

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 354**

51 Int. Cl.:

C07C 263/06 (2006.01)

C07C 263/04 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2005 E 05101913 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1593669**

54 Título: **Procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de diisocianatos cicloalifáticos**

30 Prioridad:

07.05.2004 DE 102004022626

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

01.10.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KOHLSTRUK, STEPHAN;
KRECZINSKI, MANFRED y
MICHALCZAK, HANS-WERNER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 424 354 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de diisocianatos cicloalifáticos

5 El invento se refiere a un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua y exenta de fosgeno de diisocianatos cicloalifáticos.

10 El acceso sintético a los isocianatos se puede efectuar a través de una serie de rutas diferentes. La variante más antigua, y que también predomina todavía hoy en día, para la preparación a gran escala técnica de isocianatos, es la denominada ruta del fosgeno. El fundamento de este procedimiento es la reacción de unas aminas con fosgeno. La desventaja del procedimiento del fosgeno es el empleo de este fosgeno, que a causa de su toxicidad y corrosividad plantea unos requisitos especialmente altos a su manipulación a la escala industrial.

15 Existen varios procedimientos, para evitar la utilización de fosgeno para la preparación de isocianatos en unos órdenes de magnitud técnicos. El concepto de "un procedimiento exento de fosgeno" se usa frecuentemente en conexión con la transformación de unas aminas en unos isocianatos mediante empleo de unos agentes de carbonilación alternativos, p.ej. urea o un carbonato de dialquilo (véanse los documentos de patentes europeas EP 18 586, EP 355 443, el documento de patente de los EE.UU. 4 268 683, y el documento EP 990 644).

20 El fundamento de la denominada ruta de la urea es la transformación de diaminas en diisocianatos, mediada por urea, a través de un proceso de dos etapas. En la primera etapa una diamina se hace reaccionar con un alcohol en presencia de urea o de unos compuestos equivalentes a urea (p.ej. unos carbonatos de alquilo o unos carbamatos de alquilo) para dar un diuretano, que usualmente pasa por una etapa de purificación intermedia, y luego en la segunda etapa se desdobra térmicamente en un diisocianato y un alcohol (véanse los documentos EP 355 443, 25 US 4.713.476 y US 5.386.053). Alternativamente, antes de la formación propiamente dicha del uretano puede estar conectada previamente la preparación por separado de una diurea mediante una reacción deliberada de la diamina con urea (véase el documento EP 568 782). También es concebible una secuencia de dos etapas a base de una reacción parcial de la urea con un alcohol en la primera etapa y una subsiguiente adición dosificada y una uretanización de la diamina en la segunda etapa (véase el documento EP 657 420).

30 El desdoblamiento térmico de uretanos para dar los correspondientes isocianatos y alcoholes es conocido desde hace mucho tiempo y se puede llevar a cabo tanto en la fase gaseosa a altas temperaturas como también en la fase líquida a unas temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, en el caso de ambos modos de proceder, resulta problemático el hecho de que mediante la carga térmica tienen lugar fundamentalmente también unas reacciones secundarias indeseadas, que por una parte disminuyen el rendimiento y por otra parte conducen a la formación de unos productos secundarios resinificantes, las cuales perturban considerablemente el transcurso de un proceso técnico mediante recubrimientos y obstrucciones en reactores y disposiciones de tratamiento.

35 Por lo tanto no han faltado propuestas para conseguir unos mejoramientos en el rendimiento mediante ciertas medidas químicas y técnicas de procedimiento, y para restringir la formación indeseada de productos secundarios. Así, en una serie de documentos se describe el empleo de unos catalizadores, que aceleran la reacción de desdoblamiento de los uretanos (véanse los documentos de patente alemana DE 10 22 222, US 3.919.279 y DE 26 35 490). Realmente, en presencia de unos catalizadores adecuados - en este caso se trata de un gran número de compuestos de carácter básico, de carácter ácido así como organometálicos - se consigue 45 absolutamente aumentar el rendimiento de isocianatos en comparación con la variante no catalizada. Sin embargo, la formación de productos secundarios indeseados tampoco se puede evitar mediante la presencia de un catalizador. Lo mismo es válido para la utilización adicional de unos disolventes inertes, tales como los que se recomiendan asimismo en los documentos US 3.919.279 y DE 26 35 490, con el fin de garantizar una distribución uniforme del calor aportado y del catalizador en el medio de reacción. Fundamentalmente, la utilización de unos disolventes que hierven bajo reflujo tiene sin embargo como consecuencia una reducción del rendimiento de espacio-tiempo de isocianatos y, además de esto, ella va acompañada por la desventaja de un alto gasto adicional de energía.

50 Los ejemplos expuestos en el documento EP 54 817 para el desdoblamiento catalizado térmicamente de monouretanos describen la retirada parcial de la mezcla de reacción para la separación de los productos secundarios resinificantes que resultan en el curso del desdoblamiento de uretanos. Este modo de proceder sirve para la evitación de recubrimientos y obstrucciones en los reactores y en las disposiciones de tratamiento. No hay ninguna mención, que apunte a un uso que aumente el rendimiento del material parcialmente retirada. El documento EP 61 013 describe un similar enfoque de solución, llevándose a cabo la termólisis en este caso en presencia de 60 unos disolventes, cuya misión consiste al parecer en una mejor acogida de los productos secundarios difícilmente volátiles. Tampoco se aprovecha en este caso la retirada parcial en el sentido de una optimización del rendimiento.

A partir del documento EP 355 443 es conocido, por fin, que se puede conseguir un aumento del rendimiento, cuando los productos secundarios de más alto peso molecular, aprovechables y no aprovechables, que resultan durante el desdoblamiento de diuretanos en el reactor de desdoblamiento, son retirados desde el reactor del modo más continuo que sea posible para garantizar una reacción selectiva y exenta de perturbaciones, y a continuación

son convertidos químicamente en gran parte en presencia de un alcohol, y luego son devueltos a la preparación de los diuretanos. El modo de proceder descrito está vinculado con un alto gasto de energía, puesto que la separación de los productos secundarios no aprovechables desde el material descargado de la preparación de los diuretanos se efectúa por destilación, debiéndose de evaporar todo el diuretano. A diferencia del documento EP 355 443, el material descargado de la uretanización es subdividido, en el caso del procedimiento del documento EP 566 925, en dos corrientes parciales, de las cuales solamente una es liberada por destilación de sus productos secundarios no aprovechables, que hierven a altas temperaturas, antes de que las corrientes de diuretanos reunidas sean aportadas a la reacción de desbloqueo en el reactor de desdoblamiento. Además, en el caso del documento EP 566 925 el material retirado continuamente desde el reactor de desdoblamiento se devuelve directamente, es decir sin ninguna etapa de reuretanización, a la síntesis de diuretanos.

La preparación de los diuretanos en una reacción en un solo recipiente a partir de urea, una diamina y un alcohol mediando una separación simultánea de amoníaco constituye una práctica usual y se describe en una serie de documentos de patentes (véanse los documentos EP 18 568, EP 355 443 y EP 566 925). Es desventajoso el hecho de que mediante la reacción simultánea de urea, un alcohol y una diamina se forman obligatoriamente y en grandes cantidades unos productos secundarios, que perjudican a la selectividad de la reacción y que tienen que ser separados antes del desbloqueo térmico de los diuretanos. El documento EP 568 782 reivindica por lo tanto un procedimiento continuo para la preparación de unos diisocianatos (ciclo)alifáticos, que abarca en lo esencial tres etapas principales, describiendo la primera etapa la formación de unas bis-ureas, la segunda la formación de unos diuretanos a partir de las bis-ureas y la tercera el desdoblamiento de los diuretanos en una fase líquida para dar los deseados diisocianatos - es decir, que la preparación del diuretano se efectúa en dos etapas separadas. De acuerdo con la enseñanza del documento EP 568 782, el material descargado de la secuencia de reacciones a base de la formación de una bis-urea y la subsiguiente síntesis de un diuretano, es liberado primeramente por destilación de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias, tales como unos alcoholes, unos carbamatos y unos carbonatos, y los compuestos que hierven a altas temperaturas, presentes en el diuretano, son separados después de esto mediante una evaporación de recorrido corto. El diuretano es desbloqueado térmicamente y una parte del material en el sumidero de desdoblamiento se retira continuamente, se reuretaniza con un alcohol y se devuelve otra vez a la etapa de síntesis de los diuretanos.

Sorprendentemente, se encontró que en el caso del empleo de unas diaminas cicloalifáticas es ventajoso preparar los diuretanos cicloalifáticos mediante una conversión química de dos etapas, y que por consiguiente transcurre a través de una bis-urea, de unas diaminas cicloalifáticas, con un alcohol y urea, liberarlos de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias, desdoblar térmicamente los diuretanos cicloalifáticos purificados de esta manera mediando liberación del diisocianato cicloalifático deseado, retirar continuamente una parte del material del sumidero de desdoblamiento desde el equipo de desdoblamiento, y separar desde ésta a los componentes que hierven a altas temperaturas, y reuretanizar con un alcohol el material retirado purificado de esta manera y reciclarlo al proceso. Se ha puesto de manifiesto, que de esta manera, por una parte, se realiza una concentración estacionaria relativamente baja de componentes que hierven a altas temperaturas a través de la secuencia global de síntesis de diuretanos, purificación de diuretanos y desdoblamiento de diuretanos, de tal manera que pueden ser evitadas ampliamente unas deposiciones, que son favorecidas en particular por los componentes que hierven a altas temperaturas que son por naturaleza altamente viscosos, y también se garantizan a largo plazo una buena disponibilidad de la instalación y un buen rendimiento del procedimiento. Por otra parte, la separación de los compuestos que hierven a altas temperaturas, conectada detrás de la reacción de desdoblamiento térmico, tiene la ventaja de que, en comparación con el modo usual de proceder, en cuyo caso el compuesto que hierve a altas temperaturas es separado antes del desdoblamiento de los diuretanos, se disminuye significativamente la cantidad de diuretanos que debe de ser transferida a la fase de vapor, con lo cual se pueden ahorrar costes de inversión y energía.

Es objeto del invento un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de diisocianatos cicloalifáticos, mediante una reacción de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y unos alcoholes para dar unos diuretanos cicloalifáticos, y mediante un subsiguiente desdoblamiento térmico de los diuretanos para dar unos diisocianatos cicloalifáticos, que está caracterizado por que la formación de los diuretanos se realiza en dos etapas, el diuretano liberado de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias, se desdobla térmicamente mediando liberación del diisocianato deseado, una parte del material del sumidero de desdoblamiento del equipo de desdoblamiento se retira continuamente, y desde ésta se separan los componentes que hierven a altas temperaturas, y el material retirado purificado de esta manera se reuretaniza con un alcohol y se recicla al proceso.

También es un objeto del invento un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)

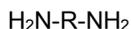
OCN-R-NCO

representando **R** un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que ambos grupos isocianato han de estar unidos directamente a un hidrocarburo cíclico y que entre ellos han de estar situados por lo menos 3 átomos de carbono, mediante reacción

ES 2 424 354 T3

de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y unos alcoholes para dar unos diuretanos, y el desdoblamiento térmico de éstos, en donde

- 5 a) se hacen reaccionar unas diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II)



10 representando **R** un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida 5 hasta 15 átomos de carbono, estando unidos ambos átomos de nitrógeno directamente a por lo menos un hidrocarburo cíclico y estando situados entre ellos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y en presencia de unos alcoholes de la fórmula

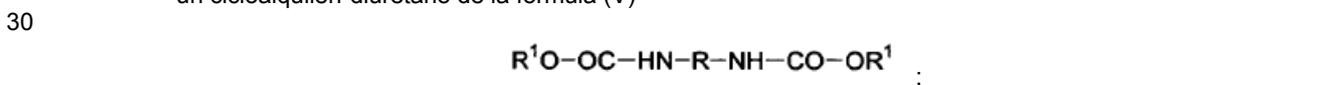


15 representando **R**¹ un radical, tal como el que queda después de haber eliminado el grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o presencia de unos catalizadores para dar unas cicloalquilen-bis-ureas de la fórmula (IV)



20 representando **R** un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que ambos átomos de nitrógeno, que flanquean al radical **R**, han de estar unidos directamente a un hidrocarburo cíclico y que entre ellos han de estar situados por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa continuamente de manera simultánea;

- 25 b) la cicloalquilen-bis-urea en bruto resultante se transforma en un segundo reactor con el alcohol de la fórmula (III) empleado en a) como disolvente, mediando una expulsión continua del amoníaco liberado, en un cicloalquilen-diuretano de la fórmula (V)



- 35 c) desde la mezcla de reacción obtenida se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbámico, y el alcohol se devuelve a la etapa de reacción a);

- d) se prescinde total o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que están contenidos eventualmente en la mezcla de reacción obtenida;

- 40 e) la mezcla de reacción, que contiene los diuretanos purificados en las etapas c) y d), se desdobla térmicamente en presencia de un catalizador, de una manera continua y exenta de disolventes, a unas temperaturas de 180 a 280 °C, de manera preferida de 200 a 260 °C, y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, de manera preferida de 0,2 a 100 mbar, de tal manera que se retire constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso referida al material alimentado, de manera preferida de 15 a 45 % en peso referida al material alimentado;

- 45 f) los productos de desdoblamiento se separan mediante rectificación en un diisocianato en bruto y un alcohol;

- g) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica mediante destilación y la fracción de productos puros se aísla,

- 50 h) el material retirado en el sumidero procedente de e) se separa en una corriente de materiales valiosos y una corriente de residuos, y la corriente de residuos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha;

- 55 i) la corriente de materiales valiosos procedente de h) se hace reaccionar con el alcohol procedente de f) en presencia o ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 a 150 min, de manera preferida de 3 a 60 min, a unas temperaturas de 20 a 200 °C, de manera preferida de 50 a 170 °C, y bajo una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar entre los grupos NCO y los grupos OH es de hasta 1 : 100, de manera preferida de 1 : 20 y de manera especialmente preferida de 1 : 10;

- 60 j) una parte de la fracción de sumidero de la destilación de purificación g) se retira continuamente y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización i);

- k) opcionalmente, la fracción de la cabeza, resultante en el caso de la destilación de purificación del

diisocianato cicloalifático en bruto, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización i);

l) la corriente del material reuretanizado procedente de i) se devuelve a las etapas b) y/o c).

5 De acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se pueden preparar diisocianatos cicloalifáticos en un funcionamiento continuo sin problemas, con un rendimiento muy bueno. En el caso del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento es ventajoso en particular el hecho de que también en el caso del empleo de diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II) como material de partida para la síntesis continua de diisocianatos se pueden evitar ampliamente unas deposiciones, que son favorecidas en particular por los componentes que hierven a altas
10 temperaturas y que son por naturaleza altamente viscosos, y que también se garantiza a largo plazo un buen rendimiento del procedimiento. Además, una ventaja del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento reside en que él permite disminuir hasta un mínimo la cantidad del diuretano que debe de ser transferido a la fase de vapor, y de esta manera se restringe el necesario gasto de energía.

15 a) Para la preparación de las cicloalquilen-bis-ureas de la fórmula (IV) en la etapa de reacción a), las diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II) se hacen reaccionar con urea en presencia de un alcohol de la fórmula (III), eventualmente también en la de unas mezclas de alcoholes de este tipo, en un reactor a 100 hasta 145 °C y bajo una presión de 0,7 a 1,8 bares, siendo expulsado continuamente el amoníaco resultante. La conversión química se efectúa de manera preferida en un reactor de destilación, siendo añadidos los
20 eductos (productos de partida) en una relación molar de diamina : urea : alcohol de 1 : 2,0 hasta 2,4 : 3 hasta 10 de una manera continua sobre el plato más superior, y siendo expulsado el amoníaco liberado mediante unos vapores de alcohol, que son introducidos en el sumidero del reactor de destilación. El requerido período de tiempo de permanencia es de 4 a 10 horas, de manera preferida de 5 a 9 horas. La cantidad de alcohol introducida en el sumidero para la expulsión del amoníaco es de 0,05 a 3 kg/kg, de
25 manera preferida de 0,1 a 1 kg/kg de bis-urea, realizándose que la cantidad de alcohol introducida de esta manera es retirada por la cabeza en común con el amoníaco formado, es liberada del amoníaco restante después de una condensación parcial en una columna de recuperación de alcoholes y es devuelta al sumidero.

30 b) La cicloalquilen-bis-urea en bruto disuelta en un alcohol, que resulta en el sumidero del reactor de destilación, se conduce continuamente a un segundo reactor, en el que se efectúa la conversión química para dar el diuretano a una temperatura elevada y una presión elevada, liberándose de nuevo amoníaco, que tiene que ser eliminado desde la mezcla de reacción por motivos de equilibrio químico. La conversión química ulterior de la cicloalquilen-bis-urea en bruto procedente de a) se efectúa de manera preferida en un
35 reactor de destilación a presión y con una relación molar de bis-urea a alcohol de 1 : 5 hasta 12. En este caso, la corriente de materiales procedente de a) se conduce preferiblemente de manera continua al plato superior del reactor de destilación a presión. La conversión química tiene lugar en ausencia o presencia de unos catalizadores, a unas temperaturas de reacción de 140 a 270 °C, de manera preferida de 160 a 250 °C, y bajo una presión que es de 5 a 20 bares, de manera preferida de 7 a 15 bares, en el transcurso de 2 a
40 20 horas, de manera preferida de 8 a 15 horas. La expulsión continua del amoníaco liberado es apoyada por unos vapores de alcohol, que son introducidos en el sumidero del reactor de destilación a presión y que son producidos convenientemente en un evaporador dispuesto junto al sumidero de la columna.

Para el aumento de la velocidad de reacción, los diuretanos se pueden preparar en presencia de unos catalizadores.
45 Como catalizadores se adecuan unos compuestos inorgánicos u orgánicos, que contienen uno o varios cationes, de manera preferida un catión de metales de los grupos IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIB, VIIB y VIIIB del sistema periódico de los elementos químicos, definido de acuerdo con la obra Handbook of Chemistry and Physics (Manual de química y física), 14^a edición, publicado por Chemical Rubber Publishing Co. 2310 Superior Ave. N.E. Cleveland, Ohio, EE.UU., por ejemplo unos halogenuros tales como cloruros y bromuros, sulfatos, fosfatos, nitratos,
50 boratos, alcoholatos, fenolatos, sulfonatos, óxidos, óxido-hidratos, hidróxidos, carboxilatos, quelatos, carbonatos y tio- o ditiocarbamatos. A modo de ejemplo, se han de mencionar los cationes de los siguientes metales: litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, aluminio, galio, estaño, plomo, bismuto, antimonio, cobre, plata, oro, zinc, mercurio, cerio, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto y níquel. Como catalizadores típicos se han de citar a modo de ejemplo los siguientes compuestos: etanolato de litio, butanolato de litio, metanolato de sodio, terc.-
55 butanolato de potasio, etanolato de magnesio, metanolato de calcio, cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV), acetato de plomo, tricloruro de aluminio, tricloruro de bismuto, acetato de cobre (II), cloruro de cobre (II), cloruro de de zinc, octoato de zinc, tetrabutanolato de titanio, tricloruro de vanadio, acetoniol-acetato de vanadio, acetato de manganeso (II), acetato de hierro (II), acetato de hierro (III), oxalato de hierro, cloruro de cobalto, naftenato de cobalto, cloruro de níquel, naftenato de níquel, así como sus mezclas. Los catalizadores pueden pasar a emplearse
60 eventualmente también en forma de sus hidratos o amoniacos.

Los compuestos de partida para el procedimiento conforme al invento son unas diaminas de la fórmula (II) ya mencionada más arriba, unos alcoholes de la fórmula (III) ya mencionada más arriba así como urea. Unas adecuadas diaminas de la fórmula (II) son, por ejemplo, 1,4-diamino-ciclohexano, 4,4'-metilen-diciclohexil-diamina, 2,4-metilen-diciclohexil-diamina, 2,2'-metilen-diciclohexil-diamina y unas diaminas cicloalifáticas isoméricas así como una metilen-difenil-diamina perhidrogenada. La metilen-difenil-diamina (MDA) resulta de un modo condicionado por
65

la preparación como una mezcla de isómeros a base de 4,4'-, 2,4- y 2,2'-MDA (véase p.ej. el documento DE 101 27 273). La metilen-difenil-diamina perhidrogenada se obtiene mediante una hidrogenación total de MDA y es, conforme a ello, una mezcla a base de metilen-diciclohexil-diaminas (H_{12} -MDA) isoméricas, a saber 4,4'-, 2,4- y 2,2'- H_{12} MDA y eventualmente de unas pequeñas cantidades de una MDA (parcialmente) aromática, que no ha sido convertida químicamente de manera total. De manera preferida, como diaminas de la fórmula (II) se emplean 4,4'-metilendiciclohexil-diamina, 2,4-metilen-diciclohexil-diamina y 2,2'-metilen-diciclohexil-diamina así como también unas mezclas arbitrarias de por lo menos dos de estos isómeros. Por supuesto que también pueden pasar a emplearse unas diaminas, que se desvían de la fórmula (II). A modo de ejemplo se han de mencionar 1,3- y 1,4-diaminometilciclohexano, hexano-diamina-1,6, 2,2,4- o respectivamente 2,4,4-trimetil-hexanamina,1-6 y 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-amina. El empleo de unas aminas que se desvían de la fórmula (II), no es sin embargo preferido.

Como alcoholes de la fórmula (III) se adecuan unos alcoholes alifáticos o cicloalifáticos arbitrarios, que tienen un punto de ebullición situado por debajo de 190 °C bajo la presión normal. A modo de ejemplo, se han de citar unos alcoholes de C1-C6 tales como p.ej. metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-hexanol o ciclohexanol. De manera preferida se utiliza 1-butanol como alcohol.

En el transcurso de la conversión química de la mezcla de reacción se libera amoníaco, cuya eliminación desde el equilibrio de reacción se ha acreditado como ventajosa. Al realizar la descarga del amoníaco desde el reactor se ha de prestar atención a que las temperaturas de las paredes del reactor y del tubo de descarga estén situadas por encima de 60 °C, para que se pueda evitar un recubrimiento por carbamato de amonio, que se forma en unas cantidades mínimas a partir de amoníaco y dióxido de carbono por descomposición de urea. Se ha acreditado, por ejemplo, llevar a cabo la reacción en un reactor de destilación a presión, realizándose que la mezcla de reacción se conduce en contracorriente con respecto a los vapores de alcohol introducidos en el sumidero y que de esta manera se efectúa una entremezcladura tan intensa del líquido sobre los platos, que corresponden prácticamente en cada caso a una etapa de una cascada. La mezcla en forma de vapor a base de un alcohol y amoníaco, retirada por la cabeza, puede ser conducida, de manera preferida bajo la presión del reactor de destilación a presión y sin condensarla previamente, a una columna de destilación, con el fin de obtener un alcohol exento de amoníaco, que es devuelto al sumidero del reactor de destilación a presión y a la columna. Con el fin de evitar un recubrimiento del condensador de reflujo con el carbamato de amonio, se deja en éste una correspondiente cantidad de alcohol para el ajuste de la temperatura en la cabeza a por lo menos 60 °C.

c) El alcohol en exceso, los carbonatos de dialquilo, siempre y cuando que éstos se formen, o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico o unas mezclas de por lo menos dos de estos componentes se separan en una etapa, o ventajosamente en dos etapas. En la primera etapa, la mezcla de reacción se descomprime desde el nivel de presiones de la etapa de reacción b) hasta una presión de 1 a 500 mbar, de manera preferida de 2 a 150 mbar, y de esta manera ella es separada en unos vapores gaseosos, que contienen la cantidad predominante del alcohol así como eventualmente unos carbonatos de dialquilo y/o unos ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y en un material descargado líquida. En la segunda etapa, el material descargado líquida se libera del butanol restante que está eventualmente presente así como de los compuestos que hierven a temperaturas intermedias tales como los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, mediante una evaporación en capa fina a 180 hasta 250 °C, de manera preferida a 200 hasta 230 °C, y bajo una presión de 0,1 a 20 mbar, de manera preferida de 1 a 10 mbar, de tal manera que el residuo se compone en lo esencial del diuretano monomérico y eventualmente de unos oligómeros que hierven a altas temperaturas. Después de otra purificación por destilación, los vapores pueden ser devueltos a la etapa de reacción a). Una devolución de los carbonatos de dialquilo y/o de los ésteres alquílicos del ácido carbamídico a la etapa de reacción b) es posible pero no necesaria.

d) De manera preferida se prescinde de cualquier tipo de separación de los compuestos que hierven a altas temperaturas, que están eventualmente contenidos en la mezcla de reacción procedente de la etapa c). Siempre y cuando que la separación, descrita en h), del material retirado en el sumidero procedente de la etapa e), se lleve a cabo sin embargo solamente con una corriente parcial, es decir parcialmente, puede llegar a ser ventajoso recorrer las rutas expuestas a continuación para la separación de los compuestos que hierven a altas temperaturas:

Opcionalmente, la corriente líquida de materiales procedente de c), obtenida después de la separación de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias, y que contiene los diuretanos monoméricos y eventualmente unos oligómeros que hierven a altas temperaturas, puede ser separada de manera preferida con ayuda de un evaporador de capa fina o de recorrido corto, a una temperatura de 180 a 260 °C, de manera preferida de 200 a 240 °C y bajo una presión de 0,01 a 10 mbar, de manera preferida de 0,02 a 5 mbar, por destilación en una corriente de materiales valiosos, que contiene los diuretanos monoméricos y los productos secundarios que hierven a bajas temperaturas, y en una corriente no destilable de productos secundarios. La corriente no destilable de productos secundarios, que contiene los componentes que hierven a altas temperaturas, se retira del procedimiento de preparación y se desecha usualmente como un residuo no aprovechable como material.

Opcionalmente, la corriente de materiales, que contiene eventualmente unos oligómeros que hierven a altas temperaturas, procedente de la etapa c), antes de su purificación por destilación descrita más arriba se puede

subdividir también en dos corrientes parciales, una de las cuales es aportada directamente a la reacción de desbloqueo (véase el apartado e)) y la otra pasa primeramente por la separación de los compuestos que hierven a altas temperaturas, que se acaba de describir.

5 e) La corriente de materiales valiosos procedente de la etapa c) y opcionalmente de la etapa d), que contiene los diuretanos monoméricos y los productos secundarios que hierven a bajas temperaturas, es desdoblada
10 térmicamente de manera parcial en un dispositivo adecuado, de un modo exento de disolventes, en una fase líquida en presencia de unos catalizadores, a unas temperaturas de 180 a 280 °C, de manera preferida a 200 a 260 °C, y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, de manera preferida de 0,2 a 100 mbar. El grado de
15 conversión del diuretano para dar el diisocianato en el dispositivo para el desdoblamiento térmico se puede escoger de manera ampliamente libre en dependencia del diuretano utilizado, y se sitúa usualmente en un intervalo de 10 a 95 % en peso, de manera preferida de 35 a 85 % en peso de la cantidad aportada de diuretano aportada (material de alimentación, en inglés feed). La porción no desdoblada de la mezcla de
20 reacción, de los diuretanos no convertidos químicamente, de los productos secundarios que hierven a altas temperaturas, y de otros productos secundarios aprovechables de nuevo y no aprovechables, se retira continuamente. La cantidad del material retirado se orienta, entre otras cosas, al grado de conversión deseado, y a la deseada capacidad de la reacción de desdoblamiento y se puede determinar fácilmente por medios experimentales. Ella es usualmente de 10 a 60 % en peso, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida al material de alimentación.

Como catalizadores para el desdoblamiento químico de los diuretanos encuentran utilización p.ej. los compuestos inorgánicos y orgánicos que catalizan la formación de uretanos, que antes se han mencionado. De manera preferida, se emplean cloruros de zinc, estaño o cobre así como óxidos de zinc, manganeso, hierro o cobalto, añadiéndose dosificadamente el catalizador a la corriente de masa procedente de la etapa de purificación c) y opcionalmente d) antes de su aportación al desdoblamiento como una solución o
25 suspensión al 0,01 hasta 25 % en peso, de manera preferida al 0,05 hasta 10 % en peso, en el alcohol que se utiliza también para la preparación del uretano, en una cantidad de 5 a 400 ppm, de manera preferida de 10 a 100 ppm.

30 Como dispositivos de desdoblamiento se adecuan, por ejemplo, unos reactores de desdoblamiento cilíndricos, tales como p.ej. unos hornos de tubos o de manera preferida unos evaporadores, por ejemplo, unos evaporadores con película descendente, de capa fina o de material a granel (bulk), tales como p.ej. un evaporador de Robert, un evaporador de Herbert, un evaporador de tipo caddle (perturbado), un evaporador de Oskar y un evaporador de bujía de calentamiento.

35 En principio, se trata de mantener el tiempo medio de permanencia de los grupos isocianato, que son liberados obligatoriamente en el caso del desbloqueo del alcohol, lo más breve que sea posible en la zona de desdoblamiento, y de limitar de este modo a un mínimo las reacciones secundarias indeseadas.

40 De manera preferida, el desdoblamiento se lleva a cabo en una columna combinada de desdoblamiento y rectificación, que para la aportación de energía en el sumidero está equipada con un evaporador con película descendente, en el tercio inferior con una disposición para la incorporación adicional de energía o respectivamente para la recuperación de energía, en el tercio superior con una disposición para la retirada de preferiblemente un diisocianato en bruto y en la cabeza con un condensador para el reflujo y la retirada de un alcohol puro.

45 f) Los productos de desdoblamiento formados en el caso del desdoblamiento térmico, que se componen sobre todo de un alcohol, un diisocianato y unos diuretanos parcialmente desdoblados, son separados mediante una rectificación a unas temperaturas de 95 a 260 °C, de manera preferida de 110 a 245 °C y bajo una presión de 0,5 a 250 mbar, de manera preferida de 1 a 100 mbar, en un alcohol y en una mezcla en bruto de diisocianatos, que se compone de un diisocianato cicloalifático, de un diisocianato cicloalifático parcialmente desdoblado y eventualmente de unas pequeñas proporciones de un diuretano cicloalifático. Esta separación se puede llevar a cabo, por ejemplo, en la columna de desdoblamiento de la columna combinada de desdoblamiento y rectificación, más arriba mencionada.

50 g) La mezcla en bruto obtenida de manera preferida mediante rectificación, que se compone de un diisocianato cicloalifático, un diuretano cicloalifático parcialmente desdoblado y eventualmente de unas pequeñas proporciones de un diuretano cicloalifático, se purifica mediante una destilación a una temperatura de 95 a 260 °C, de manera preferida de 110 a 245 °C y bajo una presión de 0,5 a 150 mbar, de manera preferida de 1 a 75 mbar, siendo las fracciones resultantes devueltas o aisladas como un producto puro.

55 h) El material retirado desde el sumidero procedente de la etapa de desbloqueo e) es separado en una corriente de materiales valiosos y una corriente de residuos, y la corriente de residuos, rica en componentes que hierven a altas temperaturas, se retira desde el proceso y se desecha. La separación de las dos corrientes de materiales se efectúa de manera preferida por destilación con ayuda de un evaporador de
60

capa fina o de recorrido corto, a una temperatura de 180 a 270 °C, de manera preferida de 200 a 250 °C y bajo una presión de 0,01 a 10 mbar, de manera preferida de 0,02 a 5 mbar. La corriente de materiales valiosos, que contiene los diuretanos monoméricos y los productos secundarios que hierven a bajas temperaturas, resulta en forma de un material destilado. La corriente de residuos, rica en componentes que hierven a altas temperaturas resulta en forma de un residuo y se retira del procedimiento de preparación y usualmente se desecha como un material no aprovechable materialmente. Alternativamente, pero no preferiblemente, la separación en las corrientes de materiales valiosos y de residuos se puede efectuar también mediante una extracción. Como agente de extracción se adecua por ejemplo un dióxido de carbono hiper crítico.

Opcionalmente, el material retirado desde el sumidero se puede subdividir, antes de la purificación por destilación más arriba descrita, también en dos corrientes parciales, una de las cuales es aportada directamente a la reuretización (véase i)). La subdivisión de ambas corrientes se puede efectuar en la relación de 99 : 1 hasta 1 : 99, de manera preferida de 99 : 5 hasta 5 : 95.

i) La corriente de materiales valiosos procedente de la etapa h) se reúne con el alcohol procedente de la etapa de rectificación f), siendo la relación molar entre los grupos NCO y los grupos OH hasta de 1 : 100, de manera preferida de 1 : 20 y de manera especialmente preferida de 1 : 10, y la mezcla de reacción se convierte químicamente en presencia o ausencia de catalizadores, en el transcurso de 1 a 150 min, de manera preferida de 3 a 60 min, a unas temperaturas de 20 a 200 °C, de manera preferida de 50 a 170 °C y bajo una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares. La conversión química se puede llevar a cabo en una cascada continua de recipientes o en un reactor tubular. Como catalizadores entran fundamentalmente en cuestión todos los catalizadores por contacto, que favorecen la reacción entre los grupos NCO y OH. A modo de ejemplo se han de mencionar octoato de estaño, laurato de dibutil-estaño, dicloruro de estaño, dicloruro de zinc, cloruro de cobre, dicloruro de cobalto, dicloruro de hierro, tricloruro de hierro y trietilamina.

j) Una parte de la fracción del sumidero procedente de la destilación de purificación g) se retira continuamente y se devuelve opcionalmente a la etapa de desbloqueo e) o a la etapa de uretización i). La devolución a la etapa de uretización es preferida. La proporción del material retirado se sitúa en un 0,1 hasta un 50 % en peso, de manera preferida en un 0,2 hasta un 25 % en peso, de la cantidad entrada de diisocianato en bruto en la etapa de destilación de purificación.

k) La fracción de la cabeza de la etapa de destilación de purificación g) se puede desechar o de manera preferida se puede devolver a la etapa de uretización i). La proporción de la fracción de la cabeza retirada por unidad de tiempo es de 0,1 a 3 % en peso, de manera preferida de 0,3 a 1 % en peso de la cantidad entrada de diisocianato en bruto en la destilación de purificación.

l) La corriente de materiales procedente de la etapa de uretización i) se devuelve a la parte de separación c) de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias y/o a la parte de preparación del diuretano b).

Con el procedimiento de múltiples etapas conforme al invento para la preparación continua de diisocianatos cicloalifáticos mediante una devolución y una retirada de los productos secundarios, para unos diisocianatos cicloalifáticos destilables se puede garantizar una reacción que transcurre con una alta selectividad, sin perturbaciones. El procedimiento conforme al invento se adecua en particular para la preparación de diisocianatos cicloalifáticos con 4 hasta 18, de manera preferida 5 hasta 15 átomos de carbono, tales como 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-metilen-diciclohexil-diisocianato (4,4'-H₁₂MDI), 2,2'-metilen-diciclohexil-diisocianato (2,2'-H₁₂MDI), 2,4'-metilen-diciclohexil-diisocianato (2,4'-H₁₂MDI) o también de unas mezclas de los metilen-diciclohexil-diisocianatos (H₁₂MDI) isoméricos antes mencionados, tales como los que resultan, por ejemplo, de un modo natural en el caso de la transformación de una MDA perhidrogenada en H₁₂MDI. Se preparan de manera muy especialmente preferida el 4,4'-metilen-diciclohexil-diisocianato así como unas mezclas arbitrarias de 4,4'-H₁₂MDI, 2,4'-H₁₂MDI y 2,2'-H₁₂MDI.

Los diisocianatos cicloalifáticos preparados se adecuan de manera óptima para la preparación de unos materiales sintéticos que contienen grupos de uretano, isocianurato, amida y/o urea, según el procedimiento de la poliadición de poliisocianatos. Ellos encuentran utilización, además de esto, para la preparación de unas mezclas de poliisocianatos modificados con grupos de uretano, biuret y/o isocianurato. Tales mezclas de poliisocianatos a base de diisocianatos cicloalifáticos se emplean en particular para la producción de unos muy valiosos revestimientos con poliuretanos estables frente a la luz.

El invento se ilustra más detalladamente mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación conforme al invento de metilen-diciclohexil-diisocianato (H₁₂MDI) a partir de una metilen-

difenil-diamina perhidrogenada y urea en presencia de n-butanol.

El plato más superior de un reactor de destilación se cargó cada hora con 278,7 g de H₁₂MDA, 163,5 g de urea y 592 g de n-butanol y la mezcla de reacción se calentó a ebullición mediando una eliminación continua del amoníaco liberado a la presión normal, a 135 °C y durante un tiempo medio de permanencia de 8 horas. La solución de bis-urea en butanol, resultante en el sumidero del reactor de destilación se calentó previamente a 190 °C a través de un intercambiador de calor, se condujo al plato más superior de un reactor de destilación a presión y se hizo reaccionar ulteriormente a 11 hasta 14 bares, a 220 °C y con un tiempo medio de permanencia de 10,5 h. En el sumidero del reactor de destilación a presión se alimentaron cada hora 536,9 g de n-butanol y la cantidad de alcohol retirada por la cabeza en común con el amoníaco liberado se escogió de tal manera, que ella correspondiese a la cantidad de alcohol introducida en el sumidero. La cantidad descargada del reactor, en común con la corriente de materiales procedente de la reuretanización, se liberó en el recipiente de evaporación súbita, a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa fina a 220 °C y 2 mbar, del alcohol en exceso y de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias, y los 771,1 g/h remanentes de bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H₁₂-MDU) se condujeron como una masa fundida (a 140°C) a la circulación del evaporador con película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, llevándose a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 237 °C y bajo una presión en el sumidero de 10 mbar en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 14 ppm. Los gases de desdoblamiento H₁₂MDI y butanol se separaron por condensación en dos condensadores conectados uno tras de otro a 85 °C y -25 °C. El H₁₂MDI en bruto aproximadamente al 97 %, obtenido, se aportó a una destilación de purificación, obteniéndose 317,2 g/h de H₁₂MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a un rendimiento de 91 %, referido a la amina. 226,9 g/h de butanol resultaron como producto de cabezas de la columna de desdoblamiento y rectificación. Para el mantenimiento de la constancia de la masa dentro de la columna de desdoblamiento y rectificación, y para la evitación de recubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiró continuamente una corriente parcial desde el circuito de circulación y mediante un evaporador de recorrido corto a 230 °C y bajo una presión de 0,04 mbar se separó en una corriente de residuos rica en compuestos que hierven a altas temperaturas y en una corriente de materiales valiosos. Los 174,9 g/h de la corriente de materiales valiosos se reunieron y se reuretanizaron en común con 23,7 g/h de la cantidad retirada desde el circuito del sumidero procedentes de la destilación de purificación de H₁₂MDI así como con el producto de cabezas procedente de la columna de desdoblamiento y rectificación. El material reuretanizado se aportó al recipiente de evaporación súbita en común con la cantidad descargada desde el reactor de la preparación del diuretano.

Ejemplo 2: Preparación conforme al invento de metilen-diciclohexil-diisocianato (H₁₂MDI) a partir de una metilen-difenil-diamina perhidrogenada y urea en presencia de n-butanol - reuretanización en presencia de CuCl y devolución del material reuretanizado a la parte de separación de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias.

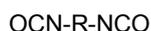
El plato más superior de un reactor de destilación se cargó cada hora con 275,1 g de H₁₂MDA, 162,9 g de urea y 590,1 g de n-butanol y la mezcla de reacción se calentó a ebullición mediando una eliminación continua del amoníaco liberado a la presión normal, a 135 °C, y durante un tiempo medio de permanencia de 8 horas. La solución de bis-urea en butanol, resultante en el sumidero del reactor de destilación, se calentó previamente a 190 °C a través de un intercambiador de calor, se condujo al plato más superior de un reactor de destilación a presión y se hizo reaccionar ulteriormente a 11 hasta 14 bares, a 220 °C y con un tiempo medio de permanencia de 10,5 h. En el sumidero del reactor de destilación a presión se alimentaron cada hora 536 g de n-butanol y la cantidad de alcohol retirada por la cabeza en común con el amoníaco liberado se escogió de tal manera, que ella correspondiese a la cantidad de alcohol introducida en el sumidero. La cantidad descargada desde el reactor, en común con la corriente de materiales procedente de la reuretanización, se liberó en el recipiente de evaporación súbita, a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa fina a 220 °C y 2 mbar, del alcohol en exceso, y de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias, y los 763,2 g/h remanentes de bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H₁₂MDU) se condujeron como una masa fundida (a 140°C) a la circulación del evaporador con película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, llevándose a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 235 °C y bajo una presión en el sumidero de 9 mbar en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 16 ppm. Los gases de desdoblamiento H₁₂MDI y butanol se separaron por condensación en dos condensadores conectados uno tras de otro a 85 °C y a -25 °C. El H₁₂MDI en bruto aproximadamente al 97 %, obtenido, se aportó a una destilación de purificación, obteniéndose 309,1 g/h de H₁₂MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a un rendimiento de 90 % referido a la amina. 226,4 g/h de butanol resultaron como un producto de cabezas de la columna de desdoblamiento y rectificación. Para el mantenimiento de la constancia de masas dentro de la columna de desdoblamiento y rectificación, y para la evitación de recubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiró continuamente desde el circuito de recirculación una corriente parcial, ésta se subdividió en la relación de 80 : 20, y la cantidad mayor se separó, mediante un evaporador de recorrido corto a 235 °C y bajo una presión de 0,05 mbar, en una corriente de residuos rica en compuestos que hierven a altas temperaturas y en una corriente de materiales valiosos. Los 129,45 g/h de la corriente de materiales valiosos se reunieron con 22,7 g/h de la cantidad retirada desde el circuito del sumidero, procedente de la destilación de purificación de H₁₂MDI, así como con el producto de cabezas de la columna de desdoblamiento y rectificación y con la corriente parcial no purificada procedente de la retirada, y se reuretanizaron en presencia de 100 ppm de CuCl. El material reuretanizado se aportó al recipiente de evaporación súbita en común con la cantidad descargada desde el

reactor de la preparación del diuretano.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de diisocianatos cicloalifáticos, mediante una reacción de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y unos alcoholes para dar unos diuretanos cicloalifáticos y un subsiguiente desdoblamiento térmico de los diuretanos para dar unos diisocianatos cicloalifáticos, caracterizado por que la formación de los diuretanos se realiza en dos etapas, el diuretano liberado de los compuestos que hierven a temperaturas bajas e intermedias se desdobla térmicamente mediando liberación del diisocianato deseado, una parte del material del sumidero de desdoblamiento del equipo de desdoblamiento se retira continuamente, desde ésta se separan los componentes que hierven a altas temperaturas y el material retirado, purificado de esta manera, se reuretana con un alcohol y se recicla al proceso.

2. Procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)



representando **R** un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que ambos grupos isocianato han de estar unidos directamente a un hidrocarburo cíclico y entre ellos han de estar situados por lo menos 3 átomos de carbono, mediante reacción de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y unos alcoholes para dar unos diuretanos, y para el desdoblamiento térmico de éstos, realizándose que

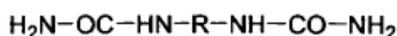
a) se hacen reaccionar unas diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II)



representando **R** un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida 5 hasta 15 átomos de carbono, estando unidos ambos átomos de nitrógeno directamente a por lo menos un hidrocarburo cíclico y estando situados entre ellos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y en presencia de unos alcoholes de la fórmula (III)

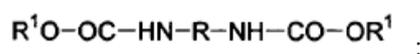


representando **R**¹ un radical, tal como el que queda después de haber eliminado el grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o presencia de unos catalizadores para dar unas cicloalquilen-bis-ureas de la fórmula (IV)



representando **R** un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que ambos átomos de nitrógeno, que flanquean al radical **R**, han de estar unidos directamente a un hidrocarburo cíclico, y entre ellos han de estar situados por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa continuamente de manera simultánea;

b) la cicloalquilen-bis-urea en bruto resultante se transforma en un segundo reactor con el alcohol de la fórmula (III) empleado en a) como disolvente, mediando una expulsión continua del amoníaco liberado, en un cicloalquilen-diuretano de la fórmula (V)



c) a partir de la mezcla de reacción obtenida se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y el alcohol se devuelve a la etapa de reacción a);

d) se prescinde total o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que están contenidos eventualmente en la mezcla de reacción obtenida;

e) la mezcla de reacción, que contiene los diuretanos purificados a través de las etapas c) y d), se desdobla térmicamente en presencia de un catalizador de manera continua y exenta de disolventes a unas temperaturas de 180 a 280 °C, de manera preferida de 200 a 260 °C, y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, de manera preferida de 0,2 a 100 mbar, de tal manera que se retire constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso referida al material alimentado, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida al material alimentado;

- f) los productos de desdoblamiento se separan mediante una rectificación en un diisocianato en bruto y un alcohol;
- 5 g) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica mediante una destilación y la fracción de productos puros se aísla;
- h) la cantidad retirada desde el sumidero procedente de e) se separa en una corriente de materiales valiosos y una corriente de residuos, y la corriente de residuos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha;
- 10 i) la corriente de materiales valiosos procedente de h) se hace reaccionar con el alcohol procedente de f) en presencia o ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 a 150 min, de manera preferida de 3 a 60 min, a unas temperaturas de 20 a 200 °C, de manera preferida de 50 a 170 °C, y bajo una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar entre los grupos NCO y los grupos OH es hasta de 1 : 100, de manera preferida de 1 : 20 y de manera especialmente preferida de 1 : 10;
- 15 j) una parte de la fracción de sumidero de la destilación de purificación g) se retira continuamente y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización i);
- 20 k) opcionalmente, la fracción de la cabeza, resultante en el caso de la destilación de purificación del diisocianato cicloalifático, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización i);
- l) la corriente del material reuretanizado procedente de i) se devuelve a las etapas b) y/o c).
- 25 3. Procedimiento de múltiples etapas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como diaminas cicloalifáticas se emplean 4,4'-metilen-diciclohexil-diamina y/o unas diaminas cicloalifáticas isoméricas.
- 30 4. Procedimiento de múltiples etapas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que como diaminas cicloalifáticas se emplean 4,4'-metilen-diciclohexil-diamina, 2,4'-metilen-diciclohexil-diamina y 2,2'-metilen-diciclohexil-diamina así como también unas mezclas arbitrarias de por lo menos dos de estos isómeros.
- 35 5. Procedimiento de múltiples etapas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como diamina cicloalifática se emplea 1,4-diamino-ciclohexano.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa a) se lleva a cabo en un reactor a 100 hasta 145°C y bajo una presión de 0,7 hasta 1,8 bares.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa a) se lleva a cabo en un reactor de destilación.
- 50 8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la conversión química en la etapa a) se efectúa en una relación molar de diamina : urea : alcohol de 1 : 2,0 hasta 2,4 : 3 hasta 10.
- 55 9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, realizándose en la etapa a) que los eductos se cargan continuamente sobre el plato más superior y el amoníaco liberado se expulsa mediante unos vapores de alcohol, que son introducidos en el sumidero del reactor de destilación.
- 60 10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que el período de tiempo de permanencia de los eductos en la etapa a) es de 4 a 10, de manera preferida de 5 a 9 horas.
- 65 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo en un reactor de destilación a presión.
12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que

en la etapa b) se procede con una relación molar de bis-urea a alcohol de 1 : 5 hasta 12.

- 5 13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la corriente de materiales procedente de a) se conduce preferiblemente de manera continua al plato más superior del reactor de la etapa b).
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa b) la conversión química se realiza a unas temperaturas de reacción de 140 a 270 °C, de manera preferida de 160 a 250 °C, y bajo una presión, que es de 5 a 20 bares, de manera preferida de 7 a 15 bares.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la conversión química en la etapa b) tiene lugar en el transcurso de 2 a 20 horas, de manera preferida de 8 a 15 horas.
- 20 16. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la conversión química en la etapa a) y/o en la etapa b) se lleva a cabo en presencia de unos catalizadores.
- 25 17. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en las etapas a) y b) se emplean unos alcoholes con 1 hasta 6 átomos de carbono.
- 30 18. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en las etapas a) y b) se utiliza butanol.
- 35 19. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa c) se lleva a cabo en dos etapas.
- 40 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que en la primera etapa la mezcla de reacción se descomprime desde el nivel de presiones de la etapa de reacción b) hasta una presión de 1 hasta 500 mbar, de manera preferida de 2 hasta 150 mbar.
- 45 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 ó 20, caracterizado por que en la segunda etapa la cantidad descargada líquida se libera del alcohol restante, eventualmente presente, así como de los compuestos que hierven a temperaturas intermedias tales como unos dialquil-carbonatos y/o unos ésteres alquílicos de ácido carbamídico, mediante una evaporación en capa fina a 180 °C hasta 250 °C, de manera preferida a 200 °C hasta 230 °C, y bajo una presión de 0,1 mbar hasta 20 mbar, de manera preferida de 1 mbar hasta 10 mbar.
- 50 22. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 19 hasta 21, caracterizado por que los vapores de la etapa c) se aportan a la etapa de reacción a) después de otra purificación por destilación.
- 55 23. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la separación en la etapa d), en el caso de que se use, se lleva a cabo a una temperatura de 180 a 260 °C, de manera preferida de 200 a 240 °C y bajo una presión de 0,01 a 10 mbar, de manera preferida de 0,02 a 5 mbar.
- 60 24. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa d), en el caso de que se use, se lleva a cabo con ayuda de un evaporador de capa fina o de recorrido corto.
- 65 25. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los productos secundarios procedentes de la etapa d), en el caso de que se use, se retiran y se desechan.
26. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la corriente de materiales procedente de la etapa c), antes de su transferencia a la etapa d), en el caso de que se use, se trata de tal manera que antes de su purificación por destilación ella sea subdividida en dos corrientes

parciales, una de las cuales es aportada directamente a la reacción de desbloqueo (véase la etapa e).

27. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
5 la etapa e) se lleva a cabo en una columna combinada de desdoblamiento y rectificación.
28. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
10 en la etapa e) se desdobra térmicamente de manera continua en presencia de unos catalizadores, a unas temperaturas de 180 a 280 °C, de manera preferida de 200 a 260 °C, y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, de manera preferida de 0,2 a 100 mbar.
29. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
15 en la etapa e) se desdobra de un modo exento de disolventes en una fase líquida.
30. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
20 la etapa e) se lleva a cabo en presencia de unos catalizadores.
31. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
25 el desdoblamiento del diuretano inducido térmicamente de la etapa e) se lleva a cabo en unos hornos tubulares o de manera preferida en unos evaporadores, por ejemplo, en unos evaporadores de película descendente, de capa fina o de material a granel (bulk), tales como p.ej. evaporadores de Robert, evaporadores de Herbert, evaporadores de tipo caddle (perturbado), evaporadores de Oskar y evaporadores de bujía de calentamiento.
32. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
30 en la etapa e), el grado de conversión del diuretano para dar el diisocianato se escoge libremente en dependencia del diuretano utilizado, de manera preferida en un intervalo de 10 a 95 % en peso, de manera más preferida de 35 a 85 % en peso de la cantidad aportada de diuretano (material de alimentación).
33. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
35 en la etapa e) se retira continuamente una parte de la mezcla de reacción, que contiene los diuretanos que no han sido convertidos químicamente, los productos secundarios que hierven a altas temperaturas y otros productos secundarios aprovechables de nuevo y no aprovechables,.
34. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 33, caracterizado por que
40 la proporción del material retirado es de 10 a 60 % en peso, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida al material de alimentación.
35. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
45 la etapa f) se lleva a cabo en una columna combinada de desdoblamiento y rectificación.
36. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
50 se procede a unas temperaturas de 95 °C a 260 °C, de manera preferida de 110 °C a 245 °C, y bajo una presión de 0,5 mbar a 250 mbar, de manera preferida de 1 mbar a 200 mbar.
37. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
55 en la etapa g), la fracción en bruto obtenida a partir de la etapa f), que se compone de un diisocianato cicloalifático, un diuretano cicloalifático parcialmente desdoblado y eventualmente de unas pequeñas proporciones de un diuretano cicloalifático, se purifica mediante una destilación a una temperatura de 95 a 260 °C, de manera preferida de 110 a 245 °C, y bajo una presión de 0,5 a 150 mbar, de manera preferida de 1 mbar a 75 mbar.
60
38. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
65 la fracción resultante en la etapa g) se aísla como un producto puro o se devuelve a la etapa i).
39. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que

en la etapa h) se procede a una temperatura de 180 °C a 270 °C, de manera preferida de 200 °C a 250 °C, y bajo una presión de 0,01 mbar a 100 mbar, de manera preferida de 0,02 mbar a 5 mbar.

- 5 40. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa h) se efectúa mediante una extracción.
- 10 41. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa h), el material retirado desde el sumidero, antes de la purificación por destilación, se subdivide en dos corrientes parciales, una de las cuales se aporta directamente a la etapa de reuretización i).
- 15 42. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la subdivisión de las dos corrientes parciales se efectúa en la relación de 99 : 1 hasta 1 : 99, de manera preferida de 95 : 5 hasta 5 : 95.
- 20 43. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa i) se lleva a cabo en una cascada continua de recipientes o en un reactor tubular.
- 25 44. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la conversión química se efectúa en la etapa i) en presencia de unos catalizadores escogidos entre el conjunto formado por unos carboxilatos o halogenuros de Sn y/o Zn y/o Cu y/o unas aminas terciarias.
- 30 45. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa j) se efectúa la devolución a la etapa de desbloqueo e) o a la etapa de uretanización i).
- 35 46. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa j) la proporción de la cantidad retirada es de 0,1 a 50 % en peso, de manera preferida de 0,2 a 25 % en peso de la cantidad entrada de poliisocianatos en bruto en la etapa de destilación de purificación.
- 40 47. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se preparan 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-metilen-diciclohexil-diisocianato, 2,2'-metilen-diciclohexil-diisocianato, 2,4'-metilen-diciclohexil-diisocianato o también unas mezclas arbitrarias de por lo menos dos metilen-diciclohexil-diisocianatos isoméricos.
- 45 48. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplean unas diaminas escogidas entre 1,3- y 1,4-diaminometil-ciclohexano, hexano-diamina-1,6, 2,2,4- o respectivamente 2,4,4-trimetil-hexamina-1,6 y 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-amina.