

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 597**

51 Int. Cl.:

**C07C 263/10** (2006.01)

**C07C 265/14** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2011 PCT/EP2011/069993**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12065927**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2011 E 11782610 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2640694**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de metilendifenildiisocianato**

30 Prioridad:

**17.11.2010 EP 10191557**

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

**11.07.2019**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BOCK, MICHAEL;  
THIELE, KAI y  
SCHELLING, HEINER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 719 597 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 metilendifenildiisocianato

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de metilendifenildiisocianato que comprende (a) la fosgenación de metilendifenildiamina de dos y/o de múltiples núcleos, (b) la separación del metilendifenildiisocianato bruto obtenido en isómeros de dos y de múltiples núcleos, (c) la purificación y/o separación de la mezcla obtenida de isómeros de dos núcleos del metilendifenildiisocianato, y (d) el almacenamiento de las mezclas obtenidas en la etapa (c) o bien en la etapa (b), usándose una parte de las mezclas almacenadas por medio de reconducción de nuevo en al menos una de las etapas (b) o (c).

10 El metilendifenildiisocianato (MDI) es un producto de partida importante para la preparación de poliuretanos y polímeros relacionados, que se usan por ejemplo en espumas y revestimientos.

15 La preparación catalizada con ácido de metilendifenildiisocianato (MDI) partiendo de anilina y formaldehído se conoce y conduce en primer lugar a una mezcla compleja de poliaminas, que a continuación se hace reaccionar con fosgeno. A este respecto se obtiene en primer lugar una mezcla compleja de MDI de dos y de múltiples núcleos, que se designa a continuación como metilendifenildiisocianato bruto (MDI bruto). El MDI bruto está constituido en particular por los isómeros de dos núcleos 4,4'-MDI, 2,4'-MDI y en medida más baja 2,2'-MDI (designados de manera conjunta a continuación como MDI de dos núcleos bruto) así como por MDI de tres o de múltiples núcleos, que se designa a continuación como MDI polimérico (PMDI).

20 En procedimientos conocidos se separa MDI bruto en una mezcla rica en PMDI y en MDI de dos núcleos bruto. A continuación se realiza habitualmente la separación de 4,4'-MDI por un lado y de una mezcla rica en 2,4'-MDI por otro lado del MDI de dos núcleos bruto. Se describen procedimientos correspondientes por ejemplo en las solicitudes de patente DE 1923214, DE 102005004170, DE 102005055189, CN 101003497 y DE 10333929. El documento EP-A-0116847 divulga un proceso para el uso de sedimentos que se han formado durante el almacenamiento del MDI puro.

25 Antes del procesamiento posterior deben conservarse y/o almacenarse de manera temporal los productos de metilendifenildiisocianato así preparados, que se encuentran en forma líquida.

30 Metilendifenildiisocianato, en particular MDI de dos núcleos, forma en fase líquida tras algún tiempo, es decir durante el almacenamiento, productos secundarios diméricos. Según esto, en particular la formación de uretdionas mediante formación de 4 anillos como consecuencia de la dimerización de dos grupos isocianato y la formación de uretoniminas mediante formación de 4 anillos a partir de un grupo carbodiimida y de un grupo isocianato desempeñan un papel importante. La formación de los 4 anillos es básicamente una reacción de equilibrio, que puede desplazarse mediante aumento de la temperatura hacia el lado de los isocianatos o bien carbodiimidadas. La formación de uretdionas se realiza en el caso de isocianatos aromáticos también de manera no catalizada. Es igualmente posible una trimerización para dar los denominados isocianuratos (1,3,5-triazina-2,4,6-trionas), sin embargo discurre en velocidad notable en general solo con adición de un catalizador adecuado.

35 La formación de los productos secundarios diméricos insolubles en el metilendifenildiisocianato conduce a enturbiamientos y sedimentaciones desventajosos y da como resultado disminuciones de la calidad en el siguiente procesamiento posterior, en particular mediante obstrucción de conductos, aparatos y máquinas. Como consecuencia es deseable facilitar un procedimiento para la preparación de metilendifenildiisocianato, que evite los problemas mencionados anteriormente.

40 Se conocen en sí procedimientos para la rediseñación de sedimentos en metilendifenildiisocianato. El documento EP 116847 A2 describe la preparación de metilendifenildiisocianato bruto a partir de sedimentos de almacenamiento. El sedimento allí descrito está constituido por metilendifenildiisocianato dimérico (uretdiona) y dímeros de MDI polimérico. Los sedimentos se calientan hasta de 180 °C a 250 °C en presencia de MDI bruto durante de 0,25 a 6 horas y a continuación se enfrían hasta una temperatura de 60 °C o inferior en 5 minutos. Los sedimentos así rediseñados pueden usarse como metilendifenildiisocianato bruto para la preparación de productos de poliuretano. Un procedimiento de este tipo, realizado a continuación de la preparación de metilendifenildiisocianato de dos núcleos es sin embargo costoso, por ejemplo requiriéndose una etapa de separación y aparatos adicionales. Por consiguiente sería deseable un procedimiento que redujera la formación de sedimentos sin procedimientos de rediseñación separados de este tipo.

50 Por tanto, el objetivo de la invención era encontrar un procedimiento para la preparación de metilendifenildiisocianato que no presentara los inconvenientes mencionados anteriormente o los presentara en alcance más bajo.

El objetivo de la presente invención era preparar MDI, en particular mezclas de 2,4'- y 4,4'-MDI así como de 4,4'-MDI puro, con un contenido bajo en uretdionas y uretoniminas. El procedimiento debía poder realizarse con un gasto mecánico bajo y debía ser cuidadoso con respecto a MDI. El procedimiento debía poder integrarse con gasto técnico

de procedimiento a ser posible bajo en las tecnologías existentes para la preparación de MDI de dos núcleos. El procedimiento debía reducir o impedir la formación de sedimentos y deposiciones durante el almacenamiento de MDI así como debía elevar el espacio de tiempo de almacenamiento libre de sedimentos y deposiciones en comparación con el estado de la técnica.

5 Los objetivos mencionados anteriormente se solucionan mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Las formas de realización preferentes pueden deducirse de las reivindicaciones y de la siguiente descripción. Las combinaciones de formas de realización preferentes de etapas de procedimiento individuales no abandonan el contexto de la presente invención.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de metilendifenildiisocianato comprende las siguientes etapas:

- (a) fosgenación de metilendifenildiamina de dos núcleos y/o múltiples núcleos con obtención de metilendifenildiisocianato de dos núcleos y/o de múltiples núcleos,
- (b) separación del metilendifenildiisocianato bruto de la etapa (a) con obtención de al menos una mezcla M que contiene isómeros de dos núcleos del metilendifenildiisocianato y al menos una mezcla P que contiene metilendifenildiisocianato oligomérico,
- 15 (c) purificación y/o separación al menos de una mezcla M con obtención de al menos otra mezcla F que contiene al menos un compuesto seleccionado de 2,2'-metilendifenildiisocianato, 2,4'-metilendifenildiisocianato y 4,4'-metilendifenildiisocianato y
- 20 (d) almacenamiento de la mezcla F o mezclas F obtenidas en la etapa (c) así como de la mezcla P obtenida en la etapa (b) durante un espacio de tiempo de al menos 1 día a una temperatura de 5 °C a 60 °C,

caracterizado por que una parte al menos de una de las mezclas F y/o P almacenadas se usa por medio de reconducción de nuevo en al menos una de las etapas (b) o (c), realizándose la reconducción de las mezclas F y/o P almacenadas en un sitio, en el que la temperatura y el tiempo de permanencia son de manera que se realiza la rediseñación de unidades de uretdiona en unidades de isocianato.

25 El término "separación" caracteriza la separación parcial o completa de una mezcla de sustancias en partes constituyentes individuales o partes constituyentes en mezcla.

El término "purificación" caracteriza la reducción del contenido en componentes secundarios en una mezcla y por consiguiente la elevación del grado de pureza de una mezcla en relación a un determinado componente.

30 El "almacenamiento" es la conservación temporal de una sustancia o mezcla de sustancias con el fin del posterior uso y/o extracción. El "almacenamiento" significa en particular la conservación temporal de una sustancia o mezcla de sustancias durante un espacio de tiempo de al menos 1 día.

El término "reconducción" caracteriza la alimentación de una cantidad determinada de una sustancia desde un dispositivo para el almacenamiento hacia una etapa previa del procedimiento para la preparación de MDI.

35 El término "destilación" o bien "destilativa" caracteriza la purificación de una mezcla por medio de un procedimiento de separación destilativa. Los procedimientos de separación destilativa están caracterizados por que la acción de separación se basa en la distinta composición del líquido en ebullición y del vapor en forma de gas.

El contenido en ppm se refiere en el contexto de la presente invención básicamente a proporciones en peso con respecto al peso total de una mezcla.

40 Una columna es un dispositivo para la purificación destilativa de una mezcla. En el contexto de la presente invención se entiende por columna una columna de rectificación. Las columnas se conocen por el experto.

45 Una columna comprende un recipiente preferentemente alargado con elementos separadores. Los elementos separadores son módulos que intensifican la transferencia de calor y sustancia. La columna comprende además una zona por debajo del elemento separador inferior, de la que puede recogerse material condensado (el fondo) y una zona por encima del elemento separador superior, la cabeza. Para el fin de la evaporación de la mezcla de sustancias que va a separarse puede estar dispuesto un evaporador por debajo del fondo de la columna de rectificación. Para el fin de la condensación del flujo de gas que sale en la cabeza puede estar conectado un condensador detrás de la cabeza de la columna.

50 Dependiendo del tipo de los elementos separadores usados se diferencia entre columnas de platos, de cuerpos llenadores y de empaquetaduras. Mediante una entrada, que con frecuencia está colocada en la base de una columna, se alimenta la mezcla evaporada de las sustancias que van a separarse. Hacia la cabeza se enriquece el componente que ebulle más fácilmente y puede extraerse allí, mientras que el componente que ebulle más

difícilmente se reconduce. En el fondo se enriquece el componente que ebulle más difícilmente y puede extraerse allí.

5 Se diferencian habitualmente tres tipos de elementos separadores. En columnas de platos están incorporados platos perforados, platos de burbujas o platos de válvulas, sobre los que se encuentra el líquido. Mediante ranuras u orificios especiales se introduce mediante burbujeo el vapor en el líquido, de modo que se produce una capa de efervescencia. En cada uno de estos platos se ajusta un nuevo equilibrio dependiente de la temperatura entre la fase líquida y gaseosa.

10 Las columnas de cuerpos llenadores pueden llenarse con distintos cuerpos llenadores que producen una buena distribución del líquido y turbulencia del flujo de gas. Mediante el aumento de la superficie se optimizan el intercambio de calor y el intercambio de sustancias y por consiguiente se eleva la capacidad de separación de la columna. Ejemplos conocidos son el anillo de Raschig (un cilindro hueco), anillo de Pall, anillo de Hiflow, asiento Intalox, asiento Berl e Igel. Los cuerpos llenadores pueden estar incorporados de manera ordenada, sin embargo también de manera desordenada (como apilamiento) en la columna.

15 Las columnas de empaquetaduras con empaquetaduras como cuerpos separadores (elementos de empaquetadura) son un perfeccionamiento de los cuerpos llenadores ordenados. Estos presentan una estructura moldeada de manera regular. Debido a ello, en el caso de empaquetaduras es posible reducir estrechamientos para el flujo de gas (con influencia considerable sobre la pérdida de presión). Existen distintas realizaciones de empaquetaduras, por ejemplo empaquetaduras de tejido o de chapa.

20 La condensación de anilina y formaldehído con formación de metilendifenildiamina bruta (MDA bruta) se conoce de manera suficiente por el estado de la técnica. La metilendifenildiamina bruta contiene metilendifenildiamina de dos y/o de múltiples núcleos.

25 La preparación técnica de metilendifenildiamina bruta se realiza en general en dos etapas. En una primera etapa se realiza en primer lugar una condensación catalizada por ácido de anilina con formaldehído para la generación de la correspondiente mezcla de MDA. A este respecto se usa como catalizador de ácido habitualmente un ácido mineral fuerte tal como ácido clorhídrico acuoso. Los procedimientos para la preparación de MDA mediante condensación de anilina-formaldehído catalizada por ácido los conoce el experto de manera suficiente y se describen por ejemplo en el documento WO 99/40059.

30 Mediante la selección de las relaciones de cantidad de anilina, formaldehído y ácido mineral así como de las condiciones de temperatura y tiempo de permanencia pueden controlarse las proporciones de 4,4'-metilendifenildiamina así como sus isómeros y homólogos. La condensación puede realizarse técnicamente tanto de manera continua como también de manera discontinua. En una segunda etapa se libera preferentemente la solución de reacción obtenida, ventajosamente tras neutralización y separación de fases, de manera destilativa de agua y anilina y se procesa para dar la metilendifenildiamina bruta.

#### Etapa (a)

35 De acuerdo con la invención se realiza en el contexto de la etapa (a) la fosgenación de metilendifenildiamina de dos y/o de múltiples núcleos con obtención de metilendifenildiisocianato de dos y/o de múltiples núcleos. La fosgenación de MDA se conoce de manera extensa por el experto. La MDA usada se designa también como MDA bruta, el MDI que resulta de esto se designa también como MDI bruto.

40 La reacción puede realizarse en la fase gaseosa o en la fase líquida de manera discontinua o de manera continua, tal como se describe por ejemplo en W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie 562, 75 (1949). La preparación continua de isocianatos orgánicos mediante reacciones de aminas orgánicas primarias y fosgeno se ha descrito múltiples veces y es habitual a escala técnica y se ha descrito por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 7, tercera edición, Carl Hanser Verlag, pág. 76 y siguientes (1993).

45 Las síntesis a escala técnica actuales de isocianatos se realizan casi exclusivamente en procedimientos continuos. Por regla general, la forma de realización continua del procedimiento es de múltiples etapas. En la primera etapa de la fosgenación se hace reaccionar la amina con fosgeno para dar el correspondiente cloruro de carbamoilo y cloruro de hidrógeno y para dar clorhidratos de amina.

50 La reacción primaria entre aminas y fosgeno es muy rápida y exotérmica. Para el fin de minimizar la formación de productos secundarios y sólidos se mezclan rápidamente amina y fosgeno, los dos disueltos eventualmente en un disolvente orgánico. La siguiente etapa de la fosgenación comprende tanto descomposición del cloruro de carbamoilo para dar el deseado isocianato y cloruro de hidrógeno como también la fosgenación del clorhidrato de amina para dar el cloruro de carbamoilo. Las fosgenaciones en fase líquida se han descrito por ejemplo en las solicitudes de patente EP 1 616 857, WO 2004/056756, WO 2006/130405 y EP 012 70 544. Para evitar la formación

de los productos intermedios indeseados de los clorhidratos de amina puede conducirse la fosgenación también como fosgenación en fase gaseosa a altas temperaturas. Se han descrito procedimientos a modo de ejemplo en las solicitudes de patente EP 1 449 826 y WO 2008/006775 (fosgenación de aerosol). Se han descrito también fosgenaciones en la zona supercrítica (documento WO 2008/049783).

5 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, diclorobenceno u otros hidrocarburos clorados, aromáticos tal como tolueno o xileno. En la fosgenación se ajustan preferentemente temperaturas de 70 a 120 °C y presiones de 8 a 5 bar. 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.

De manera correspondiente al MDA usado se obtienen 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 así como PMDI.

15 Tras la fosgenación de la metilendifenildiamina de dos y/o de múltiples núcleos tiene lugar preferentemente un procesamiento de la mezcla de reacción, en el que se separan fosgeno en exceso y disolvente. En una forma de realización posible puede seguir también aún un tratamiento posterior físico, por ejemplo térmico y/o un tratamiento posterior químico para la separación de productos secundarios perturbadores. Los correspondientes procedimientos se conocen igualmente de manera extensa por el experto y se han descrito por ejemplo en los documentos US 3912600, DD 288599, US 5364958, EP 0133538, JP 06345707, DD 288598, DD 288593, EP 0524507 y EP 20 0866057.

A partir de la etapa a) se obtiene así preferentemente una mezcla de MDI de dos y/o de múltiples núcleos que contiene del 10 % al 90 % en peso, preferentemente del 20 % al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 % al 60 % en peso de 4,4'-MDI, así como del 1 % al 12 % en peso, preferentemente del 2 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 % al 9 % en peso de 2,4'- y/o 2,2'-MDI, y del 9 % al 78 % en peso, preferentemente de 23 % al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 36 % al 61 % en peso de PMDI, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla de MDI obtenida.

Etapa (b)

De acuerdo con la invención se realiza a continuación en el contexto de la etapa (b) la separación del metilendifenildiisocianato bruto con obtención de al menos una mezcla M que contiene isómeros de dos núcleos del metilendifenildiisocianato y al menos una mezcla P que contiene metilendifenildiisocianato polimérico.

La mezcla M se designa también como metilendifenildiisocianato (MDI) de dos núcleos bruto. El experto conoce MDI de dos núcleos bruto como mezcla que además de 4,4'-metilendifenildiisocianato contiene aún al menos uno de los isómeros 2,2'- y 2,4'-metilendifenildiisocianato. La mezcla M contiene preferentemente del 80 % al 100 % en peso, en particular del 85 % al 100 % en peso de MDI de dos núcleos, estando constituido el MDI de dos núcleos preferentemente por del 80 % al 100 %, en particular del 85 % al 95 % en peso de 4,4'-MDI, del 0 % al 18 % en peso, en particular del 5 % al 14 % en peso de 2,4'-MDI y del 0 % al 2 %, en particular del 0 % al 1 % en peso de 2,2'-MDI, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla M.

La mezcla P que contiene metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI) contiene preferentemente del 40 % al 80 % en peso, en particular del 45 % al 75 % en peso de PMDI y del 20 % al 60 % en peso, en particular del 25 % al 55 % en peso de MDI de dos núcleos.

El experto conoce procedimientos para la separación de metilendifenildiisocianato bruto. La separación puede realizarse a través de procedimientos conocidos tal como por ejemplo destilación, extracción de disolvente, extracción con medios supercríticos, tal como por ejemplo CO<sub>2</sub> supercrítico, o cristalización. Se prefieren destilación y/o cristalización que se describen por ejemplo en las solicitudes de patente DE 1938384, DE 2631168, EP 79516 y EP 1475367.

En el contexto de la etapa (b) se realiza preferentemente una separación destilativa del metilendifenildiisocianato bruto con obtención de al menos una mezcla M que contiene isómeros de dos núcleos del metilendifenildiisocianato y al menos una mezcla P que contiene metilendifenildiisocianato oligomérico. La separación destilativa puede realizarse básicamente en distintos dispositivos. La separación destilativa se realiza preferentemente en un evaporador por circulación, en particular evaporador de película descendente o evaporador por circulación forzada, o en dispositivos de ebullición, en particular aquéllos del tipo hervidora. Con alto grado de concentración puede realizarse la separación destilativa también en evaporadores de capa delgada o evaporadores de tubo helicoidal. La separación puede realizarse en una etapa o en múltiples etapas. En la realización de múltiples etapas, los

evaporadores mencionados anteriormente son preferentemente evaporadores de fondo de una columna de destilación.

En una forma de realización especialmente preferente se realiza en el contexto de la etapa (b) la separación por medio de un evaporador de película descendente.

## 5 Etapa (c)

De acuerdo con la invención se realiza en el contexto de la etapa (c) la purificación y/o separación al menos de una mezcla M con obtención de al menos otra mezcla F que contiene al menos un compuesto seleccionado de 2,2'-metilendifenildiisocianato, 2,4'-metilendifenildiisocianato y 4,4'-metilendifenildiisocianato.

10 La purificación y/o separación de la mezcla o de las mezclas M que contienen isómeros de dos núcleos del metilendifenildiisocianato se conoce en sí por el experto. En la etapa (c) se realiza preferentemente la separación de la mezcla M o de las mezclas M en al menos dos mezclas F, que se diferencian en la proporción de los isómeros 4,4'-MDI, 2,4'-MDI y 2,2'-MDI de la respectiva mezcla M.

15 En una forma de realización preferente se obtiene a este respecto al menos una mezcla F1, que presenta un contenido más alto en 4,4'-MDI que la mezcla M. El contenido de la mezcla F1 obtenida a este respecto en 4,4'-MDI asciende preferentemente a al menos el 95 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 97 % en peso, en particular a al menos el 98 % en peso con respecto al peso total de la mezcla F1.

20 En el contexto de esta forma de realización preferente se obtiene además al menos otra mezcla F2, que presenta un contenido más bajo en 4,4'-MDI que la mezcla M. El contenido de la mezcla F2 obtenida a este respecto en 2,4'-MDI asciende preferentemente a al menos el 15 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 20 % en peso, en particular a al menos el 25 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla F2. Simultáneamente asciende el contenido en 4,4'-MDI preferentemente a al menos el 15 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 25 % en peso, en particular a al menos el 35 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla F2.

25 La purificación y/o separación al menos de una mezcla M con obtención de al menos otra mezcla F que contiene al menos un compuesto seleccionado de 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI se realiza preferentemente de manera destilativa, en particular por medio de una columna de destilación (a continuación columna K2), pudiéndose usar opcionalmente al menos otra columna de destilación.

30 La mezcla M de metilendifenildiisocianatos de dos núcleos isoméricos se alimenta a la columna K2 preferentemente de manera lateral (la denominada alimentación, *feed*). La columna K2 comprende preferentemente elementos separadores, siendo especialmente adecuadas las empaquetaduras. Sin embargo, pueden usarse básicamente también cuerpos llenadores o platos. La columna K2 es preferentemente una columna lateral. Por columna lateral ha de entenderse una columna que presenta al menos una salida de fondo, al menos una salida lateral y al menos una salida de cabeza.

35 Dependiendo de la composición de la mezcla asciende la temperatura de cabeza de la columna K2 preferentemente a de 165 a 200 °C. La presión de fondo asciende preferentemente a de 11 a 20 mbar a temperaturas preferentes de 210 a 225 °C. La columna K2 funciona preferentemente con una presión de fondo de 0,1 a 50 mbar, preferentemente de 1 a 30 mbar, de manera especialmente preferente de 2 a 15 mbar y a una temperatura de fondo de 150 a 250 °C, de manera especialmente preferente de 180 a 240 °C, en particular de 200 a 225 °C. Mediante esto se consigue una alta acción separadora con simultáneamente baja carga térmica.

40 En la destilación de la mezcla de metilendifenildiisocianatos isoméricos en la columna K2 se extrae preferentemente como flujo lateral 4,4'-metilendifenildiisocianato con una pureza de isómeros, es decir una pureza con respecto a los tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, de al menos el 97 % en peso (a continuación primer flujo lateral o bien primera salida lateral). Además, en la destilación de la mezcla de metilendifenildiisocianatos isoméricos en la columna K2 como segunda salida lateral, que se encuentra por encima de la primera salida lateral, o como flujo de cabeza se obtiene una mezcla de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano con una relación en peso de 85:15 a 15:85. La realización con una segunda salida lateral por encima de la primera salida lateral se prefiere, dado que mediante esto se obtiene una alta pureza en los isómeros de dos núcleos deseados. El flujo de cabeza de la columna K2 comprende además los componentes de bajo punto de ebullición alimentados con la alimentación, tal como por ejemplo monoclorobenceno.

50 El flujo que se obtiene en la segunda salida lateral o bien en la cabeza de la columna K2 presenta preferentemente un contenido en 2,4'-MDI del 20 % al 95 % en peso y un contenido en 4,4'-MDI del 5 % al 80 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los isómeros de dos núcleos de metilendifenildiisocianato, que resulta el 100 % en peso.

La relación de retorno de la columna (relación de flujo másico que retorna con respecto al flujo másico extraído) en la cabeza de la columna K2 se ajusta en particular en el intervalo de 10 a 250, sin embargo se encuentra de manera especialmente preferente en el intervalo de 60 a 120, ascendiendo el flujo de material destilado a del 1 % al 5 % en peso con respecto al flujo de la alimentación. El flujo de fondo asciende a del 60 % al 90 % en peso, preferentemente a del 75 % al 85 % en peso del flujo de alimentación.

En una primera forma de realización preferente, la columna K2 es una columna de pared separadora. La estructura de una columna de este tipo K2 la conoce en sí el experto y se describe por ejemplo en el documento EP 1475367 A1, cuyo contenido se incluye en su totalidad. La columna de pared separadora se hace funcionar preferentemente en las condiciones expuestas anteriormente para la columna K2. La mezcla M de metilendifenildiisocianatos de dos núcleos isoméricos se alimenta a la columna de pared separadora preferentemente de manera lateral en la zona de la pared separadora. La zona de la pared separadora se encuentra en la zona central de la columna K2. La longitud de la pared separadora se selecciona dependiendo de las condiciones de proceso y de las propiedades de los elementos de intercambio de sustancias usados. La pared separadora divide la columna en una zona de fraccionamiento previo y una zona de fraccionamiento principal. Como elementos separadores son especialmente adecuadas las empaquetaduras. Sin embargo pueden usarse básicamente también cuerpos llenadores o platos.

Como alternativa, la separación destilativa de los isómeros de MDI de dos núcleos puede estar configurada también en dos etapas, realizándose una primera etapa de destilación en una columna de destilación sin pared separadora, y una segunda etapa con columna de pared separadora o usándose dos columnas de pared separadora. Los procedimientos correspondientes se explican en el documento EP 1475367 A1 en los párrafos [0024] a [0031].

En una segunda forma de realización preferente, la columna K2 es una columna lateral sin pared separadora. Los parámetros preferentes de la columna lateral se han descrito ya anteriormente. A este respecto se separan por medio de la salida de cabeza preferentemente 2,2'-MDI y compuestos de bajo punto de ebullición y por medio de la salida de fondo preferentemente 4,4'-MDI y compuestos de alto punto de ebullición, pudiéndose usar el flujo de salida de fondo y de cabeza de nuevo en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención. De la columna lateral se extrae preferentemente, tal como se ha descrito anteriormente, en una primera salida lateral 4,4'-MDI en una pureza de al menos el 97 % en peso con respecto al peso total del flujo de sustancia así como se extrae por encima de la primera salida lateral en una segunda salida lateral la mezcla anteriormente descrita de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI.

En una forma de realización especialmente preferente se obtiene la mezcla F1 descrita anteriormente procedente de otra columna K1, que está conectada posteriormente a la columna K2. La etapa (c) se realiza en esta forma de realización especialmente preferente tal como sigue.

Una mezcla I se extrae de la columna K2 preferentemente como flujo lateral y se alimenta en forma gaseosa a la columna K1. La mezcla I es 4,4'-MDI con preferentemente al menos el 98 % en peso, de manera especialmente preferente del 98,5 % al 99,0 % en peso de pureza con respecto al peso total de la mezcla I.

Preferentemente se lleva a contacto el flujo de gas que está constituido por la mezcla I en la columna K1 con al menos un compuesto A líquido, que presenta el mismo punto de ebullición o un punto de ebullición más alto que 4,4'-metilendifenildiisocianato y que presenta preferentemente un contenido en compuestos halogenados aromáticos de como máximo 50 ppm.

Básicamente se tienen en consideración como compuestos A líquidos compuestos que son o bien inertes frente a 4,4'-metilendifenildiisocianato o el propio 4,4'-metilendifenildiisocianato, ascendiendo en cada caso el contenido en compuestos halogenados aromáticos preferentemente a como máximo 50 ppm, en particular a como máximo 40 ppm, de manera especialmente preferente a como máximo 30 ppm, en particular a como máximo 20 ppm, de manera muy especialmente preferente a como máximo 10 ppm.

Los compuestos A inertes adecuados son en particular dibenciléter, terfenilo, ésteres superiores de ácido ftálico, derivados de naftaleno. Lógicamente pueden tenerse en consideración también mezclas de los compuestos inertes mencionados anteriormente.

De manera especialmente preferente, el compuesto A es sin embargo 4,4'-metilendifenildiisocianato. De manera especialmente preferente, como compuesto A se usa a este respecto 4,4'-metilendifenildiisocianato con una pureza de al menos el 97 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 98 % en peso, en particular al menos el 98,5 % en peso. Básicamente puede usarse sin embargo también una mezcla de 4,4'-metilendifenildiisocianato de la pureza mencionada con al menos uno de los compuestos inertes mencionados anteriormente.

De manera especialmente preferente, el compuesto A es 4,4'-metilendifenildiisocianato, que se reconduce de acuerdo con la etapa (d) de acuerdo con la invención. Mediante esto se alimenta 4,4'-metilendifenildiisocianato, que

- ha recorrido ya el procedimiento de acuerdo con la invención y debe conservarse de manera adecuada, proporcionalmente de nuevo al proceso. Mediante esto pueden realizarse simultáneamente dos ventajas: por un lado se vuelve accesible de acuerdo con la invención 4,4'-MDI, que tiene bajo contenido en compuestos halogenados aromáticos, y por otro lado se recicla de nuevo 4,4-MDI almacenado, que como consecuencia del almacenamiento se ha degradado parcialmente para dar productos secundarios, y llega en forma altamente pura al almacenamiento, de manera que puede optimizarse la calidad del 4,4'-MDI almacenado de acuerdo con la invención (evitación de sedimentos y deposiciones). En este caso asciende la relación de almacenamiento-retorno (cantidad reconducida de 4,4'-MDI en relación con la cantidad de 4,4'-MDI (captada) alimentada de nuevo al almacenamiento) asciende preferentemente a de 0,05 a 0,4, en particular a de 0,1 a 0,3.
- 5 De manera muy especialmente preferente se reconduce 4,4'-metilendifenildiisocianato desde un dispositivo para el almacenamiento de 4,4'-metilendifenildiisocianato. Un dispositivo para el almacenamiento es a este respecto cualquier dispositivo que está previsto para el alojamiento temporal de la sustancia o mezcla de sustancias que va a almacenarse, por ejemplo un recipiente, en particular un tanque de almacenamiento.
- 10 La adición del compuesto A líquido se realiza preferentemente por encima del elemento separador superior de la columna K1. En una forma de realización preferente, la columna K1 es una columna de empaquetadura. La superficie específica de la empaquetadura asciende a este respecto preferentemente a de 100 a 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente de 150 a 800 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, en particular de 200 a 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, de manera muy especialmente preferente de 250 a 600 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.
- 15 Básicamente se prefieren aquellas empaquetaduras que originan una baja pérdida de la presión. Las empaquetaduras adecuadas son en particular empaquetaduras de tejido, empaquetaduras de chapa y empaquetaduras estructuradas. Las empaquetaduras de tejido se prefieren especialmente. La adición del compuesto A líquido se realiza a este respecto preferentemente por encima del elemento de empaquetadura más alto de la columna K1.
- 20 Básicamente se tienen en consideración varios procedimientos de la puesta en contacto. A este respecto se prefieren aquellos procedimientos que conducen a un contacto intensivo del flujo de gas y del compuesto A líquido. Para ello debe distribuirse el líquido A de manera adecuada. Los procedimientos correspondientes se conocen en sí por el experto.
- 25 La actividad de la puesta en contacto depende en particular de una carga de líquido uniforme, completa. Los distribuidores de líquido garantizan una distribución de líquido en gran parte homogénea por la sección transversal de la columna y se conocen por el experto. Una distribución previa del líquido puede realizarse mediante uno o varios tubos de entrada o canales distribuidores con varios orificios de salida que se encuentran en el lado inferior.
- 30 Un parámetro de dimensionamiento importante es el número de puntos de carga con respecto a la sección transversal de la columna (= densidad de puntos de goteo). Se tienen en consideración los siguientes tipos de construcción de distribuidores de líquidos: platos distribuidores, distribuidores de canal, distribuidores tubulares y distribuidores de boquilla. Se tienen en consideración los siguientes principios de la distribución de líquido: distribución del nivel de retención a través de orificios en la base de distribuidores o tubos de carga perforados lateralmente, distribución de desbordamiento por ejemplo a través de boquillas de desbordamiento o ranuras laterales y boquillas.
- 35 Los distribuidores de líquido adecuados son en particular distribuidores de canal en forma de caja. Es ventajoso cuando la puesta en contacto se realiza en contracorriente con respecto al flujo de gas I. Mediante esto resulta un contenido especialmente bajo en compuestos halogenados aromáticos en la mezcla resultante.
- 40 La presión absoluta en la cabeza de la columna K1 asciende preferentemente a como máximo 50 mbar, de manera especialmente preferente a de 1 a 30 mbar, en particular de 2 a 20 mbar. La diferencia de presión entre la cabeza y el fondo (caída de presión) de la columna K1 asciende preferentemente a de 0,5 a 30 mbar, preferentemente a de 0,5 a 20 mbar, de manera especialmente preferente a de 1 a 10 mbar, en particular a de 2 a 5 mbar. Una caída de presión baja provoca una carga térmica más baja del producto mediante temperaturas de fondo más bajas.
- 45 La temperatura en el fondo de la columna K1 asciende a de 140 a 270 °C, preferentemente a de 150 °C a 240 °C, de manera especialmente preferente a de 170 a 230 °C, en particular de 190 a 230 °C, de manera muy especialmente preferente de 200 a 225 °C. Mediante esto se minimiza la carga térmica con eficacia dada de la purificación.
- 50 La relación de retorno, en el presente documento definida como la relación de líquido de lavado con respecto a los vapores L:V [w/w] asciende a L:V = 0,01 a 2,0 preferentemente L:V = 0,05 a 0,5, de manera especialmente preferente L:V = 0,1 a 0,3.

## ES 2 719 597 T3

La columna K1 puede fabricarse de materiales distintos, siempre que los materiales usados sean inertes frente a las mezclas usadas a temperatura dada. Los materiales adecuados son en particular aceros inoxidable austénicos tal como 1.4541 o 1.4571. Son adecuados también materiales más altamente aleados, tal como el 1.4462 ferrítico/austenítico. Preferentemente se usa el material 1.4541.

- 5 En la cabeza de la columna K1 se obtiene un flujo O, que está constituido por la mezcla purificada que contiene 4,4'-metilendifenildiisocianato y preferentemente un contenido en compuestos halogenados aromáticos de cómo máximo 50 ppm. A continuación se somete el flujo O a un enfriamiento, enfriándose el flujo O hasta una temperatura de preferentemente 10 a 100 °C, en particular de 20 a 80 °C, en particular de 20 a 60 °C.

- 10 El enfriamiento del flujo O se realiza preferentemente en como máximo 5 segundos desde la temperatura en la cabeza de la columna K1 hasta una temperatura en el intervalo de 20 °C a 60 °C, preferentemente de 30 °C a 50 °C. Mediante el enfriamiento rápido se redujo posteriormente la formación de productos secundarios, en particular la formación de productos secundarios diméricos.

Etapa (d)

- 15 De acuerdo con la invención se realiza en el contexto de la etapa (d) el almacenamiento de la mezcla F o de las mezclas F obtenidas en la etapa (c) así como de la mezcla P obtenida en la etapa (b), usándose una parte al menos de una de las mezclas F y/o P almacenadas por medio de reconducción de nuevo en al menos una de las etapas (b) o (c).

- 20 La cantidad reconducida desde el almacenamiento hacia el proceso puede variar básicamente por un gran intervalo. En el caso de una cantidad reconducida únicamente baja en relación a la cantidad total alimentada al almacenamiento de la respectiva mezcla de MDI eventualmente no puede impedirse de manera completa la formación de sedimentos. Por otro lado, la reconducción de una proporción alta no es con frecuencia económica.

Preferentemente, la cantidad reconducida desde el almacenamiento de las mezclas F y/o P con respecto a la cantidad total alimentada al almacenamiento de las mezclas F y/o P asciende a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 5 % al 25 % en peso, en particular a del 10 % al 20 % en peso.

- 25 Una ventaja de la reconducción es redisociar los compuestos que forman sedimentos y/o deposiciones en MDI, en particular uretoniminas y uretdionas, sin establecer una etapa de procedimiento adicional.

- 30 De manera correspondiente, la reconducción de las mezclas F o bien P almacenadas se realiza preferentemente en un sitio de la nueva alimentación, en el que la temperatura y el tiempo de permanencia son de manera que se realiza la redisociación de unidades de uretdiona en unidades de isocianato. La reconducción se realiza preferentemente de manera que la mezcla se alimenta de nuevo en un sitio, que está caracterizado tal como sigue:  $T > 190$  °C, tiempo de permanencia a esta temperatura de 5 a 30 minutos.

- 35 Además, la reconducción de las mezclas F o bien P almacenadas se realiza preferentemente en un sitio de la nueva alimentación, en el que la temperatura y el tiempo de permanencia son de manera que se realiza la redisociación de unidades de uretonimina en unidades de isocianato y carbodiimida. La reconducción se realiza preferentemente de manera que se alimenta de nuevo la mezcla en un sitio, que está caracterizado tal como sigue:  $T > 190$  °C, tiempo de permanencia a esta temperatura de 5 a 30 minutos.

La reconducción de las mezclas F y/o P almacenadas puede realizarse de manera continua (reconducción continua de una determinada proporción de la mezcla almacenada) o de manera discontinua.

- 40 En una primera forma de realización preferente se realiza la reconducción de las mezclas F y/o P almacenadas en el contexto de un procedimiento continuo. Preferentemente, la cantidad reconducida de manera continua desde el almacenamiento de las mezclas F y/o P con respecto a la cantidad total alimentada al almacenamiento de las mezclas F y/o P asciende a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 5 % al 25 % en peso, en particular a del 10 % al 20 % en peso.

- 45 En una segunda forma de realización preferente se realiza la reconducción de las mezclas F y/o P almacenadas en el contexto de un procedimiento discontinuo, preferentemente con la obtención de un contenido de más del 0,5 % en peso de uretdiona, de manera especialmente preferente con la obtención de un contenido de más del 0,3 % en peso de uretdiona, calculada como unidad de metilendifenildiisocianato dimérico con respecto al peso total del metilendifenildiisocianato almacenado. Preferentemente, la cantidad reconducida de manera discontinua desde el almacenamiento de las mezclas F y/o P con respecto a la cantidad total alimentada al almacenamiento de las mezclas F y/o P asciende a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 5 % al 25 % en peso, en particular a del 10 % al 20 % en peso.

La temperatura de almacenamiento controla la cinética de la formación de las uretdionas y uretoniminas. La temperatura de las mezclas F y/o P almacenadas asciende preferentemente a de 5 °C a 60 °C, de manera especialmente preferente a de 10 °C a 50 °C, de manera especialmente preferente a de 15 °C a 45 °C, en particular a de 20 °C a 45 °C.

5 La duración del almacenamiento asciende preferentemente a al menos 1 día, en particular a al menos 2 días, preferentemente a al menos 3 días, de manera especialmente preferente a al menos 5 días. En algunos casos asciende la duración del almacenamiento incluso a al menos 1 semana, en particular a al menos 2 semanas. El límite superior del almacenamiento está condicionado por la modificación química no evitable en su totalidad de la mezcla almacenada y asciende en particular a como máximo 4 semanas, preferentemente a como máximo 3  
10 semanas, en particular a como máximo 2 semanas. El experto selecciona la cantidad reconducida desde el almacenamiento de manera adecuada en unión con las duraciones de almacenamiento mencionadas anteriormente. Las duraciones de almacenamiento mencionadas anteriormente pueden realizarse ventajosamente en combinación con las temperaturas de almacenamiento igualmente mencionadas anteriormente.

15 El sitio preferente de la nueva alimentación o bien de la etapa de procedimiento, en el que se usa de nuevo la mezcla de MDI reconducida, depende además de la composición, es decir de si se trata de la mezcla P o de una mezcla F. A continuación se explican formas de realización preferentes correspondientes.

Lógicamente pueden reconducirse de nuevo las mezclas P y F obtenidas independientemente entre sí, en particular pueden alimentarse en distintos aparatos o bien pueden usarse de nuevo en distintas etapas de procedimiento.

20 En una primera forma de realización preferente se usa al menos una parte de la mezcla P almacenada por medio de reconducción de nuevo en la etapa (b). Preferentemente se reconduce al menos una parte de la mezcla P almacenada a un aparato separador usado en la etapa (b), preferentemente una columna o un evaporador, en particular un evaporador de capa delgada o un evaporador de película descendente.

25 Preferentemente, la parte reconducida de la mezcla P almacenada se reconduce al circuito de recirculación por bombeo de un evaporador de película descendente para la separación de metilendifenildiisocianato bruto en las mezclas M y P.

En otra forma de realización preferente se reconduce al menos una mezcla F1 que contiene al menos el 95 % en peso de 4,4'-metilendifenildiisocianato con respecto al peso total de la mezcla F1 y se usa de nuevo en la etapa (c). Las mezclas F1 se han descrito en más detalle ya anteriormente.

30 Preferentemente, el contenido de la mezcla F1 reconducida en 4,4'-metilendifenildiisocianato asciende a al menos el 97 % en peso, preferentemente a al menos el 98 % en peso, en particular a al menos el 99 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla F1 reconducida.

De manera especialmente preferente se reconduce al menos una mezcla F1 a la columna K2 descrita anteriormente para la separación destilativa de la mezcla M y se usa en el contexto de la etapa (d). La nueva alimentación se realiza preferentemente o bien en el mismo sitio de la alimentación o por debajo de la alimentación.

35 En una forma de realización muy especialmente preferente se reconduce la mezcla F1 anteriormente descrita a una columna K1 para la purificación destilativa de 4,4'-metilendifenildiisocianato, realizándose la purificación destilativa descrita de 4,4'-metilendifenildiisocianato a continuación de la separación destilativa de la mezcla M por medio de la columna K2 descrita anteriormente.

40 Preferentemente se realiza la reconducción en forma líquida por encima del elemento separador superior de la columna K1 como compuesto A tal como se ha expuesto anteriormente en el contexto de la etapa (c).

45 En otra forma de realización preferente se reconduce al menos una mezcla F2 almacenada que contiene 4,4'-metilendifenildiisocianato y 2,4'-metilendifenildiisocianato a una columna K2 para la separación destilativa de una mezcla M en el contexto de la etapa (c). La nueva alimentación se realiza preferentemente o bien en el mismo sitio de la alimentación de la columna K2 (flujo de entrada de isómeros MDI de dos núcleos) o por encima de la mencionada alimentación. Las mezclas F1 se han descrito en más detalle ya anteriormente.

Una forma de realización preferente de la presente invención está ilustrada esquemáticamente en la figura 1. La figura sirve a este respecto para la explicación de esta forma de realización preferente de la presente invención y no ha de entenderse como limitativa. Los elementos individuales de la forma de realización preferente explicada a continuación pueden combinarse ventajosamente con formas de realización explicadas anteriormente.

50

En la figura 1 significa:

- 1 – columna K2
- 2 – columna K1
- 3a – salida lateral superior de la columna K2
- 5 3k – flujo de cabeza de la columna K2
- 3s – flujo de fondo de la columna K2
- 4 – flujo de isómeros MDI de 2 núcleos (alimentación de columna K2)
- 5 – flujo de cabeza O de la columna K1
- 6a – salida lateral inferior de la columna K2
- 10 6b – flujo de la mezcla l
- 6c – vapor de la mezcla l
- 7 – flujo de fondo de la columna K1
- 8 – condensador
- 9 – tanque de almacenamiento de 4,4'-MDI líquido
- 15 10 – reconducción desde el tanque de almacenamiento
- 11 – distribuidor de líquido
- 12 – elementos de empaquetadura
- 13 – aparato para la separación de MDI de 2 núcleos y PMDI
- 14 – tanque de almacenamiento para PMDI líquido
- 20 15 – reconducción de PMDI
- 16 – alimentación de MDI bruto

Descripción de la forma de realización preferente de acuerdo con la figura 1:

En primer lugar se realiza la alimentación de la alimentación, *feed*, de MDI bruto (16) en un aparato (13) para la separación de los isómeros de dos núcleos del MDI por un lado y una mezcla que contiene PMDI por otro lado. En el caso del aparato (13) se trata preferentemente de un evaporador de película descendente. El PMDI líquido obtenido a continuación de la separación eventualmente tras la condensación y/o intercambio de calor se alimenta a un tanque de almacenamiento (14). La reconducción (15) de acuerdo con la invención de la mezcla que contiene PMDI almacenada al aparato (13) se realiza preferentemente por encima de la alimentación (15). Un flujo (4) que contiene una mezcla de isómeros de dos núcleos del MDI se alimenta a la columna K2 (1). En el fondo de la columna K2 (1) se obtiene el flujo de fondo (3s) y en la cabeza el flujo de cabeza (3k). Desde una primera (6a) se extrae un flujo (6b), que contiene preferentemente al menos el 98 % en peso de 4,4'-MDI así como por encima del primer flujo lateral un flujo (3a) que está constituido por 4,4'-MDI y 2,4'-MDI. El flujo (6b) forma el flujo l, que se alimenta a la columna K1 (2) en estado gaseoso y como vapor que está constituido por la mezcla l (6c) recorre los elementos de empaquetadura (12) de la columna K1 (2). En contracorriente con respecto a la dirección del flujo 6c recorre 4,4'-MDI, que se extrae de un tanque de almacenamiento (9) para 4,4'-MDI líquido y se alimenta por medio de una reconducción (10) en la cabeza de la columna K1 a un distribuidor de líquido (11). El distribuidor de líquido (11) proporciona una alta superficie de contacto entre el flujo 6c gaseoso que asciende y el flujo líquido de 4,4'-MDI que se mueve en contracorriente. En el fondo de la columna K1 (2) se obtiene el flujo (7) que se reconduce a la columna K2 (1). En la cabeza de la columna K1 se obtiene el flujo de cabeza O (5) que está constituido por el 4,4'-MDI purificado. El flujo (5) gaseoso se alimenta a un condensador (8), en el que se condensa el flujo (5). A continuación se alimenta el 4,4'-MDI líquido altamente puro así obtenido a un tanque de almacenamiento (9).

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

Se usó un aparato tal como se ha representado esquemáticamente en la figura 1.

45 Se evaporaron 2,0 kg/h de MDI bruto que contiene el 50,2 % en peso de 4,4'-MDI, el 6,8 % en peso de 2,4'-MDI, el 21,2 % en peso de MDI de 3 anillos en un evaporador de película descendente constituido por el material 1.4571 con una presión de 5 mbar.

Tras la condensación se obtuvo un material destilado que contenía el 85,1 % en peso de 4,4'-MDI, el 12,6 % en peso de 2,4'-MDI, el 2,3 % en peso de MDI de 3 anillos. El flujo másico del material destilado precipitado en el condensador ascendía a 0,690 kg/h.

50 El material destilado se alimentó a una columna de salida lateral K2 en forma líquida. La columna K2 y el evaporador de fondo estaban constituidos por el material 1.4571. La columna estaba equipada con empaquetaduras estructuradas que presentaban una pérdida de presión baja. La presión de cabeza de la columna ascendía a 5 mbar.

## ES 2 719 597 T3

5 La columna K2 estaba constituida por una parte de concentración y una parte de separación. En la parte de separación de la columna K2 se extrajo el flujo I en forma de gas por medio de una primera salida lateral (6a) por debajo de un elemento de empaquetadura y se alimentó a la columna K1 (flujo de mezcla I). La salida de fondo de la columna K1 (7) se alimentó a la columna K2 por debajo de la entrada (alimentación) a la columna K2. Por encima de la entrada se extrajo en una salida lateral (3a) superior una fracción líquida.

El flujo I (6b) contenía el 98,7 % en peso de 4,4'-MDI y el 1,3 % en peso de 2,4'-MDI. El contenido en compuestos de 3 anillos ascendía a 530 ppm. El flujo másico (6) ascendía a 0,79 kg/h. En el flujo (3k) se retiró una mezcla del 47 % en peso de 4,4'-MDI y el 53 % en peso de 2,4'-MDI. El flujo másico ascendía a 0,14 kg/h.

10 Purificación del flujo lateral (6): El flujo lateral gaseoso (vapor de mezcla I, 6c) se alimentó a la columna K1 (2). La columna K1 constituida por el material 1.4571 estaba equipada con una empaquetadura (estructurada) con baja pérdida de presión con una superficie específica de 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. La presión de cabeza de la columna ascendía a 15 mbar.

15 Alimentación del compuesto líquido A: En la cabeza de la columna K1 se añadió un flujo del compuesto A que está constituido por el 98,5 % en peso de 4,4'-MDI y el 1,5 % en peso de 2,4'-MDI en forma líquida por encima del elemento de empaquetadura más alto y se distribuyó por medio de un distribuidor de líquido de canal en forma de caja (11). El flujo másico del compuesto A ascendía a 0,17 kg/h. El líquido A estaba constituido por 4,4'-MDI almacenado a 42 °C procedente de un tanque de almacenamiento (9), en el que se alojaba 4,4'-MDI altamente puro que ha recorrido ya el procedimiento. El contenido en dímero del compuesto A ascendía al 0,13 % en peso. La relación en peso del producto reconducido a la columna K1 con respecto al producto alimentado al tanque de almacenamiento ascendía continuamente a 0,26. En la cabeza de la columna K1 se obtuvo como producto un flujo  
20 O (5) en forma de gas que estaba constituido por el 98,5 % en peso de 4,4'-MDI y el 1,5 % en peso de 2,4'-MDI. El flujo másico ascendía en este caso a 0,65 kg/h. El flujo O (5) se enfrió en el intervalo de 5 s en un condensador (8) hasta 42 °C y se alimentó al tanque de almacenamiento (9).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de metilendifenildiisocianato que comprende las siguientes etapas:

(a) fosgenación de metilendifenildiamina de dos y/o de múltiples núcleos con obtención de metilendifenildiisocianato de dos y/o de múltiples núcleos,

5 (b) separación del metilendifenildiisocianato bruto con obtención de al menos una mezcla M que contiene isómeros de dos núcleos del metilendifenildiisocianato y al menos una mezcla P que contiene metilendifenildiisocianato oligomérico,

10 (c) purificación y/o separación al menos de una mezcla M con obtención de al menos otra mezcla F que contiene al menos un compuesto seleccionado de 2,2'-metilendifenildiisocianato, 2,4'-metilendifenildiisocianato y 4,4'-metilendifenildiisocianato y

(d) almacenamiento de la mezcla o las mezclas F obtenidas en la etapa (c) así como de la mezcla P obtenida en la etapa (b) durante un espacio de tiempo de al menos 1 día a una temperatura de 5 °C a 60 °C,

15 **caracterizado por que** una parte al menos de una de las mezclas F y/o P almacenadas se usa por medio de reconducción de nuevo en al menos una de las etapas (b) o (c), realizándose la reconducción de las mezclas F y/o P almacenadas en un sitio en el que la temperatura y el tiempo de permanencia son de manera que se realiza la rediseñación de unidades de uretdiona en unidades de isocianato.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad reconducida desde el almacenamiento de las mezclas F y/o P con respecto a la cantidad total alimentada al almacenamiento de las mezclas F y/o P asciende a del 1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 5 % al 25 % en peso, en particular a del 10 % al 20 % en peso.

20 3. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la reconducción de las mezclas F o P almacenadas se realiza en un sitio en el que la temperatura y el tiempo de permanencia son de manera que se realiza la rediseñación de unidades de uretonimina en unidades de isocianato y carbodiimida.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reconducción de las mezclas F y/o P almacenadas se realiza en el contexto de un procedimiento continuo.

25 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reconducción de las mezclas F y/o P almacenadas se realiza en el contexto de un procedimiento discontinuo, preferentemente con la obtención de un contenido de al menos el 0,3 % en peso de uretdiona calculada como unidad de metilendifenildiisocianato dimérico con respecto al peso total del metilendifenildiisocianato almacenado.

30 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos una parte de la mezcla P almacenada se usa por medio de reconducción de nuevo en la etapa (b).

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que al menos una parte de la mezcla P almacenada se reconduce a un aparato separador usado en la etapa (b), preferentemente una columna o un evaporador, en particular un evaporador de capa delgada o un evaporador de película descendente.

35 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, en el que la parte reconducida de la mezcla P almacenada se reconduce al circuito de recirculación por bombeo de un evaporador de película descendente para la separación de metilendifenildiisocianato bruto en las mezclas M y P.

9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se reconduce al menos una mezcla F1 que contiene al menos el 95 % en peso de 4,4'-metilendifenildiisocianato con respecto al peso total de la mezcla F y se usa en la etapa (c).

40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el contenido de la mezcla F1 reconducida en 4,4'-metilendifenildiisocianato asciende a al menos el 97 % en peso, preferentemente a al menos el 98 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla F reconducida.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que al menos una mezcla F1 se reconduce a al menos una columna K2 para la separación destilativa de una mezcla M y se usa en el contexto de la etapa (d).

45 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 11, en el que al menos una mezcla F1 se reconduce a una columna K1 para la purificación destilativa de 4,4'-metilendifenildiisocianato, realizándose la mencionada purificación destilativa de 4,4'-metilendifenildiisocianato a continuación de la separación destilativa de la mezcla M por medio al menos de una columna K2.

## ES 2 719 597 T3

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la reconducción se realiza en forma líquida por encima del elemento de separación superior de la columna K1.
14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 9 a 13, en el que se reconduce del 1 % al 30 % en peso de la mezcla F1, con respecto al peso total de la mezcla F almacenada.
- 5 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, en el que al menos una mezcla F2 almacenada que contiene 4,4'-metilendifenildiisocianato y 2,4'-metilendifenildiisocianato se reconduce a una columna K2 para la separación destilativa de una mezcla M en el contexto de la etapa (c).

FIG.1

