) se libera de componentes de bajo punto de ebullición por cristalización o destilación, obteniéndose una mezcla isomérica que contiene del 5 al 99,99 % en peso de 2,2'-MDI, del 0 al 50 % en peso de 4,4'-MDI y del 0,01 al 95 % en peso de 2,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI.

El núcleo de la invención es un procedimiento para la retirada dirigida de 2,2'-MDI así como restos de disolvente y fenilisocianatos de la mezcla de isómeros monomérica mediante un procedimiento de separación, en particular mediante destilación. Dado que los fenilisocianatos, disolventes tales como monoclorobenceno y ortodichlorobenceno así como 2,2'-MDI tienen un punto de ebullición menor con respecto a 4,4'- y 2,4'-MDI, se enriquecen siempre en el destilado de una columna. En principio, pueden emplearse sin embargo también

cristalización o extracción. Las mezclas de MDI producidas o purificadas de esta manera con altos contenidos en 2,4'-MDI pueden emplearse adecuadamente en la producción de poliuretano.

5 La poliamina o mezcla de poliaminas empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención de la serie de difenilmetano se obtiene en la etapa a) mediante condensación de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido (H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 209 (1974); W. M. Moore en: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3ª Ed., Nueva York, 2, 338-348 (1978)). Para el procedimiento de acuerdo con la invención, es a este respecto insignificante, si la anilina y el formaldehído se mezclan en primer lugar en ausencia del catalizador ácido y el catalizador ácido se añade a continuación o si una mezcla de anilina y catalizador ácido se hace reaccionar con formaldehído.

10 Mezclas de poliamina adecuadas de la serie de difenilmetano se obtienen habitualmente mediante condensación de anilina y formaldehído en la relación de cantidad de sustancias de 20 a 1,6, preferentemente de 10 a 1,8 así como una relación de cantidad de sustancias de anilina y catalizador ácido de 20 a 1, preferentemente de 10 a 2.

15 El formaldehído se emplea industrialmente de forma habitual como solución acuosa. En este caso, el contenido en agua puede variar del 1 al 95 %. Preferentemente se emplea una solución acuosa con del 50 al 80 % de agua. Sin embargo, pueden emplearse también otros compuestos que suministran grupos metileno tales como, por ejemplo, polioximetilenglicol, *para*-formaldehído o trioxano.

20 Como catalizadores ácidos han dado buen resultado ácidos fuertes orgánicos y preferentemente inorgánicos. Ácidos adecuados son por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido metanosulfónico. Preferentemente se emplea ácido clorhídrico. Pueden usarse en cambio también catalizadores ácidos sólidos tales como por ejemplo intercambiadores de iones orgánicos e inorgánicos, óxidos mixtos ácidos de amonio y silicio así como preferentemente zeolitas ácidas.

25 En una forma de realización preferida del procedimiento, se mezcla en primer lugar anilina y catalizador ácido. Esta mezcla se mezcla de manera adecuada, opcionalmente tras la evacuación del calor, en una etapa adicional con formaldehído a temperaturas entre 20°C y 100°C, preferentemente a de 30°C a 70°C y a continuación en un aparato de tiempo de permanencia adecuado se somete a una reacción previa. La reacción previa tiene lugar a temperaturas entre 20°C y 100°C, preferentemente en el intervalo de temperatura de 30°C a 80°C. A continuación del mezclado y la reacción previa, se lleva la temperatura de la mezcla de reacción en escalones o de manera continua y opcionalmente bajo sobrepresión, hasta una temperatura de 100°C a 250°C, preferentemente hasta 100°C a 180°C, de manera especialmente preferente hasta una temperatura de 100°C a 160°C.

30 Sin embargo, es así mismo posible, en otra forma de realización del procedimiento, mezclar anilina y formaldehído en primer lugar en ausencia del catalizador ácido en el intervalo de temperatura de 5°C a 130°C, preferentemente de 40°C a 100°C, de manera especialmente preferente de 60°C a 90°C, y hacerlo reaccionar. En este sentido, se forman productos de condensación a partir de anilina y formaldehído (denominado aminal). A continuación de la formación de amina puede retirarse el agua presente en la mezcla de reacción mediante separación de fases u otras etapas de procedimiento adecuadas, por ejemplo mediante destilación. El producto de condensación se mezcla de manera adecuada entonces en una etapa de procedimiento adicional con el catalizador ácido y en un aparato de tiempo de permanencia a de 20°C a 100°C, preferentemente de 30°C a 80°C se somete a una reacción previa. A continuación se lleva la temperatura de la mezcla de reacción en escalones o de manera continua y opcionalmente bajo sobrepresión hasta una temperatura de 100°C a 250°C, preferentemente hasta 100°C a 180°C, de manera especialmente preferente hasta una temperatura de 100°C a 160°C.

45 Para el tratamiento de la mezcla de reacción ácida se neutraliza la mezcla de reacción de acuerdo con el estado de la técnica con una base. De acuerdo con el estado de la técnica la neutralización tiene lugar habitualmente a temperaturas de por ejemplo 90 - 100°C (H.J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974)). Como bases son adecuadas por ejemplo los hidróxidos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos. Preferentemente se aplica NaOH acuoso.

50 A continuación de la neutralización, de acuerdo con el estado de la técnica se separa la fase orgánica de la fase acuosa mediante procedimientos adecuados (por ejemplo separación de fases en un frasco separador). Esta separación de fase orgánica y acuosa puede tener lugar en la misma temperatura a la que tuvo lugar la neutralización de la mezcla de transposición ácida. La fase orgánica que contiene producto que queda después de la separación de la fase acuosa se somete a un lavado de acuerdo con el estado de la técnica para la separación de sales y base en exceso. A continuación se libera la fase orgánica purificada de anilina en exceso y otras sustancias presentes en la mezcla (por ejemplo disolventes adicionales) mediante procedimientos de separación físicos adecuados tales como por ejemplo destilación, extracción o cristalización.

55 La poliamina así obtenida de la serie de difenilmetano (MDA bruto) de la etapa a) se hace reaccionar en la etapa b) de acuerdo con métodos conocidos con fosgeno en un disolvente orgánico inerte para dar los isocianatos correspondientes. La relación molar de MDA bruto con respecto a fosgeno se calcula convenientemente de modo que por mol de grupo NH<sub>2</sub> están presentes de 1 a 10 moles, preferentemente de 1,3 a 4 moles de fosgeno en la mezcla de reacción. Como disolventes inertes han dado buen resultado hidrocarburos aromáticos, clorados, tales

como por ejemplo monoclorobenceno, diclorobencenos, triclorobencenos, los correspondientes toluenos y xilenos así como cloretilbenceno. En particular se emplean como disolventes orgánicos inertes monoclorobenceno, diclorobenceno o mezclas de estos clorobencenos. La cantidad de disolvente se calcula preferentemente de modo que la mezcla de reacción presenta un contenido en isocianato del 2 al 40 % en peso, preferentemente entre el 5 y el 20 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción. La reacción de MDA bruto con fosgeno se lleva a cabo en este sentido a temperaturas de 50 a 250°C y a presiones desde presión ambiental hasta 50 bar. Preferentemente se trabaja a de 70 a 180°C y de 2 a 20 bar.

Tras finalizar la fosgenación se separan de la mezcla de reacción el fosgeno en exceso, el disolvente orgánico inerte, el HCl formado o mezclas de los mismos mediante procedimientos adecuados (por ejemplo destilación). Para ello se reduce la presión por etapas hasta el vacío y se evapora y separa el exceso de fosgeno restante y el HCl formado. A continuación se reduce preferentemente por evaporación el disolvente por etapas con reducción adicional de la presión absoluta hasta 1 mbar, preferentemente hasta 5 mbar. En paralelo a esto se aumenta la temperatura hasta que el disolvente se ha retirado por completo hasta mucho menos del 0,1 %. Por último, en esta etapa b) se obtiene un di- y poliisocianato bruto (mezcla de MDI bruto).

A partir del di- y poliisocianato bruto se separa a continuación en la separación de polímeros / monómeros en la etapa c) una fracción que contiene al menos el 98 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con un contenido en 4,4'-MDI del 80 al 93,9 % en peso, un contenido en 2,4'-MDI del 6 al 19,9 % en peso y un contenido en 2,2'-MDI del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la masa de la fracción. La separación de esta fracción de MDI binuclear tiene lugar a este respecto preferentemente en una o dos etapas. En este sentido se evapora y se extrae preferentemente térmicamente a de 170 a 230°C y presiones absolutas de 0,1 a 30 mbar la fracción de bajo punto de ebullición con altos contenidos en isómeros de MDI binuclear a través de la cabeza. Preferentemente las temperaturas ascienden a de 180 a 220°C y las presiones absolutas de 1 a 15 mbar.

De acuerdo con la invención, la fracción separada en la etapa c) contiene del 98 al 100 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con un contenido en 4,4'-MDI del 80 - 93,9 % en peso, un contenido en 2,4'-MDI del 6 al 19,9 % en peso y un contenido en 2,2'-MDI del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la masa de la fracción. Preferentemente, la fracción separada en la etapa c) contiene al menos el 99 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con un contenido en 4,4'-MDI del 82 al 92,8 % en peso, un contenido en 2,4'-MDI del 7 al 17,8 % en peso y un contenido en 2,2'-MDI del 0,2 al 3 % en peso, con respecto a la masa de la fracción.

El 4,4'-MDI es el isómero de MDI más empleado en la producción de poliuretano. Por este motivo es conveniente separar en primer lugar en un gran porcentaje el 4,4'-MDI a partir de la fracción obtenida en la etapa c). De acuerdo con la invención se separa por lo tanto en la etapa d) en una etapa de destilación o una etapa de cristalización del 10 al 98 % en peso del 4,4'-MDI, de manera especialmente preferente del 50 al 95 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 75 al 93 % en peso del 4,4'-MDI. La columna de destilación empleada en la etapa d) se hace funcionar preferentemente a de 170 a 230°C y presiones absolutas de 0,1 a 30 mbar. De manera especialmente preferente se extrae la corriente enriquecida con 4,4'-MDI en la cola de una columna de destilación, ajustándose temperaturas de 180 a 220°C y presiones absolutas de 1 a 15 mbar. La etapa d) puede llevarse a cabo como alternativa por medio de una o varias etapas de cristalización a de 30 a 40°C, produciéndose la fracción rica en 4,4' como cristalizado y la fracción rica en 2,4' y 2,2' d) como aguas madre. En este caso se separan preferentemente así mismo del 10 al 98 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 al 95 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 75 al 93 % en peso del 4,4'-MDI suministrado en la cristalización como cristalizado.

En la etapa e) se separa entonces por completo o parcialmente el 2,2'-MDI a partir de la fracción obtenida en la etapa d).

La fracción rica en 2,2' obtenida como destilado en la etapa e) contiene al menos el 99 % en peso de MDI binuclear y del 10 al 98 % en peso de 2,2'-MDI, del 2 al 90 % en peso de 2,4'-MDI así como del 0 al 30 % en peso de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. Preferentemente, la fracción rica en 2,2'-MDI contiene del 20 al 95 % en peso de 2,2'-MDI, del 5 al 80 % en peso de 2,4'-MDI así como del 0 al 20 % en peso de 4,4'-MDI, de manera especialmente preferente del 50 al 85 % en peso de 2,2'-MDI, del 15 al 50 % en peso de 2,4'-MDI así como del 0 al 10 % en peso de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. Con ello se retira como corriente de destilado a partir de la cantidad de 2,2'-MDI introducida en conjunto con el di- y poliisocianato bruto en la destilación en la etapa c) del 50 al 99,9999 % (100 %), preferentemente del 65 al 99,99 %, de manera especialmente preferente del 80 al 99,9 % en la etapa e).

La fracción de 2,2'-MDI separada en la etapa e) se descompone a este respecto en una etapa adicional por destilación de isómeros en una fracción de componentes de bajo punto de ebullición así como una fracción rica en 2,2'-MDI. A través de la cabeza como destilado se retiran los componentes de bajo punto de ebullición perturbadores tales como derivados de fenilisocianato, constituyentes de disolvente y otros productos secundarios volátiles a partir de la producción de MDA y MDI tal como por ejemplo acridina. Para ello se emplea una cantidad parcial del MDI, por ejemplo del 5 al 30 % de la alimentación, preferentemente del 10 al 20 % de la alimentación, como agente de arrastre en la corriente de destilado. La fracción de alto punto de ebullición resultante contiene la mayor parte de los productos valiosos de MDI. De manera análoga, los componentes de bajo punto de ebullición perturbadores pueden

separarse como aguas madre en una o varias etapas de cristalización del producto valioso de MDI.

A este respecto se obtiene una mezcla isomérica de MDI con altos contenidos en 2,2'-MDI del 5 al 99,99 % en peso, preferentemente del 10 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 90 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 30 al 85 % en peso con respecto a la masa de los isómeros de MDI mediante separación destilativa de componentes de bajo punto de ebullición perturbadores. Estas mezclas isoméricas con altos contenidos en 2,2'-MDI del 5 al 99,99 % en peso de 2,2'-MDI, del 0 al 50 % en peso de 4,4'-MDI y del 0,01 al 95 % en peso de 2,4'-MDI, preferentemente del 10 al 95 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,1 al 89,99 % en peso de 2,4'-MDI y del 0,01 al 50 % en peso de 4,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI, pueden hacerse reaccionar entonces con poliéteres o poliésteres para dar poliuretanos o prepolímeros. Como alternativa, estas mezclas isoméricas con altos contenidos en 2,2'-MDI pueden emplearse también con respecto a productos mixtos de MDI para la elevación del contenido en 2,2' y 2,4' así como con respecto a su procesamiento con poliéteres o poliésteres para dar poliuretanos o prepolímeros.

La separación del 2,2'-MDI tiene lugar en la etapa e) a este respecto preferentemente en una columna de destilación con al menos 10, de manera especialmente preferente al menos 15, de manera muy especialmente preferente al menos 20 etapas teóricas en la parte de salida de la columna para la minimización del contenido en 2,2'-MDI en la cola. Para ello se ajustan relaciones de retorno (retorno de destilado en la columna / cantidad de destilado extraída) en la cabeza de la columna de 0,5 a 500. Preferentemente se ajustan relaciones de retorno de 2 a 100. La presión absoluta de funcionamiento de una columna de este tipo se ajusta a de 0,5 a 30 mbar, preferentemente a de 1 a 15 mbar.

Como alternativa puede emplearse también una columna en la que se extrae la fracción empobrecida en 2,2' en la corriente lateral. En este caso, la parte de salida de la columna, entre el sitio de alimentación de la corriente de la etapa c) o etapa d) y el sitio de extracción del producto de 2,2'-MDI empobrecido, puede presentar un rendimiento de separación de al menos 10, preferentemente al menos 15, de manera especialmente preferente al menos 20 etapas teóricas. La extracción de la fracción pobre en 2,2'-MDI a partir de la cola puede tener lugar a este respecto en forma gaseosa o líquida. Para ello se ajustan relaciones de retorno (retorno de destilado en la columna / cantidad de destilado extraída) en la cabeza de la columna de 0,5 a 500. Preferentemente se usan relaciones de retorno de 2 a 100. La presión de funcionamiento absoluta de una columna de este tipo se ajusta a de 0,5 a 30 mbar, preferentemente a de 1 a 15 mbar.

Después de la separación del 2,2'-MDI se obtiene en la etapa e) una fracción que contiene del 0 al 0,3 % en peso de 2,2'-MDI, del 5 al 85 % en peso de 4,4'-MDI y del 15 al 95 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a los isómeros de MDI.

Preferentemente, la fracción obtenida en la etapa e) contiene del 0 al 0,18 % en peso de 2,2'-MDI, del 7 al 75 % en peso de 4,4'-MDI y del 25 al 93 % en peso de 2,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. De manera muy especialmente preferente la fracción obtenida contiene del 0 al 0,10 % en peso de 2,2'-MDI, del 30 al 70 % en peso de 4,4'-MDI y del 30 al 70 % en peso de 2,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI.

En una forma de realización preferida de la etapa f), a partir de la fracción obtenida en la etapa e) que contiene del 0 al 0,3 % en peso de 2,2'-MDI, del 5 al 85 % en peso de 4,4'-MDI y del 15 al 95 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a los isómeros de MDI, mediante destilación, se separa una fracción que contiene al menos el 99 % en peso de MDI binuclear con respecto a la masa de la fracción y del 0 al 0,35 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,2 al 60 % en peso de 4,4'-MDI y del 40 al 99,8 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI. Preferentemente, la destilación se hace funcionar a de 0,5 a 30 mbar, preferentemente a de 1 a 15 mbar de presión absoluta. Para la destilación se emplea una columna con al menos 1, preferentemente al menos 5 y de manera especialmente preferente al menos 10 etapas teóricas. Como alternativa, la fracción de la etapa e), cuando presenta un contenido en 2,4'-MDI superior al 60 % en peso con respecto a las masas de los isómeros de MDI, también puede purificarse mediante cristalización. En este sentido, en el caso de la cristalización parcial, la fase cristalina deseada se produce con altos contenidos en 2,4'-MDI y unas aguas madre con altos contenidos en 4,4'-MDI.

En la etapa f) pueden producirse distintas mezclas de MDI binuclear con distintos contenidos en 2,4'-MDI y 4,4'-MDI por destilación y con un contenido muy bajo en 2,2'-MDI. En función del requisito, puede producirse por ejemplo en una columna de destilación en campañas un producto de 2,4'-MDI de concentración media o alta. Como alternativa a esto pueden hacerse funcionar también dos o más columnas de destilación una junto a otra, que permiten una producción simultánea de las distintas mezclas de MDI binuclear.

De acuerdo con la invención, las fracciones obtenidas en la etapa f) contienen del 0 al 0,35 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,2 al 60 % en peso de 4,4'-MDI y del 40 al 99,8 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI. Preferentemente, se obtiene una fracción que contiene del 0 al 0,2 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,5 al 55 % en peso de 4,4'-MDI y del 45 al 99,5 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI. De manera especialmente preferente, en la etapa f) se obtiene una fracción que contiene del 0 al 0,2 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,5 al 10 % en peso de 4,4'-MDI y del 90 al 99,5 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI, o una fracción que contiene del 0 al 0,2 % en peso de 2,2'-MDI, del 35 al 60 % en peso de 4,4'-MDI y del 40 al 65 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI. A este respecto se

consigue una pureza de los isómeros de MDI en la fracción de > 99,9 % en peso.

5 El contenido en disolvente en la fracción obtenida en la etapa f) se encuentra a este respecto preferentemente entre 0 y 5 ppm, de manera especialmente preferente entre 0 y 1 ppm, de manera muy especialmente preferente entre 0 y 0,5 ppm, con respecto a la masa de los isómeros de MDI. El contenido en fenilisocianato en la fracción obtenida en la etapa f) se encuentra a este respecto preferentemente entre 0 y 5 ppm, de manera especialmente preferente entre 0 y 1 ppm, de manera muy especialmente preferente entre 0 y 0,5 ppm, con respecto a la masa de los isómeros de MDI.

10 La invención se refiere también a un procedimiento en el que las etapas d) y e) o las etapas e) y f) o las etapas f) y la separación de los componentes de bajo punto de ebullición a partir de la fracción de 2,2'-MDI separada en la etapa e) (etapa g)) se llevan a cabo en una columna de corriente lateral con tres corrientes de extracción y por último se obtienen composiciones de producto final idénticas. En este caso se separarían de manera no explícita únicamente algunos de los productos intermedios.

15 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de prepolímeros o poliuretanos, en el que la fracción producida en la etapa f) que contiene del 0 al 0,35 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,2 al 60 % en peso de 4,4'-MDI y del 40 al 99,9 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a los isómeros de MDI, se hace reaccionar con poliéteres o poliésteres.

### Ejemplos:

20 El procedimiento de acuerdo con la invención se explica a continuación por medio de los Ejemplos. A este respecto todos los datos de % se refieren al peso (% en peso). Para la producción de mezclas isoméricas que contienen 2,2'- y 2,4'-MDI se produce en primer lugar convencionalmente una base de MDA (di- y poliaminas de la serie de difenilmetano) a partir de anilina y solución de formaldehído. La base de MDA se fosgena a continuación y se descompone por destilación en una fracción de monómeros y polímeros. La fracción de monómeros así obtenida (MDI binuclear) se descompone por destilación en los isómeros. Los resultados de análisis indicados de los isómeros de MDI así como de los productos secundarios monoclorobenceno y fenilisocianato se midieron por cromatografía de gases. El contenido en HC (contenido en cloro hidrolizable) se determinó por titulación.

#### Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención):

30 En la etapa a) se mezclan 1000 g de anilina con 306 g de HCl acuoso al 31,9 % en una caldera de agitación a 40°C. A esto se añaden en 15 minutos 480 g de solución de formaldehído al 32 %. Se agita en primer lugar 15 min más a 40°C y la temperatura se aumenta lentamente hasta 100°C en el plazo de las 2,5 h siguientes. A continuación se agita durante 10 h a 100°C a reflujo y la mezcla de reacción se neutraliza con hidróxido de sodio al 50 %, se separa la fase acuosa y se lava posteriormente la fase acuosa con agua. La solución orgánica se extrae y se libera de la anilina en exceso a vacío por destilación.

35 En la etapa b) se vierte el producto de reacción de MDA en una segunda caldera de agitación en la solución al 15 % enfriada con hielo, dispuesta previamente, de fosgeno en monoclorobenceno (MCB); el exceso molar de fosgeno asciende al 200 %. Solución de reacción se calienta hasta 100°C con dosificación continua de 40 litros/h de fosgeno lentamente en el plazo de una hora. En el plazo de una hora más, la mezcla se lleva hasta temperatura de ebullición, se detiene la dosificación de fosgeno y se aplica vacío. Por etapas se aumenta la temperatura hasta 210°C, la presión se reduce hasta 3 mbar de presión absoluta y el disolvente se retira por completo. Se obtiene una mezcla de MDI bruto con el 58 % en peso de MDI monomérico; con respecto a la masa de isómeros y oligómeros de MDI.

40 La fracción de MDI bruto b) se descompone a continuación en la etapa c) en el producto de MDI polimérico así como la fracción de monómeros (MDI binuclear). Como estructura de ensayo sirve un matraz de vidrio con una empaquetadura de separador de gotas en la cámara de vaporización. A través de la cabeza se saca el destilado, se condensa por completo y se extrae. La presión se ajusta hasta 5 mbar de presión absoluta. La alimentación de mezcla de MDI bruto se suministra con 180°C del aparato de funcionamiento continuo. En el equilibrio estacionario se miden las siguientes composiciones de los productos:

cola: mezcla de MDI polimérica con una viscosidad de 185 mPas a 25°C

Corriente de cabeza del aparato de destilación [=fracción c]):

0,54 % de 2,2'-MDI, 11,29 % de 2,4'-MDI, 88,17 % de 4,4'-MDI, con respecto al peso de todos los isómeros de MDI.

50 La fracción c) representa la mezcla de partida para la siguiente separación de isómeros.

La fracción c) se suministra en la etapa d) ahora a una columna de empaquetamiento de laboratorio que trabaja de manera continua (destilación de isómeros) con, respectivamente, 10 etapas de separación teóricas en la parte de entrada y de salida. La presión se ajusta a 3 mbar en la cabeza de la columna. La temperatura de alimentación asciende a 175°C. El producto separado por destilación a través de la cabeza se condensa por un condensador a

100°C. El MDI condensado se devuelve parcialmente a través de un distribuidor a la destilación y se extrae el resto como fracción de destilado. En el caso de una relación de retorno (retorno/destilado) de 7 y una disminución del 20 % de la alimentación como destilado y el 80 % como cola se obtiene una composición de cola con el 0 % de 2,2'-MDI, 1,4 % de 2,4'-MDI, 98,6 % de 4,4'-MDI. La fracción d) alcanza una calidad de destilado del 2,2 % de 2,2'-MDI, 41,9 % de 2,4'-MDI, 55,9 % de 4,4'-MDI, ambos con respecto a la masa respectiva de los isómeros de MDI.

Esta fracción de destilado d) se suministra ahora a una columna de vidrio adicional para la destilación. Esta columna de vidrio tiene respectivamente 10 etapas de separación teóricas en la parte de salida y de refuerzo. La fracción d) se dosifica de manera continua en esta etapa e) ahora entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. Así mismo a 3 mbar de presión absoluta se extrae ahora a través de la cabeza el 6 % de la alimentación con una relación de retorno de 12. Se genera una fase de destilado con el 18,4 % de 2,2'-MDI, el 70,6 % de 2,4'-MDI, el 11,0 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. Además, la fase de destilado contiene el 0,3 % de compuestos orgánicos, que proceden de productos secundarios en la producción de MDI. La fracción de cola e) tiene la composición del 1,2 % de 2,2'-MDI, el 40,1 % de 2,4'-MDI, el 58,7 % de 4,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI.

La fracción e) se purifica finamente por destilación ahora en la etapa f) final y se descompone en una columna de vidrio adicional con respectivamente 10 etapas de separación teóricas en parte de salida y de refuerzo. La fracción e) se dosifica de manera continua entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. A 3 mbar de presión absoluta se extrae a través de la cabeza 2/3 de la alimentación con una relación de retorno de 1. Se genera una fase de destilado con el 1,79 % de 2,2'-MDI, el 52,74 % de 2,4'-MDI, el 45,47 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI así como 1 ppm de monoclorobenceno, 1 ppm de fenilisocianato y 10 ppm de cloro hidrolizable. La fase de cola resultante se reúne con la mezcla de MDI bruto, la fracción b) en el Ejemplo 1, y se suministra de nuevo a las etapas c) a f).

#### **Ejemplo 2** (de acuerdo con la invención):

La fracción de destilado d) del Ejemplo 1 se suministra en la etapa e) a una separación de isómeros adicional por destilación. Esta columna de vidrio tiene 10 etapas de separación teóricas en la parte de refuerzo y 20 etapas teóricas en la parte de salida (empaquetamiento por debajo del distribuidor de entrada). La fracción d) se dosifica de manera continua entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. Así mismo a 3 mbar de presión absoluta se extrae ahora a través de la cabeza el 6 % de la alimentación con una relación de retorno de 10. Se genera una fase de destilado con el 36,8 % de 2,2'-MDI, el 62,4 % de 2,4'-MDI, el 0,8 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. Además la fase de destilado contiene el 0,3 % de compuestos orgánicos, que proceden de productos secundarios en la producción de MDI. La fracción de cola e) tiene la composición del 0,05 % de 2,2'-MDI, el 40,65 % de 2,4'-MDI, el 59,3 % de 4,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI.

La fracción e) se libera finamente por destilación ahora en la etapa f) final y se descompone en una columna de vidrio adicional con respectivamente 10 etapas de separación teóricas en parte de salida y de refuerzo. La fracción e) se dosifica de manera continua entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. A 3 mbar de presión absoluta se extrae a través de la cabeza 2/3 de la alimentación con una relación de retorno de 1 (corriente de destilado = corriente de retorno). Se genera una fase de destilado, la fracción f) como producto objetivo, con el 0,07 % de 2,2'-MDI, el 52,52 % de 2,4'-MDI, el 47,41 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI así como 0,2 ppm de monoclorobenceno, 0,1 ppm de fenilisocianato y 7 ppm de cloro hidrolizable. La fase de cola resultante se reúne con la mezcla de MDI bruto, la fracción b) en el Ejemplo 1, y se suministra de nuevo a las etapas c) a f).

#### **Ejemplo 3** (no de acuerdo con la invención):

La fracción e) del Ejemplo 1 se purifica finamente por destilación en la etapa f) y se descompone en una columna de vidrio adicional con respectivamente 10 etapas de separación teóricas en parte de salida y de refuerzo. La fracción e) se dosifica de manera continua entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. A 3 mbar de presión absoluta se extrae a través de la cabeza el 35 % de la alimentación con una relación de retorno de 2 (corriente de destilado = corriente de retorno). Se genera una fase de destilado, la fracción f) como producto objetivo, con el 3,37 % de 2,2'-MDI, el 95,12 % de 2,4'-MDI, el 1,51 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. La fase de cola resultante se reúne con la mezcla de MDI bruto, la fracción b) en el Ejemplo 1 y se suministra de nuevo a las etapas c) a f).

#### **Ejemplo 4** (de acuerdo con la invención):

La fracción e) del Ejemplo 2 se purifica ahora finamente por destilación en la etapa f) final. Para ello se trabaja con una columna de vidrio adicional con respectivamente 10 etapas de separación teóricas en parte de salida y de refuerzo. La fracción e) se dosifica de manera continua entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. A 3 mbar de presión absoluta se extrae a través de la cabeza el 30 % de la alimentación con una relación de retorno de 2. Se genera una fase de destilado, la fracción f) como producto objetivo, con el 0,16 % de 2,2'-MDI, el 97,05 % de 2,4'-MDI, el 2,79 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. La fase de cola resultante se reúne con la mezcla de MDI bruto, la fracción b) en el Ejemplo 1, y se suministra de nuevo a las etapas c) a f).

**Tabla 1:** Datos de análisis de las fracciones producidas a partir de la etapa de procedimiento f) de los Ejemplos 1-4 en % en peso según análisis de CG.

N.º de Ejemplo	1	2	3	4
2,2'-MDI	1,79	0,07	3,37	0,16
2,4'-MDI	52,74	52,52	95,12	97,05
4,4'-MDI	45,47	47,41	1,51	2,79

**Ejemplo 5** (de acuerdo con la invención):

- 5 El producto final del Ejemplo 2, la fracción de destilado f) se concentra en una etapa adicional por destilación para dar una fracción altamente pura de 2,4'-MDI. Para ello se trabaja de nuevo en una columna de vidrio con respectivamente 10 etapas de separación teóricas en parte de salida y de refuerzo. La fracción f) del Ejemplo 2 se dosifica de manera continua entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. A 3 mbar de presión absoluta se extrae a través de la cabeza el 50 % de la alimentación con una relación de retorno de 2. Se genera una fase de destilado, la fracción f) como producto objetivo, con el 0,15 % de 2,2'-MDI, el 96,86 % de 2,4'-MDI, el 2,99 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. La fase de cola resultante se reúne con la mezcla de MDI bruto, la fracción b) en el Ejemplo 1, y se suministra de nuevo a las etapas c) a f).

**Ejemplo 6** (de acuerdo con la invención):

- 15 La fracción de destilado e) del Ejemplo 2 se purifica en una etapa adicional por destilación para dar una fracción de MDI aprovechable g). Para ello se trabaja de nuevo en una columna de vidrio con respectivamente 10 etapas de separación teóricas en parte de salida y de refuerzo. La fracción de destilado de la etapa e) del Ejemplo 2 se dosifica de manera continua entre parte de salida y de refuerzo a 175°C. A 3 mbar de presión absoluta se extrae a través de la cabeza el 20 % de la alimentación con una relación de retorno de 5. Se genera una fase de cola, la fracción g) como producto objetivo, con el 28,2 % de 2,2'-MDI, el 70,9 % de 2,4'-MDI, el 0,9 % de 4,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI. La fase de destilado resultante contiene además del constituyente principal 2,2'-MDI muchos componentes secundarios de bajo punto de ebullición de la producción de MDI y se suministra a la recuperación térmica.

- 25 Los Ejemplos anteriores muestran que mediante el uso de una parte de salida de un número extremo de etapas en la columna de separación de la etapa de procedimiento e) puede minimizarse la concentración de 2,2'-MDI en la mezcla isomérica de MDI. El producto de una columna de separación de isómeros mejorada de este modo puede usarse para la producción de isómeros principalmente libres de 2,2' de mezclas de MDI, por ejemplo para un producto 2,4' altamente puro o para una mezcla de isómero 2,4' y 4,4' en las proximidades del punto de mezcla eutéctico. Además se muestra que la mezcla de MDI rica en 2,2' separada se libera mediante nueva destilación de los componentes de bajo punto de ebullición perturbadores y se hace disponible para la química del poliuretano y de este modo se minimiza su combustión y puede aumentarse el rendimiento de MDI.

El siguiente Ejemplo 7 describe a modo de ejemplo para una aplicación las propiedades mejoradas de los sistemas de poliuretano a base de productos de MDI con alto contenido en 2,4'-MDI con contenido minimizado en 2,2'-MDI.

**Ejemplo 7:**

- 35 Ejemplo de aplicación para los productos de MDI con alto contenido en 2,4'-MDI de acuerdo con la invención producidos en los Ejemplos 1-4 (con contenido minimizado en 2,2'-MDI) y no de acuerdo con la invención. Se produce un adhesivo para dos láminas y la emisión de monómeros residuales a partir de la unión se representa como medida de la reactividad. Los fabricantes de uniones de láminas prefieren que las emisiones sean en conjunto tan bajas como sea posible y que el tiempo de almacenamiento hasta que la reacción ha concluido por completo sea tan corto como sea posible.

**40 Producción de prepolímero I**

Se añaden 515 g de Desmophen 1112 BD ® (Bayer AG) con un índice de hidroxilo de 112 mg de KOH/g y un contenido en agua del 0,03 % en peso bajo nitrógeno a 60°C a 486 g de un difenilmetanodiisocianato producido de acuerdo con el Ejemplo 1 con la siguiente composición:

- 45 52,74 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiisocianato  
1,79 % en peso de 2,2'-difenilmetanodiisocianato  
45,47 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato

Después de ceder la reacción ligeramente exotérmica se lleva la reacción hasta el final a 75°C. Después de 7 h se obtiene un contenido en isocianato constante. Datos de análisis:

## ES 2 646 303 T3

Contenido en NCO (% en peso):	11,68
Viscosidad a 25°C (mPas):	5210
Contenido en 2,2'-MDI (% en peso):	0,8
Contenido en 2,4'-MDI (% en peso):	14,9
Contenido en 4,4'-MDI (% en peso):	8,7

### Producción de prepolímero II

- 5 Se añaden 515 g de Desmophen 1112 BD ® (Bayer AG) con un índice de hidroxilo de 112 mg de KOH/g y un contenido en agua del 0,03 % en peso bajo nitrógeno a 60°C a 486 g de un difenolmetanodiiisocianato producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con el Ejemplo 2 con la siguiente composición:

52,52 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiiisocianato

0,07 % en peso de 2,2'-difenilmetanodiiisocianato

- 10 47,41 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiiisocianato

Después de ceder la reacción ligeramente exotérmica se lleva la reacción hasta el final a 75°C. Después de 7 h se obtiene un contenido en isocianato constante.

Contenido en NCO % en peso):	11,71
Viscosidad a 25°C (mPas):	4180
Contenido en 2,2'-MDI (% en peso):	<0,05
Contenido en 2,4'-MDI (% en peso):	15,1
Contenido en 4,4'-MDI (% en peso):	9,5

### Producción de prepolímero III

- 15 Se añaden 515 g de Desmophen 1112 BD ® (Bayer AG) con un índice de hidroxilo de 112 mg de KOH/g y un contenido en agua del 0,03 % en peso bajo nitrógeno a 60°C a 486 g de un difenilmetanodiiisocianato producido de acuerdo con el Ejemplo 3 con la siguiente composición:

95,12 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiiisocianato

3,37 % en peso de 2,2'-difenilmetanodiiisocianato

- 20 1,51 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiiisocianato

Después de ceder la reacción ligeramente exotérmica se lleva la reacción hasta el final a 75°C. Después de 7 h se obtiene un contenido en isocianato constante. Datos de análisis:

Contenido en NCO % en peso):	11,81
Viscosidad a 25°C (mPas):	4310
Contenido en 2,2'-MDI (% en peso):	1,2
Contenido en 2,4'-MDI (% en peso):	22,7
Contenido en 4,4'-MDI (% en peso):	<0,05

### Producción de prepolímero IV

- 25 Se añaden 515 g de Desmophen 1112 BD ® (Bayer AG) con un índice de hidroxilo de 112 mg de KOH/g y un contenido en agua del 0,03 % en peso bajo nitrógeno a 60°C a 486 g de un difenilmetanodiiisocianato producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con el Ejemplo 4 con la siguiente composición:

97,05 % en peso de 2,4'-difenilmetanodiiisocianato

- 30 0,16 % en peso de 2,2'-difenilmetanodiiisocianato

2,79 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiiisocianato

Después de ceder la reacción ligeramente exotérmica se lleva la reacción hasta el final a 75°C. Después de 7 h se obtiene un contenido en isocianato constante. Datos de análisis:

Contenido en NCO % en peso):	11,74
Viscosidad a 25°C (mPas):	4440
Contenido en 2,2'-MDI (% en peso):	<0,05
Contenido en 2,4'-MDI (% en peso):	23,0
Contenido en 4,4'-MDI (% en peso):	0,4

Producción de una mezcla de polioliol

5 1000 g de Baycoll AD 1115 ® (Bayer AG) con un índice de hidroxilo de 113,3 mg de KOH/g, índice de acidez 0,8 mg de KOH/g y un contenido en agua del 0,03 % en peso y 80 g de trimetilolpropano se mezclan de manera intensiva. La mezcla de polioliol generada a este respecto tiene un índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de 196,7.

Producción de mezclas de reacción de poliuretano y láminas de material compuesto

10 Una mezcla de reacción de poliuretano se produce mediante mezclado de 50 g de la mezcla de polioliol y la cantidad de prepolímero indicada en la Tabla 2. Estas cantidades corresponden a un índice (NCO/OH) de aproximadamente 140. Las mezclas de reacción de poliuretano se mezclan con una barra de madera de manera intensiva durante dos minutos y a continuación se coloca en la luz entre cilindros de una instalación de laminado de laboratorio Polytest 440.

**Tabla 2: Producción de mezclas de reacción de poliuretano A - D**

Mezcla de reacción de PUR para la unión	Cantidad (g) del prepolímero		Cantidad (g) de la mezcla de polioliol
A	88,3	I	50
B	88,0	II	50
C	86,9	III	50
D	87,8	IV	50

15 La temperatura de cilindro asciende aproximadamente a 30°C, la velocidad de recubrimiento asciende aproximadamente a 10 m/min. La anchura de lámina asciende a 30 cm. A este respecto se produce la siguiente unión de láminas. El lado de aluminio de una unión previa de poliéster / aluminio se pega con aglutinante contra Low Density Polyethylen (LDPE) del tipo LDPE PE-K-088 (70 µ de grosor de capa), que se trató con corona para la mejor capacidad de pegado sobre el lado que va a pegarse. La cantidad de aplicación de mezcla de reacción de poliuretano está indicada en la Tabla 3.

**Ensayo de las resistencias de unión**

25 La elección de los patrones de ensayo tiene lugar a partir de material laminado de al menos 20 m de longitud, enrollado de manera fija alrededor de un manguito de 30 cm de anchura de banda. Los patrones de muestra se cortan en cada caso después de desenrollarse de 5 capas de arrollamiento del centro de la cinta de lámina de material compuesto. Desde el momento de la producción se almacenan las láminas de material compuesto en una cámara climatizada a 23°C y 50 % de humedad del aire.

30 El ensayo de las resistencias de unión tiene lugar en cada caso 24 h, 3 días, 7 días y 14 días después de la producción de las láminas de material compuesto. Para ello se cortan en paralelo a los cantos respectivamente tiras de 15 mm de anchura de los laminados con las tijeras de guillotina hasta una longitud de aproximadamente 30 cm. El ensayo de unión tiene lugar como peladura en T siguiendo la norma DIN 53289 con una máquina de ensayo VNGG de la empresa Brugger, Múnich, con una velocidad de salida de 100 mm/min hasta al menos 10 cm de longitud. Los datos tienen lugar en Newton/15 mm. Todos los resultados son valores medios de determinaciones dobles.

**Tabla 3: Resultado del ensayo de las resistencias de unión**

Unión	Mezcla de reacción según la Tabla 2	Peso de aplicación (gel m2)	Resistencia de unión en Newton /15 mm después de días						
			1	2	3	7	14	21	28
A	I	2,8	5,6	8,8	10,3	10,8	10,8	11,8 D	11,3 D
B	II	3,0	5,0	9,2	10,0	9,2	11,0	11,6 D	11,9 D
C	III	3,0	4,9	9,8	10,5	9,7	11,2 D	11,2 D	12,3 D
D	IV	3,2	4,5	7,9	10,2	10,0	10,2	10,4 D	12,5 A

D = dilatación de la lámina; A = rotura de la lámina

35

Ensayos de migración

La determinación de los valores de migración de poliaminas aromáticas tiene lugar de acuerdo con el método, publicado en "Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren según § 35 LMBG L.00.00-6".

5 La unión de lámina que va a examinarse se almacena sobre el manguito en la cámara climatizada a 23°C y 50 % de humedad relativa. Después de 1, 3, 7, 14 días se desenrollan en cada caso 10 capas de cinta de lámina y se toman respectivamente dos fragmentos de lámina. Los fragmentos de lámina se sellan de modo que se obtienen bolsas que tienen una superficie de contacto con el alimento de ensayo de 2 dm<sup>2</sup>.

10 Las bolsas se llenan con 100 ml de ácido acético al 3 % precalentado a 70°C, se sellan y se almacenan durante 2 horas a 70°C. Inmediatamente después del almacenamiento se vacían las bolsas y se enfrían los alimentos de ensayo hasta temperatura ambiente.

15 La detección de los poliisocianatos migrados tiene lugar mediante diazotización de las aminas aromáticas presentes en el alimento de ensayo y posterior acoplamiento con N-(1-naftil)etilendiamina. El colorante diazo formado se concentra a continuación en una columna de separación, se eluye y se miden en el fotómetro los valores de extinción a 550 nm. Por medio de una curva de calibración se convierte en µg de clorhidrato de anilinio/100 ml alimento de ensayo. El límite de detección se indica con 0,2 µg de clorhidrato de anilinio/100 ml.

Los valores indicados son valores medios de tres mediciones.

**Tabla 4: Resultado del ensayo de los valores de migración**

Unión	Cantidad de amina hallada (en mg de clorhidrato de anilinio/100 ml) después de días					
	1	3	7	14	28	42
A	14,8	2,7	1,35	0,83	1,23	1,0
B	11,3	0,83	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
C	8,2	1,87	0,95	0,67	0,97	0,93
D	3,9	0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

20 La Tabla 4 muestra que en los materiales compuestos de lámina, que se produjeron con mezclas de MDI con altos contenidos en 2,4'-MDI (C y D), después de uno o después de tres días, se hallaron menores contenidos en aminas aromáticas que con los materiales compuestos de lámina comparables en cada caso (es decir, que presentan contenidos comparables en 2,2'-MDI), que se produjeron con mezclas de MDI con bajos contenidos en 2,4'-MDI (A y B). A este respecto, debido a los contenidos comparables en 2,2'-MDI en el prepolímero empleado, es posible la comparación directa de las uniones de lámina A con C así como B con D.

25 La Tabla 4 muestra además que las uniones de lámina, que se produjeron con prepolímeros de MDI con bajos contenidos en 2,2'-MDI (B y D), después de 7 días están principalmente libres de aminas aromáticas (por debajo del límite de detección en esta prueba). Por el contrario, en los materiales compuestos de lámina, que se produjeron con prepolímeros de MDI con altos contenidos en 2,2'-MDI (A y C), pueden hallarse también después de 42 días, aminas aromáticas por encima del límite de detección.

30 De esta manera queda claro que las fracciones, producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, de diisocianatos de la serie de difenilmetano (las fracciones de MDI que se basan en las láminas de material compuesto B y D) con bajos contenidos en 2,2'-MDI en la aplicación llevan a propiedades de producto superiores en comparación con los diisocianatos de la serie de difenilmetano producidos de acuerdo con el estado de la técnica (las fracciones de MDI que se basan en las láminas de material compuesto A y C) con altos contenidos en 2,2'-MDI.

35

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una fracción de diisocianatos de la serie de difenilmetano que contiene al menos el 99 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con respecto a la masa de la fracción, en el que
- 5 a) se hacen reaccionar anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido para dar di- y poliaminas de la serie de difenilmetano que contiene metilendifenildiamina binuclear, y
- b) se fosgenan las di- y poliaminas de la serie de difenilmetano que contiene metilendifenildiamina binuclear, dado el caso en presencia de un disolvente, obteniéndose un di- y poliisocianato bruto, y
- 10 c) a partir del di- y poliisocianato bruto se separa una fracción que contiene al menos el 98 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con un contenido de 4,4'-MDI del 80 al 93,9 % en peso, un contenido de 2,4'-MDI del 6 al 19,9 % en peso y un contenido de 2,2'-MDI del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la masa de la fracción, y
- d) a partir de la fracción obtenida en la etapa c), se retira 4,4'-MDI hasta en un 10 a un 98 %, y
- 15 e) a partir de la fracción obtenida en la etapa d) se separa 2,2'-MDI total o parcialmente, obteniéndose una fracción que contiene del 0 al 0,3 % en peso de 2,2'-MDI, del 5 al 85 % en peso de 4,4'-MDI y del 15 al 95 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI, y separándose en la etapas e) el 50-99,9999 % del 2,2'-MDI introducido con el di- y poliisocianato bruto en la separación en la etapa c), y
- 20 f) a partir de la fracción que contiene del 0 al 0,3 % en peso de 2,2'-MDI, del 5 al 85 % en peso de 4,4'-MDI y del 15 al 95 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI, se separa una fracción que contiene al menos el 99 % en peso de metilendifenildiisocianato binuclear con respecto a la masa de la fracción y del 0 al 0,35 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,2 al 60 % en peso de 4,4'-MDI y del 40 al 99,8 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI, y
- g) el 2,2'-MDI separado en la etapa e) se libera de componentes de bajo punto de ebullición por cristalización o destilación, obteniéndose una mezcla isomérica que contiene del 5 al 99,99 % en peso de 2,2'-MDI, del 0 al 50 % en peso de 4,4'-MDI y del 0,01 al 95 % en peso de 2,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI.
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa d) se separa el 4,4'-MDI en una etapa de destilación o una etapa de cristalización.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en la etapa d) se separa del 50 al 95 % del 4,4'-MDI.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla isomérica que contiene del 5 al 99,99 % en peso de 2,2'-MDI, del 0 al 50 % en peso de 4,4'-MDI y del 0,01 al 95 % en peso de 2,4'-MDI con respecto a la masa de los isómeros de MDI se mezcla dado el caso con otras fracciones que contienen isocianato y a continuación se hace reaccionar con poliéteres o poliésteres para dar poliuretanos o prepolímeros.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la destilación en la etapa f) se lleva a cabo a de 0,5 a 30 mbar, preferentemente a de 1 a 15 mbar de presión absoluta.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa f) se obtiene una fracción que contiene del 0 al 0,2 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,5 al 55 % en peso de 4,4'-MDI y del 45 al 99,5 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a la masa de los isómeros de MDI.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las etapas d) y e) se llevan a cabo al mismo tiempo en una etapa de destilación común, preferentemente en una columna de corriente lateral.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las etapas e) y f) se llevan a cabo al mismo tiempo en una etapa de destilación común, preferentemente en una columna de corriente lateral.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa f) y la separación de los componentes de bajo punto de ebullición del 2,2'-MDI separado en la etapa e) se llevan a cabo al mismo tiempo en una etapa de destilación común, preferentemente en una columna de corriente lateral.
10. Procedimiento para la producción de poliuretanos o prepolímeros, en el que se produce una fracción que contiene del 0 al 0,35 % en peso de 2,2'-MDI, del 0,2 al 60 % en peso de 4,4'-MDI y del 40 al 99,8 % en peso de 2,4'-MDI, con respecto a los isómeros de MDI, de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, y esta fracción se hace reaccionar a continuación con poliéteres o poliésteres.
- 45