

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 332**

51 Int. Cl.:

C07C 263/10 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

C07C 209/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2009 E 09752383 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2367783**

54 Título: **Método para la producción de un isocianato**

30 Prioridad:

19.11.2008 EP 08169399

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

09.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BREUNINGER, DANIEL;
ADAM, JOHANNES;
SCHELLING, HEINER;
STROEFER, ECKHARD;
KRÄMER, MARKUS;
EIERMANN, MATTHIAS;
THIELE, KAI;
ZOELLINGER, MICHAEL y
PINKOS, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 332 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).

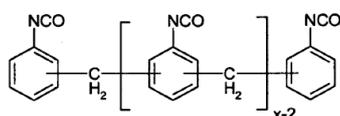
DESCRIPCIÓN

Método para la producción de un isocianato

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de un isocianato, que incluye la hidrogenación de una mezcla (Mi) que contiene una amina, en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene cobre para obtener una mezcla (Mii) que contiene la amina, y hacer reaccionar la mezcla (Mii) con fosgeno para obtener una mezcla (Miii) que contiene el isocianato. Además, la presente invención se refiere al isocianato producible según el método acorde con la invención.

10 Los isocianatos son materias primas muy importantes para la producción de poliuretanos. Son técnicamente importantes los di- y poliisocianatos de la serie del difenilmetano (MDI). Como se emplea en el marco de la presente invención, el concepto general "MDI" define mezclas de diisocianatos y poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

Se entiende por un diisocianato o bien un poliisocianato de la serie del difenilmetano un isocianato del siguiente tipo:

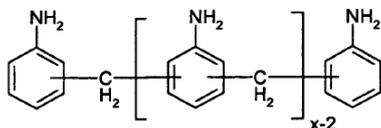


con $x = 2$ a n

donde n es un número mayor a 1, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más de 10. Si se trata de un diisocianato, entonces n es igual a 2. Si se trata de un poliisocianato, entonces n es mayor a 2.

15 Se sabe que pueden producirse MDI mediante fosgenación de MDA. Como se emplea en el marco de la presente invención, el concepto general "MDA" define mezclas de diaminas y poliaminas de la serie del difenilmetano.

Se entiende por una diamina o bien una poliamina de la serie del difenilmetano una amina del siguiente tipo:



con $x = 2$ a n

20 donde n es un número mayor a 1, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más de 10. Si se trata de una diamina, entonces n es igual a 2. Si se trata de una poliamina, entonces n es mayor a 2.

Típicamente, la síntesis de MDI ocurre en un proceso dos etapas, donde primero reacciona anilina con formaldehído hasta dar MDA y a continuación el MDA reacciona en una segunda etapa en fosgeno. La fosgenación de MDA es conocida por los expertos y es descrita por ejemplo en H. Ullrich "Chemistry and Technology of Isocyanates", John Wiley, 1996.

25 La fosgenación de MDA tiene la desventaja de que en la fosgenación ocurren decoloraciones altamente indeseables, que surgen por la reacción con fosgeno de las impurezas presentes en la MDA y que permanecen en la elaboración posterior del MDI para dar los poliuretanos. Otro problema desventajoso para la calidad del MDI es la contaminación del MDI con componentes que contienen cloro.

30 Para el blanqueamiento empírico del color de MDI se conocen numerosos métodos. Para reducir las indeseadas decoloraciones mencionadas, por ejemplo la DE-A 33 29 124 y la US 3,479,384 recomiendan reacondicionar mediante métodos de purificación con extracción el MDI que es obtenido de la fosgenación.

35 La US 4,189,354 recomienda el empleo de etapas adicionales de destilación para la purificación de las mezclas de MDI, con lo cual deberían quedar como contaminantes en el MDI pequeñas cantidades de componentes que contienen cloro y con ello bajas cantidades de cloro que puede ser hidrolizado. Por las bajas cantidades de componentes que tienen cloro, debería mejorar la calidad de los poliuretanos producidos a partir del MDI.

La EP-A 0 816 333 describe un método para la producción de MDI, donde una solución que contiene por lo menos un isocianato, después de la fosgenación y antes de la separación completa del solvente, es sometida a un tratamiento con hidrógeno en presencia de catalizadores que contienen compuestos de metales de transición de los

grupos I, VII y VIII. De manera explícita se manifiestan solo catalizadores que contienen metales nobles, en particular paladio, platino, rodio y rutenio.

5 Un método alternativo para el blanqueamiento de MDI es descrito en la US 4,465,639. Aquí se alcanza un blanqueamiento de MDI, en el cual la solución de reacción es tratada con agua, directamente después de la fosgenación de MDA y antes de la eliminación del exceso de fosgeno. La costosa etapa de reacondicionamiento de los métodos arriba mencionados sin embargo no previene completamente aquí la coloración y tiene que ser reducida mediante un postratamiento del MDI con agua. Éste tratamiento con agua conduce además a problemas de corrosión debido al cloruro de hidrógeno formado.

10 Los métodos descritos arriba tienen la desventaja de que no se previenen las coloraciones que surgen con la fosgenación, por consiguiente la aparición de los componentes causantes de la coloración, sino que las coloraciones que aparecen inicialmente, o por lo menos una parte de estas coloraciones que aparecen, tienen que ser eliminadas posteriormente. Para esta eliminación pueden ser necesarias costosas etapas adicionales de reacondicionamiento y disposición.

15 Según EP-A 0 866 057 se alcanza un mejoramiento en la calidad de MDI, en lo cual no se eliminan las coloraciones ya surgidas que están presentes en el MDI, sino que ya el MDA precursor es tratado de modo correspondiente. El tratamiento consiste en poner en contacto, antes de su reacción, el MDA con ácidos inorgánicos sólidos Lewis y/o Brönstedt.

20 En lugar del tratamiento con ácidos Lewis, la EP-A 0 446 781 recomienda un tratamiento de MDA mediante hidrogenación del MDA con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. Como catalizadores de hidrogenación se describen catalizadores que contienen platino metálico así como además níquel, metales u óxidos de wolframio y molibdeno o mezclas de diferentes metales como por ejemplo níquel y molibdeno. El MDA hidrogenado reacciona entonces con fosgeno hasta dar MDI, el cual debería exhibir un número mejorado de color. No se describen catalizadores que contienen cobre.

25 También la EP-A 0 546 400 y la US 5,889,070 describen métodos para el mejoramiento del color de MDA mediante hidrogenación del MDA en presencia de un catalizador metálico. Como catalizadores metálicos se mencionan catalizadores del grupo 8A como por ejemplo níquel, paladio, platino, cobalto, rutenio y rodio.

30 Los métodos descritos en el estado de la técnica, que además incluyen etapas de purificación adicionales son, como se describe arriba, muy costosos y no económicos. Los métodos descritos en el estado de la técnica, en los cuales se omiten etapas adicionales de purificación, tienen además la desventaja de que en su mayoría emplean catalizadores de hidrogenación muy caros y que frecuentemente estos catalizadores promueven reacciones secundarias que conducen en la MDA o bien en el MDI producido a partir de ella, a productos secundarios que contienen cloro. Esto conduce a una desventajosa elevación del valor de cloro en el MDI.

35 De acuerdo con ello existe además la necesidad de un nuevo método para la producción de isocianatos, en particular para la producción de isocianatos de la serie del difenilmetano, con calidad ventajosa. Bajo el concepto "isocianatos con calidad ventajosa" se entiende en el marco de la presente invención isocianatos que exhiben pequeñas cantidades de sustancias que aportan color así como un bajo contenido de componentes que contienen cloro.

40 Uno de los objetivos que son base de la presente invención era de acuerdo con ello proveer un nuevo método para la producción de un isocianato, donde el isocianato exhibiera sólo pequeñas cantidades de componentes que aportan color así como un bajo contenido de cloro o bien componentes que contienen cloro.

Sorprendentemente este objetivo pudo ser logrado mediante un método para la producción de un isocianato, el cual incluye

(i) Hidrogenación de una mezcla (Mi) que contiene amina en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene cobre para obtener una mezcla (Mii) que contiene la amina,

45 (ii) reacción de la mezcla (Mii) con fosgeno para obtener una mezcla (Miii) que contiene el isocianato.

Sorprendentemente mediante el empleo de catalizadores de hidrogenación que contienen cobre, en (i) se obtiene una mezcla que contiene el isocianato, la cual tanto contiene pequeñas cantidades de sustancias que aportan color como también exhibe bajos valores de color comparados con un isocianato que es producido con otros catalizadores metálicos.

50 Además, la presente invención se refiere al isocianato que puede ser producido según este método.

Como se emplean en el marco de la presente inscripción, la frase "que puede ser producido según un método", incluye tanto la frase "que puede ser producido por un método" como también la frase "producido por un método".

5 Como se emplea en el marco de la invención, el concepto "amina", denomina por lo menos una poliamina o por lo menos una diamina o una mezcla de por lo menos una poliamina y por lo menos una diamina. De acuerdo con ello la "amina" es por ejemplo una diamina, o una poliamina, o una mezcla de una diamina y una poliamina, o una mezcla de por lo menos dos diaminas, por ejemplo de 2, 3, 4, 5 o 6 diaminas, o una mezcla de por lo menos dos poliaminas, por ejemplo 2, 3, 4, 5 o 6 poliaminas, o una mezcla de una diamina y de por lo menos dos poliaminas, o una mezcla de por lo menos dos diaminas y de una poliamina, o una mezcla de por lo menos dos diaminas y por lo menos dos poliaminas.

10 Si la amina contiene por lo menos una diamina, entonces la por lo menos una diamina es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en hexametilendiaminas, isoforondiamina, ciclohexildiaminas, fenildiaminas, toluildiaminas, naftilendiaminas, difenilmetanodiaminas, dicitlohexilmetandiamina y en mezclas de dos o más de estos compuestos.

15 Más preferiblemente la por lo menos una diamina es elegida de entre el grupo consistente en 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, ciclohexildiaminas, 2,4-toluilendiamina, 2,6-toluilendiamina, 1,5-naftilendiamina, 2,2'-difenilmetanodiamina, 2,4'-difenilmetanodiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina y mezclas de dos o más de estos compuestos.

Si la amina contiene dos o más diaminas, entonces las dos o más diaminas son preferiblemente isómeros mutuos de diaminas.

20 De modo particularmente preferido la por lo menos una diamina es una diamina de la serie del difenilmetano, en particular una diamina elegida de entre el grupo consistente en 2,2'-difenilmetanodiamina, 2,4'-difenilmetanodiamina y 4,4'-difenilmetanodiamina y mezclas de dos o más de estos compuestos.

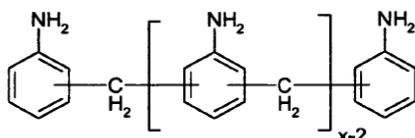
25 Si la amina contiene por lo menos una poliamina, entonces la por lo menos una poliamina es preferiblemente un derivado polinuclear o de elevado peso molecular de una de las diaminas mencionadas arriba o de mezclas de dos o más de estos compuestos. De modo particularmente preferido la por lo menos una poliamina es una poliamina de la serie del difenilmetano.

30 Según una forma preferida de operar, la amina es elegida de entre el grupo consistente en una diamina de la serie del difenilmetano, una mezcla de por lo menos dos diaminas de la serie del difenilmetano, una poliamina de la serie del difenilmetano, una mezcla de por lo menos dos poliaminas de la serie del difenilmetano, y una mezcla de por lo menos una diamina de la serie del difenilmetano con por lo menos una poliamina de la serie del difenilmetano.

Más preferiblemente la amina es una mezcla de por lo menos dos diaminas de la serie del difenilmetano y por lo menos dos poliaminas de la serie del difenilmetano.

35 De acuerdo con ello, la presente invención describe también un método, como se describe arriba, donde la amina es una mezcla de por lo menos dos diaminas de la serie del difenilmetano y por lo menos dos poliaminas de la serie del difenilmetano. Además, la presente invención describe el poliisocianato que puede ser producido mediante este método.

40 De modo particularmente preferido la amina es una mezcla que contiene por lo menos los isómeros 2,2'-difenilmetanodiamina, 2,4'-difenilmetanodiamina y 4,4'-difenilmetanodiamina, que en el marco de la invención son denominadas también como MDA de 2 núcleos o como MDA monomérico o MMDA, y que contienen además por lo menos una poliamina de la serie del difenilmetano. La por lo menos una poliamina es por ejemplo una MDA de 3 núcleos, por consiguiente una amina de la siguiente fórmula, donde n es igual a 3, o un oligómero superior, por consiguiente una amina de la siguiente fórmula, donde n es mayor a 3.



con $x = 2 a n$

45 El concepto MDA de 3 núcleos incluye todas las formas posibles de isómeros de la fórmula mostrada abajo con n igual a 3. Así mismo, en el concepto oligómero se incluyen todas las formas de isómeros de los oligómeros individuales de número superior de núcleos.

En consecuencia, la presente invención describe también un método como se describe arriba, donde la amina es una mezcla de 2,2'-difenilmetanodiamina, 2,4'-difenilmetanodiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina y de por lo menos una poliamina de la serie del difenilmetano.

5 Según una forma preferida de operar de la presente invención, la amina empleada en (i) contiene una mezcla de 2,2'-difenilmetanodiamina, 2,4'-difenilmetanodiamina, y 4,4'-difenilmetanodiamina en una cantidad en el rango de 1 a 100, más preferiblemente de 20 a 90 % en peso, más preferiblemente de 30 a 80 % en peso, más preferiblemente de 40 a 75 % en peso, y particularmente preferido de 55 a 70 % en peso, referida en cada caso al peso total de la amina. En ello, las respectivas proporciones de los isómeros individuales pueden variar.

10 Según una forma de operar de la invención, la amina contiene 2,2'-difenilmetanodiamina en una cantidad en el rango de 0 a 1 % en peso como por ejemplo 0,0001 a 1 % en peso, 2,4'-difenilmetanodiamina en una cantidad en el rango de 4 a 10 % en peso, y 4,4'-difenilmetanodiamina en una cantidad en el rango de 40 a 70 % en peso.

15 Si la amina contiene por lo menos una poliamina de la serie del difenilmetano, entonces contiene ésta preferiblemente en una cantidad en el rango de hasta 100 % en peso, preferiblemente 1 a 90 % en peso, más preferiblemente en una cantidad en el rango de 10 a 80 % en peso, y particularmente preferido en una cantidad en el rango de 20 a 55 % en peso, referida en cada caso al peso total de la amina. Si la amina contiene dos o más poliaminas, entonces los datos de % en peso se refieren a la suma de las poliaminas basada en peso total de la amina. En ello, las respectivas proporciones de las poliaminas individuales pueden variar. Según una forma de operar de la invención, la amina contiene MDA de 3 núcleos en una cantidad en el rango de 15 a 30 % en peso y tiene una proporción de oligómeros superiores en una cantidad en el rango de 5 a 25 % en peso.

20 Según una forma preferida de operar, la amina contiene 2,2'-difenilmetanodiamina en una cantidad en el rango de 0 a 1 % en peso como por ejemplo 0,0001 a 1 % en peso, 2,4'-difenilmetanodiamina en una cantidad en el rango de 4 a 10 % en peso, y 4,4'-difenilmetanodiamina en una cantidad en el rango de 40 a 70 % en peso, amina MDA de 3 núcleos en una cantidad en el rango de 15 a 30 % en peso, y oligómeros superiores en un rango de 5 a 25 % en peso, referido en cada caso a la cantidad de amina.

25 Suministro de la amina

Típicamente, la mezcla de la amina es el resultado del tipo de suministro. En general, la amina puede ser suministrada en todo tipo y forma conocidos por los expertos.

30 Si la amina correspondiente a la forma de operar preferida descrita arriba es por lo menos una diamina y/o por lo menos una poliamina de la serie del difenilmetano, entonces se suministra la amina preferiblemente mediante reacción de anilina con formaldehído.

El formaldehído puede ser suministrado al método acorde con la invención en forma de formaldehído acuoso o en forma de homólogos superiores, denominados poli(oxi)metilen-glicoles o paraformaldehído o trioxano, pero también otros precursores de formaldehído como por ejemplo metilal. Preferiblemente se emplea el formaldehído como solución acuosa.

35 Si el formaldehído es empleado como solución acuosa, entonces ésta exhibe preferiblemente un contenido de agua en el rango de 1 a 95 % en peso, más preferiblemente de 25 a 90 % en peso, más preferiblemente de 40 % en peso a 80 % en peso y particularmente preferido de 50 a 70 % en peso, referido en cada caso al peso total de la solución acuosa.

40 Respecto a la anilina empleada en la reacción con formaldehído no existe en general ninguna limitación. Típicamente, se produce a escala industrial la anilina mediante nitración e hidrogenación de benceno.

Preferiblemente, en la reacción para el suministro de la amina se emplea una relación molar de anilina a formaldehído en el rango de 20:1 a 1:1, más preferiblemente en el rango de 10:1 a 1,5:1, más preferiblemente en el rango de 4:1 a 1,75:1 y particularmente preferido en el rango de 2,5:1 a 1,8:1.

En el marco de la presente invención, esta reacción ocurre preferiblemente en presencia de un catalizador ácido.

45 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere también a un método, como se describió arriba, donde la amina es producida mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido. Además la presente invención describe un isocianato que puede ser producido mediante este método.

Los catalizadores preferidos que son empleados en el marco de la invención para la reacción de anilina con formaldehído son ácidos homogéneos, en particular ácidos minerales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido

5 sulfúrico, ácido metanosulfónico y ácido fosfórico y ácidos heterogéneos como por ejemplo zeolita ácida, intercambiadores iónicos, arcilla así como poliácidos. Así mismo pueden emplearse mezclas de dos o más de los ácidos mencionados arriba. Se prefiere particularmente el empleo de ácido clorhídrico como catalizador. Si se emplea como catalizador ácido clorhídrico, entonces puede emplearse el ácido también en forma de cloruro de hidrógeno gaseoso. Se elige preferiblemente la cantidad de catalizador, de modo que resulta una relación molar de catalizador a anilina en el rango de 0,01:1 a 1:1, preferiblemente en el rango de 0,05:1 a 0,5:1 y particularmente preferido en el rango de 0,08:1 a 0,3:1.

10 Además, la reacción puede ser realizada en presencia de un solvente. Preferiblemente, se ejecuta la reacción en un solvente que es elegido de entre el grupo consistente en agua, dimetilformamida, alcoholes, éteres, compuestos aromáticos, aminas alifáticas, aminas aromáticas y mezclas de dos o más de estos compuestos. Más preferiblemente se realiza la reacción en un solvente elegido de entre el grupo consistente en agua, dimetilformamida, alcoholes lineales C₁ a C₁₈, aminas alifáticas, aminas aromáticas, tetrahidrofurano, dietiléter, tert-butilmetiléter, benceno, tolueno, xileno, compuestos aromáticos halogenados, como por ejemplo mono o diclorobenceno, y mezclas de dos o más de estos compuestos. Si el solvente contiene un alcohol entonces contiene preferiblemente un alcohol lineal o ramificado C₁ a C₁₈. Si el solvente contiene una amina, entonces contiene preferiblemente una amina aromática, más preferiblemente la amina que reacciona con formaldehído. En el marco de la invención, como solvente se emplea de modo particularmente preferido agua y/o una amina aromática, preferiblemente anilina.

20 Según una forma particularmente preferida de operar, la reacción de anilina con formaldehído para el suministro de la amina es ejecutada en medio acuoso con ácido clorhídrico como catalizador.

25 Según una forma de operar de la invención, para el suministro de la amina se mezclan anilina, formaldehído, el catalizador empleado y dado el caso el solvente en un dispositivo de mezcla adecuado, como por ejemplo en una bomba de mezcla, una tobera o un mezclador estático y se hacen reaccionar en un dispositivo de reacción adecuado, por ejemplo en un reactor de tubos, un reactor con agitación o una columna de reacción. La temperatura de reacción está preferiblemente en el rango de 20 a 200 °C, más preferiblemente en el rango de 25 a 170 °C, más preferiblemente en el rango de 30 a 150 °C, y particularmente preferido en el rango de 40 y 140°C.

30 Según una forma alternativa de operar se mezcla primero anilina con el catalizador y dado el caso con un solvente en un dispositivo adecuado de mezcla; justo a continuación se añade formaldehído a una temperatura de la mezcla preferiblemente en el rango de 20 a 120 °C, más preferiblemente en el rango de 25 a 100 °C, más y particularmente preferido en el rango de 30 y 90 °C, y a continuación reaccionan en un dispositivo adecuado de reacción. Como se describe arriba, la temperatura de reacción está preferiblemente en el rango de 20 a 200 °C, más preferiblemente en el rango de 25 a 170 °C, más preferiblemente en el rango de 30 y 150 °C, y de modo particular preferiblemente en el rango de 40 y 140°C.

35 Según otra forma de operar se mezclan primero anilina con formaldehído y dado el caso con un solvente en un dispositivo adecuado de mezcla y reaccionan a una temperatura en el rango de 5 a 150 °C, preferiblemente en el rango de 20 a 120 °C y particularmente preferido en el rango de 30 a 90 °C. Justo a continuación se pone en contacto la mezcla remanente, dado el caso después de etapas intermedias adecuadas, como por ejemplo destilación o separación de fases, con el catalizador preferiblemente a una temperatura en el rango de 20 a 200 °C. La reacción ocurre además preferiblemente a una temperatura en el rango de 20 a 200 °C, más preferiblemente en el rango de 25 a 170 °C, más preferiblemente en el rango de 30 y 150 °C, y particularmente preferido entre 40 y 140 °C.

45 En el marco de la presente invención es posible cambiar la temperatura en el curso de las reacciones arriba descritas para el suministro de la amina. Con ello es posible ejecutar la reacción a dos o más temperaturas o bien en dos o más rangos de temperatura, los cuales están en cada caso en los límites arriba indicados. Los cambios de temperatura en el curso de la reacción pueden ser consumados continuamente o de modo discontinuo. Preferiblemente se eleva la temperatura durante la reacción, preferiblemente se eleva continuamente.

Preferiblemente la mezcla de reacción obtenida que contiene la amina es purificada a continuación de la reacción de manera adecuada.

En cuanto se refiere a la purificación de la mezcla de reacción en general no existen por consiguiente limitaciones.

50 Según una forma preferida de operar, la mezcla de reacción obtenida en cada caso es neutralizada para la purificación mediante adición de por lo menos una base adecuada. Son bases adecuadas por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, hidróxido de metales alcalinotérreos u óxidos alcalinotérreos, o amoníaco. Preferiblemente se neutraliza la mezcla de reacción con hidróxido de sodio. Más preferiblemente la neutralización ocurre en ello en un rango de temperatura en el rango de 20 a 150 °C, más preferiblemente en el rango de 30 a 140 °C y de modo particular preferiblemente en el rango de 40 a 120 °C.

Si se neutraliza la mezcla de reacción mediante adición de por lo menos una base adecuada, entonces preferiblemente en otra etapa se separa la mezcla así obtenida de la fase acuosa para obtener una mezcla que contiene la amina. Si se realiza una neutralización con una subsiguiente separación de fases entonces en cada caso pueden ejecutarse estas etapas individuales una vez o varias veces.

- 5 Según una forma alternativa de operar, se destila la mezcla que contiene la amina para la purificación, dado el caso después de la ejecución de la por lo menos una neutralización y subsiguiente separación de fases. La destilación es ejecutada preferiblemente a temperaturas en el rango de 100 a 300 °C, preferiblemente en el rango de 120 a 260 °C. Preferiblemente la destilación ocurre a una presión en el rango de 1 a 2000 mbar, más preferiblemente en el rango de 2 a 1500 mbar.
- 10 La composición exacta de la amina obtenida, dado el caso purificada, depende de las condiciones de producción. De este modo puede controlarse en amplios límites la relación de las diaminas y/o poliaminas individuales mutuamente mediante la elección de diferentes condiciones del método en la reacción de anilina con formaldehído. Las poliaminas de la serie del difenilmetano se forman típicamente cuando la reacción no se detiene en la diamina, por consiguiente en el producto de dos núcleos, sino que típicamente de manera decreciente reacciona adicionalmente hasta los productos de tres y mayor número de núcleos.
- 15

Respecto a la obtención de una composición preferida, preferiblemente ocurre un control mediante el ajuste de las respectivas relaciones de anilina a formaldehído o bien de la respectiva relación de catalizador ácido a la anilina.

- Típicamente, en el suministro de una amina mediante reacción de formaldehído con anilina se obtiene la amina en mezcla con otras sustancias. Como otras sustancias se mencionan por ejemplo anilina que no reaccionó, formaldehído que no reaccionó, agua así como productos secundarios, como por ejemplo precursores de sustancias que aportan color.
- 20

- La mezcla obtenida de la reacción de anilina con formaldehído, dado el caso purificada como se describe arriba, y que contiene amina puede ser empleada directamente en (i) como mezcla (Mi). El concepto "directamente" significa en esta relación que la mezcla obtenida de la reacción de anilina con formaldehído es empleada en (i) sin otro tratamiento intermedio. Según esta forma de operar, la mezcla obtenida de la reacción, dado el caso purificada y que contiene amina corresponde a la mezcla (Mi).
- 25

Según una forma alternativa de operar, antes de (i) se somete la mezcla obtenida del suministro a por lo menos un tratamiento intermedio para obtener la mezcla (Mi).

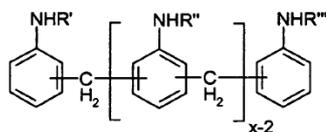
- Se entiende por un tratamiento intermedio por ejemplo una destilación y/o cristalización y/o neutralización con subsiguiente separación de agua de la mezcla obtenida de la reacción, dado el caso purificada como se describe arriba y que contiene amina.
- 30

- Por ejemplo es posible modificar como tratamiento intermedio la composición de la amina mediante concentración de diaminas individuales y/o poliaminas, o mezclas de diaminas individuales, o mezclas de poliaminas individuales, por ejemplo mediante destilación o cristalización. Además pueden separarse diaminas y/o poliaminas individuales y/o mezclas de diaminas individuales o mezclas de poliaminas individuales o pueden presentarse en forma parcialmente pura y emplearse en (i) las diaminas y/o poliaminas individuales separadas o mezclas de diaminas individuales, o mezclas de poliaminas individuales.
- 35

Mezcla (Mi)

- Típicamente, la mezcla (Mi) contiene por lo menos un precursor de una sustancia que aporta color. En esta relación, la frase "precursor de una sustancia que aporta color" significa que de la reacción de esta sustancia en la etapa (ii), por consiguiente en la etapa de fosgenación, resulta una sustancia que aporta color. Por ejemplo, el precursor de una sustancia que aporta color se forma como productos secundarios en la reacción de anilina con formaldehído. Sin desear limitar a compuestos concretos, se mencionan a modo de ejemplo aquellos precursores posibles de diaminas N-formiladas y/o poliaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano o compuestos de la categoría de sustancias de la 3,4-dihidroquinazolina.
- 40
- 45

En el marco de la invención se entiende una diamina o bien poliamina N-formilada de la serie del difenilmetano las diaminas o bien poliaminas de la serie del difenilmetano, que están formiladas en una o varias de las funcionalidades amino, por consiguiente aminas de la siguiente estructura

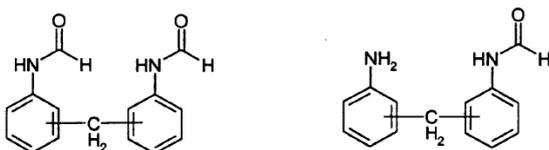


con $x = 2$ a n

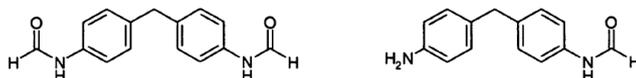
donde R' , R'' y R''' independientemente uno de otro son elegidos de entre H y formilo, donde por lo menos uno de los radicales R' o R'' o R''' es formilo y n es como se describió arriba.

Por ejemplo la mezcla (Mi) puede contener una diamina N-formilada elegida de entre las siguientes estructuras:

5

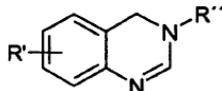


como por ejemplo una diamina de las siguientes estructuras:

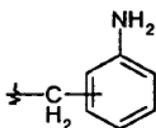


Se entiende por un compuesto de la clase de sustancias de la 3,4-dihidroquinazolina, que en el marco de la invención se denominan también como 3,4-dihidrazoquinolinas, compuestos de la siguiente estructura:

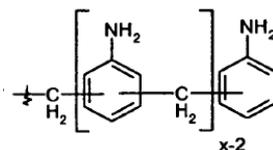
10



con

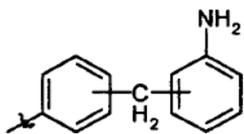


$R' = H$ o



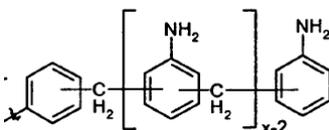
o

con $x = 2$ a n



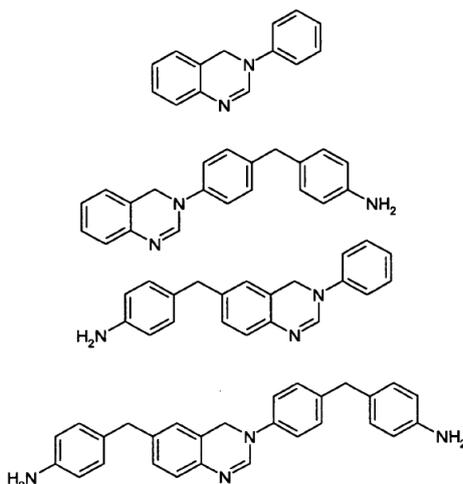
$R'' = \text{fenilo}$ o

o



con $x = 2$ a n

15 donde x es como se definió arriba. Por ejemplo la mezcla (Mi) contiene uno o varios compuestos elegidos de entre compuestos de las siguientes estructuras:



De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un método como se describe arriba donde la mezcla (Mi) contiene, adicionalmente a la amina, por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en diaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano, poliaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano y 3,4-dihidroquinazolinonas. Preferiblemente la mezcla (Mi) contiene adicionalmente a la amina por lo menos una diamina N-formilada de la serie del difenilmetano y por lo menos un compuesto de la clase sustancias de la 3,4-dihidroquinazolinona; más preferiblemente la mezcla (Mi) contiene adicionalmente a la amina por lo menos una diamina N-formilada de la serie del difenilmetano y por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 3-fenil-3,4-dihidroquinazolinona, 3-(4-(4-aminobencil)-fenil)-3,4-dihidroquinazolinona, 6-(4-aminobencil)-3-fenil-3,4-dihidroquinazolinona y 6-(4-aminobencil)-3-(4-(4-aminobencil)-3,4-dihidroquinazolinona.

Según una forma preferida de operar, la presente invención describe de acuerdo con ello un método para la producción de un isocianato, que incluye

(i) Hidrogenación de una mezcla (Mi) que contiene una amina y por lo menos un precursor de una sustancia que aporta color, preferiblemente una mezcla (Mi) que contiene una amina y adicionalmente por lo menos una diamina N-formilada de la serie del difenilmetano y/o poliamina N-formilada de la serie del difenilmetano y/o por lo menos un compuesto de la clase sustancias de la 3,4-dihidroquinazolinona, en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene cobre, para obtener una mezcla (Mii) que contiene la amina,

(ii) reacción de la mezcla (Mii) con fosgeno para obtener la mezcla (Miii) que contiene el isocianato.

Si la mezcla (Mi) contiene por lo menos una diamina N-formilada de la serie del difenilmetano, entonces contiene ésta preferiblemente en una cantidad de máximo 5 % en peso, preferiblemente en una cantidad de máximo 2 % en peso, y de modo particular preferiblemente en una cantidad de máximo 1 % en peso, referida en cada caso al peso total de la mezcla (Mi) y, en caso de que la mezcla (Mi) contenga más de una diamina N-formilada, referida a la suma de todas las diaminas N-formiladas.

Si la mezcla (Mi) contiene por lo menos una poliamina N-formilada de la serie del difenilmetano, entonces contiene esta preferiblemente en una cantidad de máximo 3 % en peso, preferiblemente en una cantidad de máximo 2 % en peso y de modo particular preferiblemente en una cantidad de máximo 1,5 % en peso, referido en cada caso al peso total de la mezcla (Mi)

Si la mezcla contiene uno o varios compuestos de la clase sustancias de la 3,4-dihidroquinazolinona, entonces contiene ésta en una cantidad de máximo 2%, preferiblemente en una cantidad de máximo 1 % y particularmente preferido en una cantidad de máximo 0,5%, referida en cada caso al peso total de la mezcla (Mi), donde los datos de cantidades se refieren a la suma de todos los compuestos de la clase sustancias de la 3,4-dihidroquinazolinona.

De acuerdo con ello, la presente invención describe también un método, donde la mezcla (Mi) contiene adicionalmente a la amina, anilina y por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en diaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano, poliaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano y compuestos de la clase sustancias de la 3,4-dihidroquinazolinona.

Además la mezcla (Mi) puede contener, adicionalmente a la amina, por ejemplo anilina y/o agua.

De allí que además la presente invención describe un método como se describió arriba, donde la mezcla (Mi) contiene adicionalmente a la amina, anilina o agua o tanto anilina como también agua y por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en diaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano, poliaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano y compuestos de la clase sustancias de la 3,4-dihidroquinazolina.

- 5 Si la mezcla (Mi) contiene anilina, entonces contiene ésta comúnmente en una cantidad en el rango de hasta 75 % en peso, preferiblemente en el rango de hasta 50 % en peso, particularmente preferido de hasta 40 % en peso, referida al peso total de la mezcla (Mi).

- 10 Si la mezcla (Mi) contiene agua, entonces contiene ésta comúnmente en una cantidad en el rango de hasta 50 % en peso, preferiblemente en el rango de hasta 25 % en peso, particularmente preferido en el rango de hasta 10 % en peso, referido al peso total de la mezcla (Mi).

- 15 Según una forma de operar, la mezcla (Mi) contiene anilina en una cantidad en el rango de hasta 50 % en peso, preferiblemente en una cantidad en el rango de hasta 40 % en peso, agua en una cantidad en el rango de hasta 25 % en peso, preferiblemente de hasta 10 % en peso, por lo menos una diamina N-formilada de la serie del difenilmetano en una cantidad de máximo 5 % en peso, preferiblemente de máximo 2 % en peso, y particularmente preferido de máximo 1 % en peso, y por lo menos un compuesto de la clase sustancias de la 3,4-dihidroquinazolina en una cantidad de máximo 2 % en peso, preferiblemente de máximo 1 % en peso y particularmente preferido de máximo 0,5 % en peso, referido en cada caso al peso total de la mezcla (Mi).

Según otra forma de operar, la mezcla (Mi) no contiene anilina o agua o ni anilina ni agua.

Etapa (i)

- 20 La hidrogenación de la mezcla (Mi) según (i) ocurre preferiblemente a una temperatura en el rango de 20 a 300 °C, particularmente preferido a una temperatura de 40 a 280 °C, más preferiblemente a una temperatura en el rango de 60 a 240 °C y particularmente preferido a una temperatura en el rango de 70 a 200 °C. Se prefieren más los rangos de 100 a 220 °C, más preferiblemente de 120 a 220 °C, y en particular preferiblemente de 120 a 200 °C.
- 25 Típicamente la hidrogenación según (i) ocurre a una presión en el rango de 1 a 300 bar, preferiblemente a una presión en el rango de 10 a 100 bar y particularmente preferido a una presión en el rango de 20 a 50 bar.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un método, donde en la hidrogenación según (i) ocurre a una temperatura en el rango de 20 a 300 °C, preferiblemente 70 a 200 °C, más preferiblemente de 100 a 220 °C, en particular preferiblemente de 120 a 200 °C y a una presión en el rango de 1 a 300 bar, preferiblemente 20 a 50 bar. Así mismo la presente invención se refiere a un poliisocianato producible según este método.

- 30 Como catalizadores de hidrogenación en (i) entran básicamente en consideración todos los catalizadores de hidrogenación que contienen cobre. Se prefieren catalizadores de hidrogenación con un contenido de cobre en el rango de 0,1 a 100 % en peso, más preferiblemente en el rango de 1 a 80 % en peso, más preferiblemente en el rango de 2 a 75 % en peso, más preferiblemente en el rango de 5 a 70 % en peso, más preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculado como metal.

- 35 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un método, como se describió arriba, donde el catalizador de hidrogenación contiene cobre en una cantidad en el rango de 0,1 a 100 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, referida al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal. Así mismo la presente invención se refiere a un poliisocianato producible según este método.

- 40 En ello, el cobre puede estar presente en el catalizador de hidrogenación como metal o como compuesto de cobre o como mezcla de por lo menos dos compuestos de cobre o como mezcla de metal y un compuesto de cobre o como mezcla de metal y por lo menos dos compuestos de cobre. Como compuestos de cobre son de mencionar por ejemplo preferiblemente cromato de cobre, óxido de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, halogenuros de cobre como por ejemplo cloruro de cobre, bromuro de cobre o yoduro de cobre, carbonato de cobre, acetilacetato de cobre, alcóxidos de cobre o arilóxidos de cobre, así como carboxilatos de cobre.

- 45 Entre otros, en el método acorde con la invención se emplean preferiblemente catalizadores de hidrogenación soportados, los cuales aparte de cobre contienen por lo menos un material de soporte, donde el material de soporte puede ser un material de soporte inerte o esencialmente inerte frente a las condiciones de reacción. El material de soporte es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en carbón activado, dióxido de silicio, óxidos de aluminio como por ejemplo alfa-óxido de aluminio, óxido de zinc, o dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de manganeso, óxido de zirconio, óxido de hierro, óxido de la lantano y mezclas de dos o más de estos materiales. Se prefiere particularmente el material de soporte elegido de entre el grupo consistente en dióxido de silicio, óxido de
- 50

aluminio, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de manganeso, óxido de circonio, óxido de lantano y una mezcla de dos o más de estos materiales.

Como se emplea en el marco de la presente invención, el concepto "dióxido de silicio", incluye también silicatos como por ejemplo silicato de sodio.

5 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un método, como se describe arriba, donde el catalizador de hidrogenación contiene un material de soporte elegido de entre el grupo consistente en dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de manganeso, óxido de circonio, óxido de lantano y una mezcla de dos o más de estos materiales.

10 Según una forma de operar del método acorde con la invención, el catalizador de hidrogenación contiene el por lo menos un material de soporte en una cantidad de 1 a 99 % en peso, preferiblemente de 10 a 95 % en peso, más preferiblemente von 25 a 95 % en peso, más preferiblemente de 40 a 90 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación.

15 De allí que la presente invención se refiere también al método como se describió arriba, donde el catalizador de hidrogenación contiene el material de soporte en una cantidad en el rango de 40 a 90 % en peso, referida al peso total del catalizador de hidrogenación.

20 Según una forma preferida de operar de la presente invención el catalizador de hidrogenación contiene por ejemplo cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre, en una cantidad en el rango de 1 a 80, % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 70 % en peso, y particularmente preferido en el rango de 30 a 65 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, y óxido de aluminio en una cantidad en el rango de 20 a 99 % en peso, preferiblemente en el rango de 30 a 90 % en peso, y particularmente preferido en el rango de 35 a 90 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación.

25 Según una forma alternativa de operar preferida de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene por ejemplo cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre, en una cantidad en el rango de 1 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 5 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 10 a 40 % en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculado como metal, y dióxido de silicio en una cantidad en el rango de 20 a 99 % en peso, preferiblemente en el rango de 40 a 95 % en peso, y más preferiblemente en el rango de 60 a 90 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación.

30 En el marco de la presente invención, el catalizador de hidrogenación puede contener aparte de cobre y del por lo menos un material de soporte dado el caso presente en el catalizador de hidrogenación, elementos adicionales. Estos elementos son elegidos por ejemplo de entre elementos de los grupos I a VIII del sistema periódico de elementos. Preferiblemente el catalizador de hidrogenación contiene por lo menos un elemento elegido de entre el grupo consistente en lantano, magnesio, manganeso, bario, carbono, cromo, plata, zinc, sodio, oro y una mezcla de
35 dos o más de estos elementos.

Si el catalizador de hidrogenación contiene por lo menos un elemento adicional, entonces contiene éste preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 40 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación.

40 Según una forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre, en una cantidad en el rango de 1 a 90 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 70 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 50 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, así como zinc, preferiblemente en forma de óxido de zinc, en una cantidad en el rango de 1 a 90 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 70 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 50 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de
45 hidrogenación y calculada como metal, y óxido de aluminio en una cantidad en el rango de 1 a 60 % en peso, preferiblemente en el rango de 5 a 50 % en peso, más preferiblemente en el rango de 10 a 30 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación.

50 Según otra forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre en una cantidad en el rango de 10 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 20 a 75 % en peso, más preferiblemente en el rango de 40 a 70 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, así como lantano, preferiblemente en forma de óxido de lantano, en una cantidad en el rango de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 10 % en peso, más preferiblemente en el rango de 2 a 6 % en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, y óxido de aluminio en una cantidad en el rango de 1 a 60 % en peso, preferiblemente en el rango de 5 a 50 % en peso, y

particularmente preferido en el rango de 10 a 40 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación. De modo particularmente preferido el catalizador de hidrogenación contiene el cobre en ello como mezcla de metal y óxido de cobre.

5 Según otra forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre, en una cantidad en el rango de 1 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 45 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, así como magnesio, preferiblemente en forma de óxido de magnesio, en una cantidad en el rango de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 25 % en peso, más preferiblemente en el rango de 5 a 20 % en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, y dióxido de silicio en una cantidad en el rango de 5 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 50 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación.

15 Según otra forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre y/o cobre metálico, en una cantidad en el rango de 5 a 90 % en peso, preferiblemente en el rango de 20 a 80 % en peso, más preferiblemente en el rango de 40 a 70 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, así como manganeso preferiblemente en forma de óxido de manganeso, en una cantidad en el rango de 0,1 a 60 % en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 40 % en peso, más preferiblemente en el rango de 5 a 20 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, dióxido de aluminio en una cantidad en el rango de 5 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, y de modo particular preferiblemente en el rango de 20 a 50 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación. De modo particular, preferiblemente el catalizador de hidrogenación contiene cobre en ello como mezcla de cobre metálico y óxido de cobre.

25 De modo particularmente preferido el catalizador de hidrogenación contiene adicionalmente por lo menos un elemento elegido de entre el grupo consistente en bario, cromo, plata, oro y mezclas de ellos, más preferiblemente bario, cromo o tanto bario como también cromo.

Si como por lo menos un elemento adicional el catalizador contiene cromo, entonces la relación molar de cobre a cromo está preferiblemente en el rango de 1:5 a 100:1, más preferiblemente en el rango de 1:3 a 50:1, y más preferiblemente en el rango de 1:2 a 10:1, calculada en cada caso como metal.

30 Según una forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre y cromato de cobre, en una cantidad en el rango de 1 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 70 % en peso, más preferiblemente en el rango de 25 a 65 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como cobre metálico, así como cromo en una cantidad en el rango de 1 a 60 % en peso, preferiblemente en el rango de 5 a 50 % en peso, más preferiblemente en el rango de 10 a 40 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, y bario, preferiblemente en forma de óxido de bario, en una cantidad en el rango de 0,1 a 40 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,5 a 30 % en peso, más preferiblemente en el rango de 1 a 20 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal.

40 Según otra forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre y cromato de cobre, en una cantidad en el rango de 5 a 70 % en peso, preferiblemente en el rango de 15 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 30 a 50 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como cobre metálico, así como cromo en una cantidad en el rango de 1 a 60 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 50 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 40 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, y carbono en una cantidad en el rango de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,5 a 10 % en peso, más preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como elemento.

50 Según otra forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre y cromato de cobre, en una cantidad en el rango de 1 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 40 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como cobre metálico, así como cromo en una cantidad en el rango de 1 a 70 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 50 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 40 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, y carbono en una cantidad en el rango de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,5 a 10 % en peso, más preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como elemento. Más preferiblemente el catalizador de esta forma de operar contiene adicionalmente bario y/o sodio, preferiblemente bario y sodio. Si el

5 catalizador contiene adicionalmente bario, entonces él contiene éste preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 15 % en peso, más preferiblemente en el rango de 4 a 10 % en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculado como metal. Si el catalizador contiene adicionalmente sodio, entonces él contiene éste como silicato de sodio en una cantidad en el rango de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,5 a 15 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como silicato de sodio.

10 Según otra forma de operar de la presente invención, el catalizador de hidrogenación contiene cobre, preferiblemente en forma de óxido de cobre y cromato de cobre, en una cantidad en el rango de 1 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 5 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 50 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como cobre metálico, así como cromo en una cantidad en el rango de 1 a 80 % en peso, preferiblemente en el rango de 5 a 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 20 a 50 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal, y carbono en una cantidad en el rango de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,5 a 10 % en peso, más preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como elemento. Más preferiblemente el catalizador de esta forma de operar contiene adicionalmente manganeso y/o sodio, preferiblemente manganeso y sodio. Si el catalizador contiene adicionalmente manganeso, entonces él contiene éste preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,5 a 10 % en peso, más preferiblemente en el rango de 1 a 5 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como metal. Si el catalizador contiene adicionalmente sodio, entonces él contiene éste preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,2 a 5 % en peso, referida en cada caso al peso total del catalizador de hidrogenación y calculada como silicato de sodio.

Los catalizadores de hidrogenación empleados de acuerdo con la invención en (i) se distinguen de modo particular por tiempos de vida de catalizador ventajosos.

25 Según una forma preferida de operar, el catalizador de hidrogenación es activado de manera adecuada antes de su empleo en (i). La activación puede ocurrir en general según los métodos adecuados y conocidos por los expertos. Preferiblemente, el catalizador se activa mediante puesta en contacto con una mezcla que contiene hidrógeno. Dado el caso la mezcla contiene además de hidrógeno por lo menos un medio inerte, preferiblemente un medio inerte elegido de entre el grupo consistente en nitrógeno, helio, argón, y mezclas de dos o más de estos compuestos, más preferiblemente nitrógeno. Preferiblemente esta puesta en contacto ocurre a una temperatura en el rango de 100 a 300°C, más preferiblemente a una temperatura en el rango de 125 a 250°C, y particularmente preferido a una temperatura en el rango de 150 a 200°C. En el curso de la activación la temperatura puede ser variada de modo continuo o discontinuo en los rangos mencionados.

35 En cuanto se refiere a la composición de la mezcla empleada para la activación del catalizador, se eleva la fracción de hidrógeno en la mezcla preferiblemente durante la activación de modo continuo o discontinuo como por ejemplo por etapas. Preferiblemente se emplean mezclas para la activación que contienen una fracción volumétrica de hidrógeno en el medio inerte en el rango de 0,1 a 100%, preferiblemente en el rango de 1 a 100%.

40 Según una forma preferida de operar, el catalizador de hidrogenación es puesto en contacto por ejemplo a una temperatura en el rango de 100 a 300 °C, preferiblemente 125 a 250 °C y particularmente preferido de 150 a 200 °C primero con una mezcla que contiene nitrógeno e hidrógeno con una proporción de hidrógeno en el rango de 1 % a 50%, preferiblemente en el rango de 1 % a 25%, a continuación con una mezcla que contiene nitrógeno e hidrógeno con una proporción de hidrógeno en el rango de 1% a 99% preferiblemente en el rango de 1 % a 75%, y a continuación con hidrógeno esencialmente puro.

45 La hidrogenación puede ser ejecutada según métodos comunes conocidos por los expertos. De este modo, antes del contacto con el catalizador de hidrogenación puede añadirse hidrógeno a la mezcla (Mi), o puede añadirse hidrógeno a la solución después de la adición de catalizador de hidrogenación. Para esto puede comprimirse por ejemplo hidrógeno en la mezcla (Mi) después de la adición del catalizador de hidrogenación. La hidrogenación puede ocurrir de modo continuo o discontinuo, donde se prefiere un modo continuo de operación.

50 Si la hidrogenación según (i) es ejecutada de modo discontinuo, se ejecuta comúnmente por un tiempo en el rango de 1 a 48 h, preferiblemente en el rango de 4 a 36 h, y particularmente preferido en el rango de 6 a 24 h. En ello se elige comúnmente una relación de masa de catalizador a MDA en el rango de 1000:1 a 1:1, preferiblemente de 500:1 a 1:1.

55 Si la hidrogenación es realizada de modo continuo, la puesta en contacto con hidrógeno ocurre preferiblemente con una GHSV en el rango de 0,1 a 1000 h⁻¹, preferiblemente en el rango de 0,5 a 500 h⁻¹, y particularmente preferido en el rango de 1 a 100 h⁻¹. La GHSV (velocidad espacial horaria del gas) es definida como el volumen de gas que entra por hora (en litros), dividido por el volumen de catalizador (en litros).

Además, la puesta en contacto del catalizador con la mezcla (Mi) ocurre a una LHSV en el rango de 0,1 a 20 kg/(l*h), preferiblemente en el rango de 0,2 a 15 kg/(l*h) y particularmente preferido en el rango de 0,5 a 10 kg/(l*h). La LHSV (velocidad espacial horaria del líquido) es definida como la masa que entra por hora de la mezcla (Mi) (en kg), dividida por el volumen de catalizador (en litros).

- 5 La hidrogenación según (i) puede ser realizada sin solvente o en presencia de por lo menos un solvente. Como solventes pueden emplearse alcoholes, por ejemplo alcoholes alifáticos lineales o ramificados o aromáticos, en particular alcoholes alifáticos lineales o ramificados o aromáticos con 1 a 18 átomos de C, en particular con 1 a 10 átomos de C, particularmente preferido con 1 a 5 átomos de C, como por ejemplo metanol, etanol o tert.-butanol, así como además aminas, éteres, compuestos aromáticos, compuestos aromáticos halogenados, aminas aromáticas, dimetilformamida, agua, preferiblemente benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, compuestos aromáticos halogenados, anilina, agua, y más preferiblemente monoclorobenceno (MCB) o diclorobencenos, como 1,4-diclorobenceno, o mezclas de dos o varios de estos compuestos. Si en (i) se emplea un solvente entonces se emplea preferiblemente un solvente elegido de entre el grupo consistente en metanol, etanol, tert.-butanol, benceno, tolueno, etilbenceno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, monoclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, anilina, agua, DMF y mezclas de dos o varios de ellos.

De modo particularmente preferido se ejecuta (i) sin adición de un solvente.

- 20 El catalizador de hidrogenación puede ser empleado como lecho sólido o como catalizador en suspensión. Él puede tener en ello toda forma posible, preferible una forma que es adecuada para el uso en reactores de lecho sólido, lecho fluido o lecho turbulento. La hidrogenación puede ocurrir por ejemplo de modo continuo en modo de operación de decantación o modo de operación en escurrimiento sobre un lecho de catalizador.

- 25 Si es un catalizador en suspensión, entonces la mezcla puede ocurrir en el modo de operación en suspensión por ejemplo por medio de agitadores comunes, agitadores por aplicación de gas o también mediante mezcladores estáticos. La hidrogenación puede ocurrir de modo continuo por ejemplo en el modo de operación en suspensión en un sistema de circulación con alimentación por tobera con evacuación del producto libre de catalizador según métodos conocidos. En los métodos continuos de operación sobre un lecho de catalizador puede trabajarse por ejemplo en la dirección de la corriente o contracorriente con el hidrógeno.

- 30 Si el catalizador de hidrogenación es empleado como cuerpo moldeado, entonces la conformación ocurre por ejemplo mediante formación de tabletas, extrusión, secado por atomización, granulación por atomización o moldeo por extrusión. Por regla general la geometría específica de los cuerpos moldeados es regulada por los requerimientos técnicos del proceso, que son establecidos por el método en el cual debería emplearse el catalizador de hidrogenación.

Preferiblemente se realiza la hidrogenación por el tiempo necesario para alcanzar una mezcla (Mi) con la calidad deseada. El concepto "calidad deseada" significa en esta relación que la mezcla (Mii) después de la etapa (iii) exhibe un mejor color que la mezcla (Mi) después de la etapa (iii).

- 35 Si la mezcla (i) contiene por lo menos un producto de la categoría de sustancias de la 3,4-dihidroquinazolina, entonces mediante la hidrogenación según (i) preferiblemente por lo menos una parte de por lo menos uno de estos compuestos reacciona con hidrógeno, de modo que la mezcla (Mii) obtenida según (i) contiene una menor cantidad del por lo menos un compuesto, comparada con la mezcla (Mi). De modo particularmente preferido la mezcla (Mii) obtenida según (i) no contiene ninguna cantidad mensurable del por lo menos un compuesto de la categoría de sustancias de la 3,4-dihidroquinazolina. El concepto "no mensurable" significa en esta relación que la mezcla (Mii) contiene máximo 10 ppm, preferiblemente menos de 10 ppm del respectivo compuesto, donde los datos en cantidades se refieren a cada compuesto individual, determinados por un método adecuado de cromatografía de gases (GC).

- 45 Si la mezcla (i) contiene por lo menos una diamina N-formilada de la serie del difenilmetano y/o poliamina N-formilada de la serie del difenilmetano, entonces mediante la hidrogenación según (i) reacciona con hidrógeno preferiblemente una parte de por lo menos uno de estos compuestos, de modo que la mezcla (Mii) obtenida según (i) contiene preferiblemente una cantidad menor del por lo menos un compuesto, comparada con la mezcla (Mi). De modo particularmente preferido la mezcla (Mii) obtenida según (i) no contiene cantidades mensurables de compuestos formilados. El concepto "no mensurable" significa en esta relación que la mezcla (Mii) contiene máximo 50 ppm, preferiblemente menos de 50 ppm de los respectivos compuestos, donde los datos de cantidades se refieren a cada compuesto individual, determinados mediante un método adecuado de cromatografía de gases (GC).

Preferiblemente la por lo menos una diamina N-formilada o bien la por lo menos una poliamina N-formilada reacciona mediante la etapa (i) hasta la correspondiente diamina o bien poliamina. Esto tiene como ventaja que estos compuestos entonces no reaccionan hasta dar sustancias que aportan color sino hasta el isocianato deseado.

Etapa (ii)

Según una forma de operar, la mezcla (Mii) obtenida según (i) reacciona en (ii) directamente, es decir sin otro tratamiento intermedio.

5 Según una forma alternativa de operar, la mezcla (Mii) antes de la reacción con fosgeno según (ii) es sometida a por lo menos un tratamiento intermedio.

Como tratamientos intermedios son de mencionar por ejemplo destilación y/o cristalización.

10 Si la mezcla (Mii) contiene por ejemplo sustancias indeseadas de fácil ebullición, por ejemplo agua o anilina, entonces puede separarse de (Mii) por ejemplo por lo menos una parte de la sustancia de fácil ebullición antes de la etapa (ii). Preferiblemente las sustancias de fácil ebullición presentes en (Mii) son separadas por destilación antes de la etapa (ii).

Si la hidrogenación según (i) es ejecutada en presencia de por lo menos un solvente, entonces se separa de la mezcla (Mii) por ejemplo preferiblemente por lo menos una parte de solvente, preferiblemente esencialmente la totalidad del solvente, antes de que éste reaccione en (ii). Una separación tal puede ocurrir por ejemplo mediante destilación. Así mismo es posible básicamente no separar el solvente y emplear la totalidad de la mezcla (Mii) en (ii).

15 Además es posible combinar la mezcla (Mii) con otras fracciones de MDA. Así pueden mezclarse por ejemplo una o varias diaminas o también poliaminas, que pueden ser suministrados por ejemplo en forma de una fracción ya hidrogenada o por ejemplo ser obtenidas mediante destilación o cristalización de (Mi).

20 Preferiblemente la mezcla (Mii) obtenida según (i) se trata por destilación antes de la reacción con fosgeno según (ii); más preferiblemente se separan las sustancias de fácil ebullición y/o el solvente mediante por lo menos una destilación.

De acuerdo con ello, la presente invención describe también un método para la producción de un isocianato, que incluye

(i) Hidrogenación de una mezcla (Mi) que contiene una amina, en presencia de un catalizador que contiene cobre para obtener una mezcla (Mii) que contiene la amina,

25 (ii) reacción de la mezcla (Mii) con fosgeno para obtener una mezcla (Miii) que contiene el isocianato,

donde la mezcla (Mii) obtenida según (i), antes de la reacción con fosgeno según (ii) es sometida a por lo menos un tratamiento intermedio, preferiblemente una destilación.

30 La reacción con fosgeno ocurre comúnmente a temperaturas en el rango de 20 a 250 °C, preferiblemente en el rango de 30 a 200 °C, más preferiblemente en el rango de 40 a 175 °C y particularmente preferido en el rango de 50 a 150 °C.

Es posible modificar la temperatura en el curso de la reacción según la etapa (ii). Para esto es posible ejecutar la reacción a dos o más temperaturas o bien en dos o más rangos de temperatura, los cuales están en cada caso dentro de los límites arriba indicados. Las modificaciones de temperatura pueden ser ejecutadas en el curso de (ii), de modo continuo o discontinuo.

35 La reacción según (ii) ocurre preferiblemente a presiones en el rango de 1 bar a 50 bar, preferiblemente a presiones en el rango de 1 bar a 20 bar, más preferiblemente en el rango de 1 bar a 15 bar, particularmente preferido en el rango entre 1 bar y 12 bar, en particular en el rango de 1 a 10 bar.

40 Es posible modificar la presión en el curso de la reacción según la etapa (ii). Para esto es posible ejecutar la reacción en dos o más presiones o bien en dos o más rangos de presión, los cuales están en cada caso dentro de los límites arriba indicados. Las modificaciones de presión pueden ser ejecutadas en el curso de la reacción de modo continuo o discontinuo.

Preferiblemente la reacción de fosgeno según (ii) ocurre en un reactor, por ejemplo en un recipiente con agitación, reactor de tubos o reactores de haz de tubos. Preferiblemente la reacción ocurre en un reactor de tubos.

45 La reacción con fosgeno es realizada dado el caso en presencia de por lo menos un solvente. Como solvente pueden emplearse todos los hidrocarburos o bien hidrocarburos halogenados aromáticos, alifáticos o cíclicos inertes

5 conocidos para el proceso de fosgenación, en los cuales el respectivo isocianato sea soluble y que no sean atacados bajo las condiciones de reacción de la fosgenación. Son ejemplos de tales solventes los compuestos aromáticos como por ejemplo mono- y diclorobenceno, toluenos, xilenos y derivados de naftaleno, alcanos con 5 a 12 átomos de carbono como por ejemplo hexano, heptano, octano, nonano, decano, cicloalcanos como por ejemplo ciclohexano, ésteres inertes y éteres inertes como por ejemplo acetato de etilo o butilo, tetrahidrofurano, dioxano o difeniléter. De modo particularmente preferido se emplea un solvente elegido de entre el grupo consistente en clorobencenos e hidrocarburos. De modo particularmente preferido se emplea como solvente monoclorobenceno.

10 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un método, como se describió arriba, donde se ejecuta (ii) en presencia de un solvente, preferiblemente en presencia de un solvente elegido de entre el grupo consistente en clorobencenos e hidrocarburos, muy particularmente preferido en monoclorobenceno. Así mismo la presente invención se refiere a un isocianato producible de acuerdo con este método.

En el método acorde con la invención, en (ii) se elige preferiblemente una relación molar de fosgeno a amina en el rango de 1:1 a 15:1, preferiblemente 1,2:1 a 10:1, particularmente preferido 1,3:1 a 6:1.

15 La reacción según (ii) puede ser ejecutada dado el caso en presencia de por lo menos un medio inerte. El medio inerte es un medio que a la temperatura de reacción está presente comúnmente en forma gaseosa y no reacciona con los productos de reacción. En general el medio inerte es mezclado antes de la reacción con la mezcla (Mii) y/o fosgeno. Preferiblemente el medio inerte es elegido de entre el grupo consistente en nitrógeno, helio, argón, SF₆ y mezclas de dos o más de estos compuestos. Si se emplea un medio inerte, de modo particularmente preferido se emplea nitrógeno.

20 Si se usa un medio inerte, entonces se emplea este preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,1 a 99,9 por ciento en volumen, preferiblemente en el rango de 1,0 a 99,0 por ciento en volumen, y particularmente preferido en el rango de 10 a 90 por ciento en volumen, referido en cada caso al volumen total de la mezcla (Mii) que va a reaccionar con fosgeno.

25 De acuerdo con ello, la presente invención describe también un método para la producción de un isocianato, que incluye

(i) Hidrogenación de una mezcla (Mi) que contiene una amina en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene cobre, para obtener una mezcla (Mii) que contiene la amina,

(ii) reacción de la mezcla (Mii) con fosgeno en presencia de por lo menos un medio inerte para obtener una mezcla (Miii) que contiene el isocianato.

30 La reacción según (ii) puede ser ejecutada de modo continuo o discontinuo.

Si la reacción según (ii) es ejecutada de modo discontinuo, es realizada comúnmente por un tiempo en el rango de 30 segundos a 10 horas, preferiblemente en el rango de 1 min a 5 horas, y particularmente preferido en el rango de 2 min a 2 horas.

35 Si la reacción según (ii) es ejecutada de modo continuo, la reacción con fosgeno ocurre preferiblemente con una GHSV en el rango de $3,6 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ a 10 h^{-1} , preferiblemente en el rango de $3,6 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ a 1 h^{-1} , más preferiblemente en el rango de $1,08 \cdot 10^7 \text{ h}^{-1}$ a 1.800 h^{-1} . Así mismo, preferiblemente la reacción con fosgeno ocurre con una GHSV (velocidad espacial horaria del gas) en el rango de $1,08 \cdot 10^7 \text{ h}^{-1}$ a 1 h^{-1} , preferiblemente en el rango de $3,6 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ a 10 h^{-1} , más preferiblemente en el rango de $3,6 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ a 1.800 h^{-1} .

40 El concepto "isocianato" empleado en el marco de la presente invención denomina, de modo correspondiente al concepto "amina" arriba ilustrado, por lo menos un poliisocianato y/o por lo menos un diisocianato. De acuerdo con ello, el concepto "isocianato" denomina por ejemplo un diisocianato, o un poliisocianato, o una mezcla de un diisocianato y un poliisocianato, o una mezcla de por lo menos dos diisocianatos, o una mezcla de por lo menos dos poliisocianatos, o mezcla de por lo menos dos diisocianatos y de por lo menos dos poliisocianatos, o una mezcla de por lo menos dos diisocianatos y de un poliisocianato, o una mezcla de por lo menos dos diisocianatos y por lo menos dos poliisocianatos.

45 Particularmente preferido es el isocianato elegido de entre un diisocianato de la serie del difenilmetano, de entre una mezcla de dos o varios diisocianatos de la serie del difenilmetano, de entre un poliisocianato de la serie del difenilmetano, de entre una mezcla de por lo menos dos poliisocianatos de la serie del difenilmetano, y de entre una mezcla de uno o varios difenildiisocianatos de la serie del difenilmetano con uno o varios poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

Muy particularmente preferido el isocianato es una mezcla por lo menos dos diisocianatos de la serie del difenilmetano y por lo menos dos poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

De acuerdo con ello, la presente invención describe también un método, como se describió arriba, donde la amina es una mezcla de dos o más diaminas de la serie del difenilmetano y dos o más poliaminas de la serie del difenilmetano y el isocianato es una mezcla de dos o más diisocianatos de la serie del difenilmetano y dos o más poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

Así mismo la presente invención se refiere a un isocianato, producible según el método donde el isocianato es una mezcla de dos o más diisocianatos de la serie del difenilmetano y dos o más poliisocianatos de la serie del difenilmetano.

10 Para la reacción según (ii) puede surgir el isocianato en la mezcla con otros componentes.

La mezcla obtenida según (ii) contiene en ello comúnmente otros componentes, como por ejemplo solventes y/o fosgeno y/o cloruro de hidrógeno y/o impurezas, como por ejemplo pequeñas cantidades de sustancias que aportan color o cloro o bien compuestos que contienen cloro. Como ejemplo de compuestos que contienen cloro son de mencionar por ejemplo cloruros de carbamilo.

15 La mezcla obtenida de isocianato puede ser procesada del modo y forma comunes conocidos por los expertos. Por ejemplo puede lavarse la mezcla con un solvente. Como solventes preferidos son de mencionar por ejemplo hidrocarburos, como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno o tolueno.

Además, los otros componentes o por lo menos una parte de los componentes pueden ser separados de manera adecuada del poliisocianato. Por ejemplo los otros componentes pueden separarse del poliisocianato por medio de por lo menos una destilación. El concepto "por lo menos una destilación" significa en esta relación que pueden realizarse una o varias destilaciones, las cuales pueden ser ejecutadas en cada caso a las mismas o diferentes temperaturas así como en los mismos o diferentes rangos de presión. Si en (ii) se emplea un solvente, entonces preferiblemente se separa mediante destilación por lo menos el solvente de la mezcla obtenida según (ii).

25 El isocianato obtenible según (ii), dado el caso purificado de manera adecuada, tiene preferiblemente un contenido total de cloro de máximo 9000 ppm, más preferiblemente de máximo 8000 ppm, más preferiblemente de máximo 7000 ppm, y en particular preferiblemente de máximo 6000 ppm.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un poliisocianato, que puede ser producido según un método, como se describió arriba, con un contenido total de cloro determinado según ASTM D4661-98, de máximo 9000 ppm, de modo particular preferiblemente de máximo 6000 ppm.

30 Además el isocianato obtenido según (ii), dado el caso purificado de un modo adecuado, tiene preferiblemente un contenido de cloro difícilmente hidrolizable (DHC - "cloro difícilmente hidrolizable") de máximo 9000 ppm, preferiblemente de máximo 5000, más preferiblemente de máximo 4000 ppm, determinado según ASTM D 4663-87.

Además, el isocianato obtenido según (ii), dado el caso purificado de un modo adecuado, tiene preferiblemente un contenido de cloro fácilmente hidrolizable (EHC - "cloro fácilmente hidrolizable") de máximo 1000 ppm, preferiblemente de máximo 500 ppm, más preferiblemente de máximo 300 ppm, determinado según ASTM D 4667-87.

Por consiguiente, la presente invención describe también un isocianato, que puede ser producido según el método, como se describió arriba, con un contenido total de cloro determinado según ASTM D4661-98, de máximo 6000 ppm, con un contenido de cloro difícilmente hidrolizable (DHC - "cloro difícilmente hidrolizable"), determinado según ASTM D 4663-87, de máximo 4000 ppm, y con un contenido de cloro fácilmente hidrolizable (EHC - "cloro fácilmente hidrolizable"), determinado según ASTM D 4667-87, de máximo 300 ppm.

Los poliisocianatos acordes con la invención tienen preferiblemente un número de color L*, medido según DINA 5033, de por lo menos 90, preferiblemente de por lo menos 92,5, particularmente preferido de por lo menos 95.

De acuerdo con ello la presente invención se refiere también a un poliisocianato, producible según un método, como se describió arriba, con un valor L* de por lo menos 95, determinado según DINA 5033.

Preferiblemente los poliisocianatos acordes con la invención tienen un número de color b*, medido según DINA 5033, de máximo 40, preferiblemente de máximo 30, muy particularmente preferido de máximo 25.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un poliisocianato, producible según un método, como se describió arriba, con un valor b^* de máximo 25, determinado según DINA 5033.

5 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un isocianato, producible según un método como se describió arriba, con un número de color, medido según DINA 5033, con un valor b^* de máximo 25 y un valor L^* de por lo menos 95.

10 De modo particularmente preferido en el marco de la presente invención se obtienen entonces simultáneamente valores preferidos para el contenido total de cloro, EHC, DHC, b^* y L^* , cuando para la hidrogenación en la etapa (i) se eligen temperaturas en el rango de 100 a 220 °C, más preferiblemente en el rango de 120 a 220 °C y en particular 120 a 200 °C. A modo de ejemplo se mencionan los siguientes rangos preferidos de temperatura: 100 a 220 °C o 120 a 220 °C o 140 a 220 °C o 160 a 220 °C o 180 a 220 °C o por ejemplo 100 a 200 °C o 120 a 200 °C o 140 a 200 °C o 160 a 200 °C o 180 a 200 °C.

15 Básicamente los poliisocianatos acordes con la invención o los poliisocianatos producidos o producibles de acuerdo con la invención reaccionan hasta dar todos los compuestos concebibles. De modo particularmente preferido se emplean los poliisocianatos acordes con la invención o los poliisocianatos producidos o producibles de acuerdo con la invención, como materiales de partida para la producción de poliuretanos.

De allí que la presente invención describe también en el empleo de los poliisocianatos acordes con la invención y/o los poliisocianatos producidos o producibles de acuerdo con la invención, para la producción de poliuretanos.

La invención debería ser ilustrada en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

20 I. Procedimiento general

I.1 Hidrogenación

En un reactor de tubos se incorporaron y se activaron 50 ml de un catalizador. El respectivo catalizador es indicado de manera explícita respecto su composición en los subsiguientes ejemplos y ejemplos de comparación.

25 Todos los catalizadores de cobre y níquel/cobre fueron tratados para la activación a en cada caso 180°C por 18 h con 1,5 NI/h (litros normales/h) de H₂ y 100 NI/h de N₂, a continuación por 3 horas con 10 NI/h de H₂ y 100 NI/h de N₂ y finalmente por 3 horas con 10 NI/h de H₂.

Todos los catalizadores de paladio, rutenio y rodio fueron tratados para la activación en cada caso a temperatura ambiente por 18 h con 2 NI/h de H₂ y 50 NI/h de N₂, a continuación por 3 horas con 10 NI/h de H₂ y 50 NI/h de N₂ y finalmente por 3 horas con 10 NI/h de H₂.

30 A continuación de la activación se condujeron de modo continuo 25 ml/h de MDA en modo de operación de decantación sobre el catalizador a 30 bar de presión y a diferentes temperaturas. Se dosificó hidrógeno con 2 NI/h. En el caso de emplearse MDA que contenía anilina y/o agua, se liberó de agua y anilina la descarga en un evaporador rotativo (1 mbar, 160°C, 2h) y a continuación según el procedimiento subsiguiente I.2 se realizó la fosgenación. En el caso de emplearse MDA sin sustancias de fácil ebullición, se realizó la fosgenación directamente según el procedimiento 1.2.

35

I.2 Fosgenación

En un recipiente receptor se condensaron 140 g de fosgeno gaseoso en 1300 ml de MCB y a continuación se calentaron a 35 a 50 °C.

40 Desde un tanque de suministro se introdujeron bajo argón en el recipiente receptor 70,0 g de MDA en 1300 ml de MCB. Después de la adición de la amina se elevó la temperatura a 105 a 125 °C. Después de que se hubo disuelto toda la materia sólida, se separó el fosgeno por destilación a presión normal. A continuación se separó por destilación el MCB a una presión de 100 mbar y a 60 °C.

45 Después de ventear con argón se liberó el isocianato crudo del MCB residual a una temperatura de baño de aceite de 100 °C y 10 mbar de presión y después se calentó a 10 mbar por 45 min a 100 °C. Después se calentó a 10 mbar por 1 h a 180 °C.

De las muestras así obtenidas se midió el número de color según DINA 5033 con un aparato de medición Dr. Lange LICO 200 y se determinó el contenido de cloro, donde se determinó el contenido total de cloro (TC) según ASTM D4661-98, el contenido de cloro difícilmente hidrolizable (DHC - "cloro difícilmente hidrolizable") según ASTM D 4663-87, y el contenido de cloro fácilmente hidrolizable (EHC - "cloro fácilmente hidrolizable") según ASTM D 4667-87.

Ejemplo de comparación 1:

A MDA no tratada (MDA-1; 0,17 % en peso de 2,2'-MDA; 4,25 % en peso de 2,4'-MDA; 41,13 % en peso de 4,4'-MDA; 19,25 % en peso de MDA de 3 núcleos; 18,78 % en peso de oligómeros superiores; 13,9 % en peso de anilina; 2,2 % en peso de agua; 0,12 % en peso de N-formil-MDA; 449 ppm de 3,4-Dihidroquinazolina) se realizó la fosgenación según el procedimiento estándar I.2. Se obtuvo MDI con números de color L*=74,0 y b*=42,8 y los siguientes contenidos de cloro: TC 2000 ppm, DHC 800 ppm, EHC 150 ppm.

Ejemplo de comparación 2:

MDA cruda no tratada (MDA-2; 0,22 % en peso de 2,2'-MDA; 5,26 % en peso de 2,4'-MDA; 50,44 % en peso de 4,4'-MDA; 23,68 % en peso de MDA de 3 núcleos; 23,31 % en peso de oligómeros superiores; 0,16 % en peso de N-formil-MDA; 421 ppm de 3,4-Dihidroquinazolina) fue tratada como en el ejemplo de comparación 1. Resultaron números de color de L*=74,2 y b*=58,1. Se obtuvieron los siguientes contenidos de cloro: TC 1700 ppm, DHC 800 ppm, EHC 220 ppm.

Ejemplo de comparación 3:

Se trató MDA cruda no tratada (MDA-3; 0,50 % en peso de 2,2'-MDA; 9,13 % en peso de 2,4'-MDA; 58,23 % en peso de 4,4'-MDA; 21,00 % en peso de MDA de 3 núcleos; 10,20 % en peso de oligómeros superiores; 0,12 % en peso de N-formil-MDA; 512 ppm de 3,4-dihidroquinazolina) como en el ejemplo de comparación 1. Resultaron números de color de L*=71,0 y b*=60,2. Se obtuvo el siguiente contenido de cloro: TC 1800 ppm, DHC 900 ppm, EHC 190 ppm.

Por consiguiente la reacción de la amina en la etapa (ii) sin tratamiento previo resultó concretamente en valores aceptables de cloro, pero en malos colores.

Ejemplo de comparación 4:

La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó 0,25 % en peso de paladio sobre óxido de aluminio. Como MDA se empleó MDA-1. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la siguiente tabla:

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	TC [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
140	89,9	53,2	8100	1800	270
160	92,4	41,8	12100	4600	510
180	92,8	53,9	16400	7500	960
200	89,2	80,0	22300	14300	1800
220	87,2	93,1	22400	14500	1900

Ejemplo de comparación 5:

La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó 0,15% de Pd sobre óxido de aluminio. Como MDA se empleó MDA-1. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la siguiente tabla:

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	92,1	69,4	6800	1200	250
120	92,5	54,8	8400	3800	310
140	92,8	44,4	9000	4100	320
160	92,2	48,6	12000	6900	840
180	92,2	68,0	16500	9000	1220

Ejemplo de comparación 6:

- 5 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y 1.2, donde como catalizador en I.1 se empleó 5% de rutenio sobre dióxido de titanio. Como MDA se empleó MDA-1. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la siguiente tabla:

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
95	84,3	48,2	4500	900	200
110	89,8	47,0	6400	1100	250
125	84,8	47,8	7100	1200	270

Además se detectó hasta 3% de productos hidrogenados en el núcleo.

Ejemplo de comparación 7:

- 10 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó 1% de rodio sobre carbón. Como MDA se empleó MDA-2. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla.

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	77,2	53,6	1700	880	220
120	79,1	70,8	2000	940	230
140	80,9	46,9	2100	1380	200
160	85,4	46,1	2100	1560	250
180	86,2	40,9	2200	1880	240
200	86,2	45,3	4400	2870	350
220	89,2	67,9	7300	6460	420

- 15 El empleo de catalizadores de hidrogenación descritos en la literatura (Pd, Ru, Rh, VB4-7) resulta con ello en valores L* aproximadamente mejorados comparados con mezcla no tratada, los valores b* permanecen sin embargo malos y parcialmente los valores de cloro se elevan drásticamente.

Ejemplo 1:

La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 60% de CuO, 10% de Mn₂O₃ y 30% de óxido de aluminio. Como MDA se empleó

MDA-1. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la siguiente tabla:

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	78,2	45,9	2000	1490	240
120	85,0	39,9	1900	1430	250
140	88,0	32,4	2100	1480	180
160	91,9	25,4	1900	1740	190
180	94,3	25,1	2800	2430	190
200	95,7	16,6	4100	3370	180
220	94,9	24,9	7000	5440	230

Ejemplo 2:

- 5 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y 1.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 57% de CuO, 15% de Cu, 24% de óxido de aluminio, 4% de La₂O₃. Como MDA se empleó MDA-1. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la siguiente tabla:

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
160	90,4	33,9	3400	1110	180
180	96,9	22,8	3500	2400	190
200	97,1	18,8	4100	4110	180
220	95,7	22,9	7200	6230	200

10 **Ejemplo 3:**

La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y 1.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 57% de CuO, 15% de Cu, 24% de óxido de aluminio, 4% de La₂O₃. Como MDA se empleó MDA-3. En ello a una temperatura de hidrogenación de 160°C después de la fosgenación se obtuvieron números de color de L* = 98,2 y b* = 11,3. Resultaron valores de cloro de TC = 1900 ppm, DHC = 1250 ppm y EHC = 140 ppm.

Ejemplo 4:

La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y 1.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 25% de CuO, 68% de CuCrO₄, 7% de BaO. Como MDA se empleó MDA-1. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla.

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	79,5	49,5	2000	1080	210
120	88,7	36,8	2100	1020	210
140	89,1	34,9	2200	1040	200
Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
160	92,7	26,3	2500	1060	190

ES 2 400 332 T3

(continuación)

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
180	96,0	17,4	2600	1280	140
200	97,5	15,6	3100	1450	170
220	96,8	24,7	6400	4580	330

Ejemplo 5:

- 5 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 40% de CuO y 40 % de ZnO y 20% de óxido de aluminio. Como MDA se empleó MDA-1. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la siguiente tabla.

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	85,2	38,7	2500	1170	260
120	94,8	19,9	2400	1150	200
140	97,5	15,4	2700	1300	240
160	97,0	16,2	3700	1570	200
180	97,2	25,3	4400	2510	240
200	98,0	18,8	5700	4010	280
220	98,2	17,0	11000	9000	300

Ejemplo 6:

- 10 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 25% de CuO sobre SiO₂. Como MDA se empleó MDA-2. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla.

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
80	80,2	51,8	1800	1220	230
100	81,0	51,4	1700	1380	220
120	82,0	49,1	1900	1250	210
140	88,6	36,0	2400	1430	240
160	94,1	23,4	2600	1600	240
180	96,7	16,8	3100	1820	220
200	97,1	20,5	4000	2190	250

Ejemplo 7:

- 15 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 45% de CuO , 20% de MgO, 35 % de SiO₂. Como MDA se empleó MDA-2. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla

ES 2 400 332 T3

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	81,1	48,6	1900	910	230
120	89,1	33,6	1900	1030	230
140	90,8	25,2	1800	1290	180
160	91,0	28,3	2000	1370	170
180	97,3	16,2	2000	1410	140
200	96,8	20,6	3600	2670	160

Ejemplo 8:

5 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y 1.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 61% de CuO sobre 39 % de Al₂O₃. Como MDA se empleó MDA-2. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	78,3	44,8	2800	960	260
120	83,0	37,6	1800	1050	230
140	89,1	29,5	1600	1160	250
160	95,0	19,0	1900	1440	180
180	96,9	17,2	2300	2180	170
200	98,0	15,5	3900	4330	200
220	96,9	49,6	5200	8570	310

Ejemplo 9:

10 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 25% de CuO, 73% de CuCr₂O₄, 2% de C. Como MDA se empleó MDA-2. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla.

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
120	83,9	42,7	2800	900	240
140	86,2	41,4	1500	960	180
160	89,0	25,3	1700	1070	170
180	93,6	25,7	2000	1430	180
200	90,8	44,2	3500	2270	150
220	94,6	41,1	5700	5870	250

Ejemplo 10:

15 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y 1.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 19% de CuO, 55% de CuCr₂O₄, 12% de BaCrO₄, 12% de Na₂SiO₃, 2% de C. Como MDA se empleó MDA-2. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla.

ES 2 400 332 T3

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	72,5	49,3	1400	870	230
120	75,3	44,4	1400	850	170
140	82,2	33,9	1500	950	200
160	83,8	29,1	1600	1030	200
180	92,4	19,8	1700	1230	150
200	96,7	17,8	2800	1790	140
220	96,6	24,9	3700	2900	130

Ejemplo 11:

5 La producción ocurrió según el procedimiento general I.1 y I.2, donde como catalizador en I.1 se empleó un catalizador con la composición 33% de CuO, 40% de Cr₂O₃, 16% de CuCr₂O₄, 5% de MnO₂, 4% de Na₂SiO₃, 2 % de C. Como MDA se empleó MDA-2. Los números de color y valores de cloro obtenidos a las respectivas temperaturas son indicados en la tabla.

Temperatura de hidrogenación [°C]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
100	75,5	44,4	3400	930	290
120	77,0	44,2	1400	870	210
140	86,6	34,6	1600	1040	220
160	81,1	28,2	2000	1130	140
180	96,5	19,2	2800	1910	180
200	96,4	21,4	3300	2840	220
220	96,4	23,0	5600	4600	220

Ejemplo 12:

10 En un reactor se colocaron 40 ml de un catalizador con la composición 57% de CuO, 15% de Cu, 24% de óxido de aluminio, 4% de La₂O₃ y se activó como se describe bajo el procedimiento general I.1. A continuación se condujo MDA-1 sobre el catalizador con 25 ml/h en modo de operación de escurrimiento a 150°C y 30 bar de presión. Adicionalmente se añadió hidrógeno con 10 NI/h. El tiempo de corrida fue de 4200 horas, donde se tomaron muestras en intervalos regulares. Estas fueron liberadas de agua y anilina en el evaporador rotativo (1 mbar, 160°C, 2 h) y se realizó la fosgenación según el procedimiento general de trabajo I.2. Los números de color y valores de cloro de las muestras fosgenadas son registrados en la siguiente tabla:

Tiempo de corrida [h]	L*	b*	Cloro total [ppm]	DHC [ppm]	EHC [ppm]
240	94,8	20,7	1960	1320	170
1080	94,0	23,2	2100	1120	200
2360	95,3	21,0	2040	1240	170
3540	93,3	25,2	2100	1030	180
4200	93,5	24,8	2050	1010	200

El empleo de catalizadores de cobre acordes con la invención resulta, como muestran los ejemplos, en particular a las temperaturas de hidrogenación preferidas arriba mencionadas en los números de color preferidos, que están

ES 2 400 332 T3

principalmente en valores de $L^* > 90$ y $b^* < 40$, donde simultáneamente también los valores de cloro están en los rangos deseados y los contenidos totales de cloro TC están principalmente en < 6000 ppm y el DHC principalmente en < 5000 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un isocianato, que incluye
 - (i) Hidrogenación de una mezcla (Mi) que contiene una amina en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene cobre, para obtener una mezcla (Mii) que contiene la amina;
 - 5 (ii) reacción de la mezcla (Mii) con fosgeno para obtener una mezcla (Miii) que contiene el isocianato.
2. Método según la reivindicación 1, donde el catalizador de hidrogenación contiene cobre en una cantidad en el rango de 0,1 a 100 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 60 % en peso, referido al peso total del catalizador y calculado como metal.
- 10 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, donde el catalizador de hidrogenación contiene un material de soporte elegido de entre el grupo consistente en dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de manganeso, óxido de circonio, óxido de lantano y una mezcla de dos o más de estos materiales.
4. Método según la reivindicación 3, donde el catalizador de hidrogenación contiene el material de soporte en una cantidad en el rango de 40 a 90 % en peso, referida al peso total del catalizador de hidrogenación.
- 15 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el catalizador de hidrogenación, adicionalmente a cobre y dado el caso material de soporte, contiene por lo menos un elemento elegido de entre el grupo consistente en lantano, magnesio, manganeso, bario, carbono, cromo, plata, zinc, sodio, oro y una mezcla de dos o más de estos elementos.
- 20 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la amina es una mezcla de por lo menos dos diaminas de la serie del difenilmetano y por lo menos dos poliaminas de la serie del difenilmetano y el isocianato es una mezcla de por lo menos dos diisocianatos de la serie del difenilmetano y por lo menos dos poliisocianatos de la serie del difenilmetano.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la amina es producida mediante reacción de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido.
- 25 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la mezcla (Mi) contiene adicionalmente anilina o adicionalmente agua o adicionalmente anilina y agua.
9. Método según la reivindicación 8, donde la mezcla (Mi) contiene anilina en una cantidad en el rango de hasta 75 % en peso, preferiblemente de hasta 50 % en peso y particularmente preferido de hasta 40 % en peso.
- 30 10. Método según las reivindicaciones 8 o 9, donde la mezcla (Mi) contiene agua en una cantidad en el rango de hasta 50 % en peso, preferiblemente en el rango de hasta 25 % en peso, particularmente preferido en el rango de hasta 10 % en peso, referida al peso total de la mezcla (Mi).
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10 donde la hidrogenación según (i) ocurre a una temperatura en el rango de 20 a 300 °C, preferiblemente 70 a 200 °C, más preferiblemente de 100 a 220 °C, en particular preferiblemente de 120 a 200 °C y a una presión en el rango de 1 a 300 bar, preferiblemente 10 a 100 bar y particularmente preferido 20 a 50 bar.
- 35 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, donde la reacción según (ii) ocurre a una temperatura en el rango de 100 a 350 °C y a una presión en el rango de 0,5 a 150 bar.
13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, donde la mezcla (Mi) contiene adicionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en diaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano, poliaminas N-formiladas de la serie del difenilmetano, y 3,4-dihidroquinazolininas.
- 40 14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, donde la reacción según (ii) es realizada en presencia de un solvente, preferiblemente en presencia de un solvente elegido de entre el grupo consistente en clorobenzenos e hidrocarburos