

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 522**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/78** (2006.01)

**C07C 211/50** (2006.01)

**C07C 265/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2009 E 09753803 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2279165**

54 Título: **Procedimiento de múltiples etapas, pobre en cloro, para la preparación de diisocianatos cicloalifáticos**

30 Prioridad:

**27.05.2008 DE 102008002002**

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

**21.08.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRUND, GERDA;  
KREZINSKI, MANFRED;  
KOHLSTRUK, STEPHAN y  
LETTMANN, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 487 522 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, pobre en cloro, para la preparación de diisocianatos cicloalifáticos

5 El invento se refiere a un procedimiento de múltiples etapas, pobre en cloro, destinado a la preparación continua libre en cloro de unos diisocianatos cicloalifáticos, que comprende la síntesis de unos diaminodifenilalcanos, su hidrogenación para formar las correspondientes diaminas cicloalifáticas y la subsiguiente transformación de unas diaminas cicloalifáticas en los correspondientes cicloalquilenbiscarbamatos y el desdoblamiento térmico de estos últimos en los diisocianatos cicloalifáticos y un alcohol.

10 Es conocido preparar unos diaminodifenilalcanos (por este concepto están comprendidos también unos difenilos sustituidos así como también unos sistemas con anillos aromáticos condensados (con 2 o 3 anillos)) por condensación de una amina aromática, tal como p.ej. anilina y un aldehído, en presencia de unos catalizadores de carácter ácido. Los diaminodifenilalcanos se designan en el marco de este invento también como diaminas aromáticas.

15 La reacción se efectúa de tal manera que en primer lugar, a partir de una amina aromática (anilina) y un aldehído se forman unos compuestos N-alquílicos. Estos condensados previos reaccionan luego ulteriormente, en presencia de unos catalizadores de carácter ácido, para formar unos aminales. Estos aminales se transponen a continuación bajo la acción de un catalizador de carácter ácido para formar unos diaminodifenilalcanos.

20 En el estado de la técnica, con frecuencia, la preparación de unos diaminodifenilalcanos se llevaba a cabo a partir de la condensación de unas aminas aromáticas y un aldehído, en particular de anilina y formaldehído. En tal caso, dependiendo de la variante de reacción, o bien se preparaba en primer lugar el producto de condensación a partir de anilina y formaldehído, y éste se transponía luego en presencia de unos ácidos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, o sino la condensación se llevaba a cabo ya en presencia de ciertos ácidos en unas condiciones de transposición.

25 Una desventaja de este modo de proceder consiste en que en el caso de la catálisis homogénea con ácidos inorgánicos, en particular con ácido clorhídrico, resultan unas aguas residuales que contienen sales, que se forman al realizar la neutralización de los ácidos. En este caso, las sales de cloro se han de considerar como especialmente críticas. Además de ello, los ácidos inorgánicos acuosos conducen a problemas de corrosión en las instalaciones de producción. Por lo tanto, en el ulterior estado de la técnica se desarrollaron unos procedimientos, en cuyos casos se emplean unos correspondientes catalizadores heterogéneos. En tal caso, junto a unos intercambiadores de iones de carácter ácido también se emplean unos óxidos de silicio o aluminio sintéticos o naturales, de carácter ácido, tales como zeolitas o minerales arcillosos.

30 En el documento de patente de los EE.UU. US 4.294.987, en uno de tales procedimientos, la condensación se lleva a cabo en presencia de un ácido acuoso fuerte, después de lo cual mediante una extracción con disolventes se elimina el ácido. La transposición se lleva a cabo de nuevo en presencia de un ácido fuerte, que se emplea en una cantidad más pequeña. Se pueden emplear como catalizador en esta etapa de reacción tierra de diatomeas, arcillas o zeolitas.

35 El documento de solicitud de patente alemana DE-A-12 30 033 describe un procedimiento para la preparación de unos diaminodifenilalcanos. En tal caso, se emplea una arcilla que contiene silicio, un catalizador sintético de dióxido de silicio y óxido de aluminio o un catalizador de óxido de magnesio y óxido de aluminio.

40 Otro procedimiento de reacción para la preparación de unos diaminodifenilalcanos se describe en el documento DE-A-14 93 431. Allí se emplea como catalizador dióxido de silicio, una mezcla de dióxido de silicio y óxido de aluminio o un óxido de aluminio tratado con un ácido. Se prefieren un gel de sílice o una arcilla del tipo de bentonita, que contiene dióxido de silicio y óxido de aluminio, y que de manera preferente ha sido activada con un ácido.

45 El documento US 4.071.558 describe un procedimiento de preparación destinado a la preparación de unos diaminodifenilalcanos, en cuyo caso se emplea un catalizador arcilloso activado con un ácido, un catalizador de craqueo que contiene dióxido de silicio y óxido de aluminio, o un catalizador de dióxido de silicio y óxido de magnesio.

50 El documento US 4.039.580 describe un procedimiento de preparación, en cuyo caso la condensación de anilina y formaldehído se realiza en ausencia de un catalizador, y luego el producto de la condensación se hace reaccionar ulteriormente para formar el diaminodifenilmetano, en presencia de tierra de diatomeas, arcillas o zeolitas. También el documento US 4.039.581 describe unas reacciones similares.

Los catalizadores tomados del conjunto de los óxidos de magnesio o aluminio, de los catalizadores arcillosos o de los catalizadores de dióxido de silicio no se han acreditado a causa de sus altos precios, las escasas actividades, la calidad no invariable y las defectuosas durabilidades de los catalizadores.

5 En el estado de la técnica, por lo tanto, para la preparación de unos diaminodifenilalcanos se propone como catalizador un intercambiador de iones, que posee grupos de carácter ácido. Así, el documento de solicitud de patente europea EP 0 043 933 A1 describe un procedimiento para la preparación de unas mezclas de poliaminas que contienen una alta proporción de 4,4'-diaminodifenilmetano y una baja proporción de 2,4'-diaminodifenilmetano, en cuyo caso se utiliza como catalizador un intercambiador de iones que está constituido sobre la base de un copolímero de divinilbenceno y estireno. Este intercambiador de iones posee unos grupos de ácidos sulfónicos, una superficie específica de 2 a 40 m<sup>2</sup>/g y una anchura de poros de 0,5 a 40 nm. Estos amplios intervalos son demostrados en los ejemplos solamente mediante unos ejemplos con unas anchuras de poros de 1 nm. Como grupos de carácter ácido para el catalizador se utilizan unos grupos de ácidos sulfónicos. Los rendimientos, en el caso de este procedimiento, están situados en el intervalo de 60 a 78 %. Con el catalizador a base de un copolímero de estireno y divinilbenceno sulfonado se pueden preparar unos diaminodifenilmetanos, que tienen un gran contenido de 4,4'-diaminodifenilmetano. Este isómero se necesita en particular para el tratamiento ulterior, es decir para la conversión química en unos correspondientes diisocianatos de la serie del difenilmetano, que constituyen los materiales de partida en el caso de la preparación de poliuretanos o se pueden utilizar como materias primas para barnices. El documento de publicación describe, por lo demás, que la proporción de compuestos de 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano debe ser lo más baja que sea posible, puesto que estos isómeros no son deseados para muchos campos de uso en el sector de los poliisocianatos. De acuerdo con el estado de la técnica del documento EP 0 043 933, los compuestos de diaminodifenilmetano que se han obtenido son sometidos directamente a una fosgenación, con el fin de preparar unos correspondientes diisocianatos.

El procedimiento descrito en este documento EP 0 043 933 para la preparación de diaminodifenilalcanos tiene la desventaja de que él posee unos pequeños rendimientos y que, a pesar de una alta temperatura de reacción, se necesitan unos períodos de tiempo de reacción muy largos, con el fin de obtener un rendimiento técnicamente justificable. Otra desventaja más consiste en que el caso del procedimiento del estado de la técnica resulta una proporción solamente pequeña del isómero 2,4'.

Junto a los isocianatos aromáticos tienen una importancia especial en algunos sectores especiales los correspondientes isocianatos alifáticos.

30 La siguiente etapa en el proceso de preparación de isocianatos alifáticos es la hidrogenación del anillo aromático de los diaminodifenilalcanos.

En el caso de la hidrogenación del diaminodifenilmetano (MDA), a partir del isómero 4,4' resulta el 4,4'-trans/trans-, cis/cis- y cis/trans-diaminodiciclohexilmetano (PACM). El contenido de trans/trans-4,4'-diaminodiciclohexilmetano tiene una considerable influencia sobre la tendencia a la cristalización del diisocianato. Cuando, en el caso del diisocianato que se ha preparado a partir del PACM por fosgenación u otros procedimientos, la proporción de trans/trans-4,4' del producto es demasiado alta, el diisocianatodiciclohexilmetano puede formar cristales ya a la temperatura ambiente, lo cual es contraproducente para la transformación ulterior en poliuretanos. Antes de la transformación ulterior se deben llevar a cabo, por lo tanto, unas costosas etapas de procedimiento, con el fin de reducir el contenido del isómero 4,4' a un valor aceptable, de manera tal que ya no aparezca una formación de cristallitos. Esto se efectúa usualmente mediante un enriquecimiento del isómero 2,4'.

Otra exigencia en cuanto al contenido de isómeros en el caso de la preparación del diaminodifenilmetano consiste en que debe de estar presente una proporción lo más pequeña que sea posible del isómero 2,2', puesto que este isómero, en la posterior etapa de tratamiento para formar poliuretanos, provoca una interrupción de la cadena en el caso de la reacción de polimerización.

45 Con el fin de evitar este gasto adicional, es importante para esta vía de reacción que ya en el caso de la preparación del diaminodifenilmetano se consiga una determinada relación de isómeros.

De acuerdo con el estado actual de la técnica, esta relación de isómeros se obtiene mediante el recurso de que se purifica y destila el diaminodifenilmetano de una manera costosa, con el fin de poder poner a disposición los isómeros en la relación necesaria para la transformación ulterior.

50 Es conocido preparar unas aminas cicloalifáticas con uno o varios grupos amino por medio de una hidrogenación catalítica de las correspondientes aminas aromáticas mono- o plinucleares con uno o varios grupos amino y eventualmente con otros sustituyentes.

Para la hidrogenación se emplean con frecuencia unos catalizadores constituidos sobre la base de rutenio (documento de patente europea EP 1 366 812, y documentos DE 15 93 293, DE 19 48 566 y EP 0 001 425), de

rodio (EP 0 630 882 y EP 66 212) o de unas mezclas de éstos (documentos US 5.545.756 y 788).

EP 0 231

5 En el caso de la hidrogenación del diaminodifenilmetano, designado en lo sucesivo de manera simplificada como MDA, para formar la metilendiciclohexildiamina, seguidamente designada de manera simplificada como H<sub>12</sub>MDA, en particular las formamidas (documento EP 1 604 972) y los polímeros de MDA (documentos EP 1 149 629 y EP 0 335 336) conducen a una desactivación de los catalizadores. Cuando está contenido un cloruro en el MDA, éste es absorbido por el catalizador y conduce seguidamente a una formación aumentada de indeseados compuestos plurinucleares (documento EP 0 324 190). El cloruro debe de ser eliminado a intervalos regulares mediante un lavado del catalizador con agua. Este proceso de lavado con agua conduce, por una parte, a unas mermas de la producción. Por otra parte, a continuación, el sistema de reacción debe de ser amplísimamente liberado de agua, con el fin de reducir a un mínimo la formación de indeseados compuestos hidroxílicos.

15 El acceso por síntesis a unos isocianatos puede efectuarse a través de una serie de diferentes rutas. La variante más antigua y que hoy en día también predomina todavía para la preparación a gran escala técnica de isocianatos, es la denominada ruta del fosgeno. El fundamento de este procedimiento es una reacción de ciertas aminas con fosgeno. Una desventaja del procedimiento con fosgeno es el empleo del fosgeno que, a causa de su toxicidad, su corrosividad y el alto contenido de cloro, plantea unas exigencias especialmente elevadas a su manipulación a la escala industrial.

20 Son conocidos unos enfoques técnicos de procedimiento, que permiten evitar la utilización del fosgeno para la preparación de isocianatos en unos órdenes de magnitud técnicos. En tales casos, el concepto de procedimiento libre de fosgeno se usa en conexión con la transformación de aminas en isocianatos mediando el empleo de unos agentes de carbonilación alternativos, p.ej. urea o un carbonato de dialquilo (documentos EP 0 018 586, EP 0 355 443, US 4 268 683 y EP 0 990 644).

25 El fundamento de la denominada ruta de la urea es la transformación mediada por urea de unas diaminas en unos diisocianatos a través de un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se hace reaccionar una diamina con un alcohol en presencia de urea o de unos compuestos equivalentes a la urea (p.ej. carbonatos de alquilo y carbamatos de alquilo) para formar un diuretano, que a continuación pasa por una etapa de purificación intermedia y luego en la segunda etapa es desdoblado térmicamente en un diisocianato y un alcohol (documentos EP 0 355 443, US 4.713.476 y US 5.386.053). De una manera alternativa, a la formación propiamente dicha de un uretano, se le puede anteponer también la preparación por separado de una diurea por medio de una reacción deliberada de la diamina con urea (EP 0 568 782). Se puede concebir también una secuencia de dos etapas a base de una conversión química parcial de urea con un alcohol en la primera etapa y una subsiguiente adición dosificada y una uretanización de la diamina en la segunda etapa (documento EP 0 657 420).

35 El desdoblamiento térmico de uretanos en los correspondientes isocianatos y alcoholes es conocido desde hace mucho tiempo y se puede llevar a cabo tanto en la fase gaseosa a unas altas temperaturas, como también en la fase líquida a unas temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, resulta problemático en el caso de los dos modos de procedimiento el hecho de que mediante la carga térmica tienen lugar fundamentalmente también unas indeseadas reacciones secundarias, que, por un lado, disminuyen el rendimiento y, por otro lado, conducen a la formación de productos secundarios resinificantes, que perturban considerablemente el transcurso de un proceso técnico por causa de cubrimientos y obstrucciones en los reactores y los dispositivos de tratamiento.

40 Por lo tanto, no han faltado propuestas de conseguir, mediante unas medidas químicas y técnicas de procedimiento unas mejoras del rendimiento, y de restringir la indeseada formación 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 (documentos DE 10 22 222, US 3.919.279 y DE 26 35 490). Realmente, se consigue, en presencia de unos apropiados catalizadores - en este caso se trata de un gran número de compuestos de carácter básico, de carácter ácido así como de unos compuestos orgánicos metálicos - absolutamente aumentar el rendimiento de isocianatos en comparación con la variante no catalizada. La formación de productos secundarios indeseados no se puede evitar, sin embargo, tampoco 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 como consecuencia, sin embargo, una reducción del rendimiento de espacio y tiempo de isocianatos, y además de esto está vinculada con la desventaja de un adicional y alto gasto de energía.

55 Los ejemplos reseñados en el documento EP 0 054 817 para el desdoblamiento catalizado, realizado por medios térmicos, de monuretanos describen la retirada parcial de la mezcla de reacción para efectuar la separación de los productos residuales resinificantes que han resultado en el transcurso del desdoblamiento de los uretanos. Este modo de proceder sirve para la evitación de cubrimientos y obstrucciones en reactores y disposiciones de tratamiento. No hay menciones que apunten a un aprovechamiento de la retirada parcial, que aumente el rendimiento. El documento EP 0 061 013 describe un enfoque de resolución similar, en el que la termólisis se lleva a

cabo en este caso en presencia de unos disolventes, cuya misión consiste manifiestamente en una mejor recogida de los productos secundarios difícilmente volátiles. Tampoco en este caso se aprovecha el material retirado parcialmente en el sentido de una optimización del rendimiento.

5 A partir del documento EP 0 355 443 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 han resultado durante el desdoblamiento de diuretanos en el reactor de desdoblamiento, se retiran desde el reactor del modo más continuo que sea posible para garantizar una reacción sin perturbaciones y selectiva, y a continuación se convierten químicamente en su mayor parte en presencia de un alcohol y luego se devuelven a la preparación del diuretano. El modo de procedimiento que se ha descrito está vinculado con un alto gasto de energía, puesto que la separación de los productos secundarios no aprovechables se efectúa por destilación a partir del material descargado de la preparación de diuretanos, teniendo que ser evaporada la totalidad del diuretano. A diferencia del documento EP 0 355 443, el material descargado de la uretanización se subdivide, en el caso del procedimiento del documento EP 0 566 925, en dos corrientes parciales, de las cuales solamente una es liberada por destilación de sus productos secundarios que hierven a altas temperaturas, y no son aprovechables, antes de que las corrientes de diuretanos reunidas sean aportadas a la reacción de desbloqueo en el reactor de desdoblamiento. Por lo demás, el material retirado de modo continuo desde el reactor de desdoblamiento se devuelve a la síntesis de diuretanos, en el caso del documento EP 0 566 925 de una manera directa, es decir sin ninguna etapa de reuretanización.

El modo de proceder del documento EP 0 566 925 tiene como consecuencia que una parte de los componentes que hierven a altas temperaturas, procedentes de la síntesis de diuretanos, llega de nuevo a través de la etapa de desbloqueo de vuelta a la preparación de diuretanos y ulteriormente al proceso de purificación de los diuretanos.

Unos posibles procedimientos, que no poseen las desventajas del estado de la técnica que se ha expuesto, garantizan también a largo plazo una buena disponibilidad de las instalaciones y un buen rendimiento de los procedimientos, y además de ello permiten el ahorro de inversiones y costos de la energía, se describen en los documentos EP 1 512 680, EP 1 512 681, EP 1 512 682, EP 1 593 669, EP 1 602 643 y EP 1 634 868.

25 La forma comercial hoy en día predominante de la urea preparada a gran escala técnica es la de unas píldoras, es decir unas pequeñas esferitas con un diámetro de 1 - 3 mm. La urea cristalina tiende, también en el caso de unos muy bajos contenidos de agua de < 0,1 %, tan grandemente a la aglomeración, que ella no entra en cuestión para el almacenamiento en estado suelto y descohesionado en grandes cantidades. Una mejoría de las propiedades de almacenamiento de las píldoras de urea, que aparece como necesaria por ejemplo en el caso de almacenamiento en silos de grandes cantidades, se consigue por medio de un posterior tratamiento superficial de las píldoras con unos materiales de espolvoreo, tales como por ejemplo talco, bentonitas, kieselgur, tierra de diatomeas u otros materiales silicáticos o por medio de azufre y también mediante una aplicación por inyección de pequeñas cantidades de un aceite. En este contexto se habla también de una urea acondicionada.

35 De manera preferida, la industria de la urea, hoy en día (véase la enciclopedia de Ullmann de la química industrial [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]. publicación [Release] de 2006, 7ª edición), antes de la formación de las píldoras, añade hasta 0,6 % de formaldehído a la masa fundida de urea, con el fin de aumentar la estabilidad de las píldoras. Esta medida técnica sirve para la prevención contra la descomposición y la aglomeración durante el transporte y para el mejoramiento de la estabilidad en almacenamiento.

40 Los procedimientos de los documentos EP 1 512 680, EP 1 512 681, EP 1 512 682, EP 1 593 669, EP 1 602 643 y EP 1 634 868 permiten en principio también el empleo de una urea acondicionada, o también de una mezcla arbitraria de una urea acondicionada y otra no acondicionada. Sin embargo, de manera preferida se emplea una urea no acondicionada, que por lo tanto no ha sufrido ningún tratamiento superficial suplementario que sirva para la estabilidad en almacenamiento. La urea puede pasar a emplearse en diferentes formas de presentación (como píldoras, granulados, cristales, masas fundidas y soluciones).

45 Una misión general del presente invento fue la de encontrar un procedimiento para la preparación de unos diisocianatos cicloalifáticos, en particular del metilendiciclohexildiisocianato ( $H_{12}$ MDI) que, partiendo de las sustancias de partida, consistentes en un aldehído y una amina aromática, trabaje de un modo optimizado ecológica y económicamente a través de las etapas intermedias de una diamina aromática y de una amina cicloalifática. En tal caso el procedimiento debería poderse llevar a cabo en lo posible sin cloro y sin productos químicos que contengan cloro como sustancias de partida empleadas, así como unas sustancias resultantes en el procedimiento, tales como por ejemplo ácido clorhídrico o unos cloruros, tales como cloruro de sodio. Se debería prescindir del empleo de fosgeno. Además de ello, los grados de conversión (rendimientos) de las respectivas sustancias de partida empleadas para formar los productos finales respectivos, tomando en consideración la respectiva ventajosa distribución de isómeros, deberían ser altos.

55 La misión técnica del invento fue también, poner a disposición en una primera etapa un procedimiento para la preparación de unos diaminodifenilalcanos, que conduzca directamente a la específica relación de isómeros, que se necesita para la transformación ulterior en la diamina cicloalifática y en los correspondientes diisocianatos. Otra

misión técnica del invento consiste en desarrollar un procedimiento que trabaje de una manera más rentable, puesto que necesite una más pequeña duración de la reacción y conduzca a los deseados rendimientos de los isómeros. Al mismo tiempo, también la formación de unas aguas residuales con una carga de sales, en particular de unas sales que contengan cloro, debe de ser lo más pequeña que sea posible.

- 5 El problema planteado por esta misión se resolvió mediante el presente procedimiento continuo de múltiples etapas, pobre en cloro, como se expone seguidamente con más detalle.

Es objeto del invento un procedimiento de múltiples etapas y continuo, pobre en cloro, para la preparación de unos diisocianatos cicloalifáticos por

- 10 1. una preparación exenta de cloro de unas diaminas aromáticas (unos diaminodifenilalcanos), en la que una amina aromática, que puede estar sustituida o no sustituida, se hace reaccionar con un aldehído de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en presencia de un catalizador heterogéneo, siendo el catalizador un intercambiador de iones mesoporoso de carácter ácido constituido sobre la base de un copolímero de divinilbenceno y estireno y teniendo el catalizador unos centros ácidos en una concentración de 2 a 6 eq/kg de acuerdo con la norma DIN 54403 y siendo de 1 a 50 nm el diámetro promedio de poros de las partículas de catalizador, medido de acuerdo con la norma ASTM D 4222;
- 15 2. una hidrogenación libre de cloro de las diaminas aromáticas para formar unas diaminas cicloalifáticas mediante una reacción de las diaminas aromáticas con hidrógeno en presencia de un catalizador;
- 20 3. una preparación libre de cloro o pobre en cloro y continua de unos diisocianatos cicloalifáticos, por una reacción de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico tales como urea y/o compuestos equivalentes a urea y unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos y un subsiguiente desdoblamiento térmico de los diuretanos para formar unos diisocianatos cicloalifáticos.

Ventajas del procedimiento:

- El procedimiento se lleva a cabo en las etapas 1ª y 2ª totalmente sin cloro y sin productos químicos que contengan cloro y por consiguiente trabaja de un modo libre de cloro. En tal caso, durante estas etapas del procedimiento no resulta nada de cloro ni nada de productos químicos que contengan cloro. De esta manera se consigue, por una parte, que ningún compuesto que contenga cloro o el cloro propiamente dicho llegue al medio ambiente, en particular al aire y a las aguas residuales. Por lo demás, las instalaciones para la realización del procedimiento están protegidas contra una corrosión perjudicial. En la 3ª etapa se prescinde totalmente del fosgeno. Mediante estas medidas técnicas, las instalaciones son protegidas asimismo contra una corrosión perjudicial y se reduce a un mínimo la contaminación para el medio ambiente.

Ventajas especiales de las etapas individuales:

1ª Etapa

- Mediante los intercambiadores de iones de carácter ácido que se han empleado, en la 1ª etapa se puede prescindir del ácido clorhídrico normalmente empleado. Fue por lo demás sorprendente el hecho de que mediante los intercambiadores de iones de carácter ácido se pudiese obtener la deseada relación de isómeros a base de 2,2', 2,4'- y 4,4'-diaminofenilalcanos. Asimismo resultó sorprendente el hecho de que se pudiese reprimir ampliamente la formación de compuestos N-metilícos.

2ª Etapa

- Unas ventajas del procedimiento en el caso de la hidrogenación de la diamina aromática para formar la diamina cicloalifática son, en primer lugar, una actividad aumentada del catalizador y una durabilidad aumentada del catalizador, condicionadas por la renuncia al cloro y a los productos químicos que contengan cloro en las etapas 1ª y 2ª del procedimiento. Además de ello, se alcanzó la meta pretendida de un contenido de trans-trans de las 4,4'-diaminas hidrogenadas, que se describe con mayor detalle más abajo.

3ª Etapa

- En esta 3ª etapa es muy importante el hecho de que la reacción de la diamina cicloalifática para formar el diisocianato se pueda llevar a cabo sin fosgeno. El pretendido contenido específico de trans-trans del 4,4'-diisocianato se conserva durante la conversión química. Según sea el tipo del catalizador que se emplee en la 3ª etapa, también esta 3ª etapa está libre de cloro, cuando se utiliza un catalizador sin cloro. Si se emplea un catalizador con cloro, esta 3ª etapa trabaja de un modo pobre en cloro, lo que significa que el contenido de cloro (calculado como el ion de cloro, P.M. (peso molecular) = 35,45 g/mol) es más pequeño que 100 ppm (partes por millón), de manera preferida más pequeño que 50 ppm, de manera especialmente preferida más pequeño que 20 ppm, referido a todas las cantidades de sustancias que están presentes en la 3ª etapa.

Seguidamente se describe con mayor detalle el procedimiento con sus etapas individuales.

1ª Etapa

5 El problema planteado por esta misión técnica en la primera etapa del procedimiento conforme al invento se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de unos diaminodifenilalcanos, en el que se hace reaccionar una amina aromática, que puede estar sustituida o sin sustituir, con un aldehído de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en presencia de un catalizador heterogéneo, siendo el catalizador un intercambiador de iones mesoporoso de carácter ácido constituido sobre la base de un copolímero de divinilbenceno y estireno, y conteniendo el catalizador unos centros ácidos en una concentración de 2 a 6 eq/kg de acuerdo con la norma DIN 54403 y siendo de 1 a 50 nm el diámetro promedio de poros de las partículas de catalizador, medido de acuerdo con la norma ASTM D4222.

10 Por el concepto de intercambiadores de iones mesoporosos se entienden los que poseen un diámetro medio de poros, medido de acuerdo con la norma ASTM D 4222, de 1 a 50 nm. De manera preferida, sin embargo, se emplean unos intercambiadores de iones mesoporosos con un diámetro promedio de poros de las partículas de catalizador, medido de acuerdo con la norma ASTM D 4222, de 10 a 32 nm.

En una forma de realización preferida, la concentración de los centros ácidos del intercambiador de iones es de 4,4 a 5,7 eq/kg (eq/kg significa equivalentes por kilogramo del intercambiador de iones) y de manera muy especialmente preferida es de 4,7 a 5,6 eq/kg, medida de acuerdo con la norma DIN 54 403.

15 Los centros ácidos son de manera preferida unos grupos de ácidos y de manera especialmente preferida unos grupos de ácidos sulfónicos.

20 Por el concepto de intercambiadores de iones mesoporosos se entienden los que tienen un diámetro medio de poros, medido de acuerdo con la norma ASTM D 4222, de 2 a 50 nm. Sin embargo, de acuerdo con el invento se emplean unos intercambiadores de iones mesoporosos con un diámetro promedio de poros de las partículas de catalizador, medido de acuerdo con la norma ASTM D 4222, de 10 a 32 nm.

El diámetro de poros de los intercambiadores de iones, medido de acuerdo con la norma ASTM D 4222, es de manera preferida de desde 15 hasta inclusive 30 nm y de manera muy especialmente preferida de desde 22 hasta inclusive 30 nm.

25 Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, la porosidad, la estabilidad y la capacidad de intercambio, se pueden hacer variar mediante el proceso de producción. Así, p.ej. el tamaño de los poros y su distribución se influyen por medio de una adición de unos agentes porógenos. Son agentes porógenos unas sustancias orgánicas inertes, p.ej. unos disolventes o unos agentes de precipitación, que no se incluyen en el proceso de polimerización durante la polimerización en suspensión catalizada por radicales. Ellos (ellas) se eliminan de nuevo desde el polímero después de la polimerización y conjuntamente con la proporción del agente reticulante son responsables del grado de la porosidad. Los agentes porógenos sirven como disolventes para los monómeros y como agentes de precipitación para los polímeros resultantes. Como agentes porógenos se utilizan en la polimerización en suspensión p.ej. isopropanol, tolueno, heptano, una cera parafínica, una bencina, alcohol amílico o nitrometano.

30

35 Pueden pasar a emplearse unas resinas de carácter ácido del copolímero de divinilbenceno y estireno, que se venden bajo los siguientes nombres comerciales: Duolite<sup>R</sup>, Amberlyst<sup>R</sup>, Amberlite<sup>R</sup>, Dowex<sup>R</sup> y Lewatit<sup>R</sup>.

40 Como un aldehído se emplea de manera preferida el formaldehído. El formaldehído se puede emplear en forma de una solución acuosa de formalina o también en una forma gaseosa como formaldehído. Por lo demás se pueden utilizar unas sustancias, que desprenden formaldehído en las condiciones de reacción, tales como por ejemplo trioximetileno o paraformaldehído. De manera preferida se emplea para la reacción una solución acuosa de formalina.

45 Como unas aminas aromáticas se pueden emplear unas aminas sustituidas o no sustituidas. De manera preferida, las aminas, en el caso de que ellas estén sustituidas, no deberían poseer ningún sustituyente en la posición para. Unas aminas aromáticas apropiadas son, por ejemplo, N-metil-anilina, N-etil-anilina, o-toluidina, o-cloro-anilina, m-cloro-anilina, o-anisidina, 2,3-xilidina, 3,5-xilidina, o-ciclohexil-anilina, o-bencil-anilina, alfa-naftil-anilina, metilmercapto-anilina o la anilina propiamente dicha. Se prefiere especialmente como amina aromática la utilización de anilina.

En el caso del procedimiento de preparación conforme al invento se obtienen la composición y las relaciones de isómeros siguientes, los cuales están distribuidos de la siguiente manera:

50 de 64 a 85 % en peso de un 4,4'-diaminodifenilalcano,  
de 3 a 20 % en peso, de manera preferida de 7 a 17 % en peso, de un 2,4'-diaminodifenilalcano, y  
≤ 2 % en peso de un 2,2'-diaminodifenilalcano.

Con el procedimiento conforme al invento se prepara de manera preferida el diaminodifenilmetano con la siguiente composición de isómeros:

- 5 de 64 a 85 % en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano,  
de 3 a 20 % en peso, de manera preferida de 7 a 17 % en peso, de 2,4'-diaminodifenilmetano, y  
≤ 2 % en peso de 2,2'-diaminodifenilmetano.

La proporción de compuestos de múltiples núcleos en la mezcla de isómeros del diaminodifenilalcano, en particular del diaminodifenilmetano, es de ≤ 15 % en peso, de manera preferida de < 15 % en peso. Como compuestos de múltiples núcleos se entienden en el marco del invento las moléculas que tienen más de dos núcleos aromáticos, en particular anillos de fenilo.

- 10 En el caso del procedimiento conforme al invento se obtienen la composición y las relaciones de isómeros siguientes, los cuales preferiblemente están distribuidos de la siguiente manera:  
de 74 a 85 % en peso de un 4,4'-diaminodifenilalcano,  
de 3 a 20 % en peso, de manera preferida de 7 a 15 % en peso, de un 2,4'-diaminodifenilalcano y  
≤ 1 % en peso, de manera preferida ≤ 0,8 % en peso, de un 2,2'-diaminodifenilalcano.

- 15 Con el procedimiento conforme al invento se prepara de manera preferente el diaminodifenilmetano (MDA) con la siguiente composición de isómeros:  
de 74 a 85 % en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano,  
de 3 a 20 % en peso, de manera preferida de 7 a 15 % en peso, de 2,4'-diaminodifenilmetano, y  
≤ 1 % en peso, de manera preferida ≤ 0,8 % en peso, de 2,2'-diaminodifenilmetano.

- 20 La proporción de compuestos de múltiples núcleos en esta variante especialmente preferida en la mezcla de isómeros del diaminodifenilalcano, en particular del diaminodifenilmetano, es de ≤ 10 % en peso, de manera preferida de < 10 % en peso.

Por el concepto de compuestos de múltiples núcleos se entienden en el marco del invento unas moléculas que tienen más de dos núcleos aromáticos, en particular anillos de fenilo.

- 25 Las impurezas causadas por unos compuestos N-metílicos en la mezcla de isómeros del diaminodifenilalcano, en particular del diaminodifenilmetano, son de ≤ 1,0 % en peso, de manera preferida de ≤ 0,5 % en peso y de manera especialmente preferida ≤ 0,3 % en peso. Esta distribución de isómeros es especialmente apropiada, para que, pasando por el diaminodiclohexilmetano, éstos sean transformados en el correspondiente compuesto de diisocianatodiclohexilmetano. La relación de isómeros, que se obtiene en el caso del procedimiento conforme al  
30 invento, determina también la subsiguiente relación de isómeros en el compuesto de diisocianato.

- Con el procedimiento conforme al invento se consigue, ya en el caso de la preparación del diaminodifenilalcano, la exigida relación de isómeros, sin que por medio de unos procedimientos de separación adicionales, que son complicados y caros, se tenga que ajustar primeramente esta relación de isómeros. También son desventajosos estos procedimientos de purificación puesto que en el presente caso se trata de unas sustancias muy reactivas, de  
35 manera tal que pueden aparecer unas posibles reacciones secundarias también al realizar la purificación o la destilación.

- Otra ventaja del procedimiento conforme al invento consiste en que la proporción de productos secundarios indeseados, en particular de compuestos N-metílicos, es muy pequeña. Los compuestos N-metílicos conducen, en el caso de la transformación ulterior en el diisocianato, a unos indeseados monoisocianatos y por consiguiente al  
40 empeoramiento de la calidad del producto.

- Los procedimientos del estado de la técnica, que trabajan con unos intercambiadores de iones de carácter ácido como catalizadores, conducen a unas proporciones manifiestamente más altas de isómeros de un 4,4'-diaminodifenilalcano. Así, los correspondientes contenidos en los ejemplos del documento de publicación EP 0 043 933 están situados en 94 % en peso, 92 % en peso y 91 % en peso respectivamente. Estos contenidos de isómeros  
45 son, sin embargo, demasiado altos, puesto que en el caso de la transformación ulterior en el compuesto de diisocianato alifático se inicia una cristalización, que es indeseada.

Los diaminodifenilalcanos obtenidos de acuerdo con el documento EP 0 043 933 deben por lo tanto ser ajustados, mediante unas etapas de procedimiento adicionales, tales como una etapa de destilación, al deseado contenido de isómeros, como más arriba ya se ha descrito con más detalle.

- 50 Otra ventaja del procedimiento conforme al invento se encuentra en su modo de realización ecológico y económico. De una manera preferida, la reacción catalítica se realiza a una temperatura de reacción situada en el intervalo de 80 a 140 °C, de manera especialmente preferida de 80 a 130 °C y de manera muy especialmente preferida de 80 a

120 °C. El período de tiempo de reacción que se necesita para la reacción catalítica es de manera preferida de desde 30 minutos hasta 5 horas, de manera especialmente preferida de desde 0,75 horas hasta 4,5 horas y de manera muy especialmente preferida de desde 0,75 horas hasta 3,0 horas.

5 Estos períodos de tiempo de reacción son considerablemente más bajos en comparación con el documento EP 0 043 933. A partir de los ejemplos del documento de publicación se desprende el hecho de que los períodos de tiempo de reacción están situados en el presente caso en hasta 20 horas y por lo tanto son aproximadamente veces más altos que en el caso del procedimiento conforme al invento. La temperatura de reacción es similarmente alta y esto significa un gasto de energía aproximadamente veinte veces más alto, con el fin de llevar a cabo la reacción.

10 El procedimiento conforme al invento posee por lo tanto la ventaja de que él se puede llevar a cabo de una manera más barata y más rentable y también de que a causa de la duración más corta de la reacción ella ofrece un más grande grado de conversión por unidad de tiempo.

15 También los rendimientos del procedimiento conforme al invento son más altos que en el estado de la técnica. Así, los rendimientos de acuerdo con el documento EP 0 043 933 en los ejemplos están situados en el intervalo de 60 a 78 %. En comparación con esto, en el caso del procedimiento conforme al invento se obtienen unos rendimientos globales de 80 a 95 %.

De manera preferida, las sustancias de partida, una amina aromática y un aldehído, se emplean en una relación de 5 : 1 a 15 : 1, de una manera más preferida de 7 : 1 a 12 : 1 y de manera muy especialmente preferida de 10 : 1. Se prefiere que la amina se emplee en un exceso, puesto que de esta manera se aumenta la selectividad. La amina en exceso puede ser separada por destilación después de que se haya terminado la reacción.

20 Como catalizadores se utilizan unos intercambiadores de iones mesoporosos de carácter ácido, que están basados en unos copolímeros de divinilbenceno y estireno, teniendo el catalizador unos centros ácidos en una concentración de 2 a 6 eq/kg de acuerdo con la norma DIN 54403. El catalizador se puede emplear en un estado seco o húmedo. Como grupos ácidos se utilizan de manera preferente unos grupos de ácidos sulfónicos. El catalizador se prepara p.ej. mediante una copolimerización de estireno con divinilbenceno y una sulfonación con una mezcla de ácido sulfúrico y oleum.

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo de manera preferida de un modo continuo, discontinuo o semicontinuo.

30 En una forma de realización preferida, la realización de la reacción se puede llevar a cabo en un recipiente con sistema de agitación, en una cascada de recipientes con sistemas de agitación, en un tubo de circulación, en uno o varios reactores de lecho sólido o en una columna. La reacción catalítica se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo.

35 Para la realización del procedimiento conforme al invento, las sustancias de partida, una amina aromática y un aldehído, se mezclan de un modo continuo o discontinuo. Entonces, la reacción catalítica se efectúa a unas temperaturas situadas en el intervalo de 80 a 140 °C. A continuación, la mezcla de isómeros de los diaminodifenilalcanos se aísla según unos usuales métodos de separación.

## 2ª Etapa

En la 2ª etapa, el objeto del invento es un procedimiento para la hidrogenación de las diaminas aromáticas para formar unas diaminas cicloalifáticas mediante una reacción de las diaminas aromáticas con hidrógeno en presencia de un catalizador.

40 En principio todas las diaminas aromáticas procedentes de la 1ª etapa son apropiadas para la hidrogenación con el fin de formar diaminas cicloalifáticas. Es muy especialmente preferida la hidrogenación del MDA para formar la metilendiciclohexildiamina (H<sub>12</sub>MDA).

45 Como catalizadores se pueden emplear en principio todos los compuestos que catalicen la hidrogenación de grupos fenilo. Pueden ser de esta índole unos catalizadores homogéneos o heterogéneos; son preferidos unos catalizadores heterogéneos.

En particular, se han manifestado como apropiados unos catalizadores constituidos sobre la base de níquel, cobalto, paladio, platino, rutenio y rodio, a solas o en forma de una mezcla.

50 Con el fin de aumentar la actividad, la selectividad y/o la durabilidad, los catalizadores pueden contener adicionalmente unos metales dopantes u otros agentes de modificación. Unos típicos metales dopantes son p.ej. Mo, Fe, Ag, Cr, Ni, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr y Mn así como los elementos de las tierras raras. Unos típicos agentes de

modificación son p.ej. aquellos con los que se puede influir sobre las propiedades de ácidos - bases de los catalizadores, tales como p.ej. metales alcalinos y alcalino-térreos o respectivamente compuestos de éstos, así como ácido fosfórico o ácido sulfúrico así como compuestos de éstos. Los catalizadores pueden emplearse en forma de polvos o de cuerpos moldeados, tales como p.ej. cuerpos extrudidos o polvos prensados. Pueden pasar a usarse unos catalizadores macizos, unos catalizadores del tipo de Raney o unos catalizadores con soporte. Unos apropiados materiales de soporte son p.ej. carbón activo, unos óxidos inorgánicos, en particular  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{MgO}$ , además unas bentonitas, unos alumosilicatos, unos caolines, unas arcillas y unos kieselgures (tierras de infusorios) así como los aluminatos de litio que se describen en los documentos EP 1 604 972 y EP 1 767 520. El metal activo puede ser aplicado sobre el material de soporte de un modo conocido por un experto en la especialidad, tal como p.ej. por impregnación, atomización o precipitación. Según sea el modo de realizar la producción del catalizador se necesitan otras etapas de preparación conocidas por un experto en la especialidad, tales como p.ej. las de desecación, calcinación, conformación y activación. Para efectuar la conformación, se pueden añadir opcionalmente otras sustancias auxiliares, tales como p.ej. grafito o estearato de magnesio.

De manera preferida, se emplean unos catalizadores con soporte que contienen rutenio, rodio o combinaciones de Rh/Ru como metales activos esenciales. Unos preferidos materiales de soporte son los que están constituidos sobre la base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

De manera preferida, se emplean aquellos catalizadores de los que es conocido que con ellos se puede preparar un  $\text{H}_{12}$ MDA con una proporción de trans-trans del isómero 4,4' comprendida entre 10 y 30 %, en particular entre 15 y 25 %. Tales catalizadores se describen por ejemplo en los documentos EP 1 366 812, EP 0 066 211, DE 100 54 347, EP 0 392 435, EP 0 630 882, EP 0 639 403 y US 5.545.756.

De manera especialmente preferida, se hidrogena en presencia de un catalizador soportado, que como metal activo contiene, aplicado sobre un soporte, rutenio a solas o en común con por lo menos un metal de los grupos secundarios I., VII. o VIII. del sistema periódico de los elementos en una proporción de 0,01 a 20 % en peso de metales activos, referida al catalizador soportado.

Es conocido que la proporción de los isómeros trans-trans-4,4' es dependiente no solamente del catalizador a solas, sino también de la temperatura de reacción, del grado de conversión y del período de tiempo de permanencia en el reactor. Las circunstancias puede deducirlas un experto en la especialidad a partir de las enseñanzas de los documentos ya citados así como de un artículo de G.F. Allen (Chem. Ind. 1988, 33, páginas 323 - 338). Con el fin de poder preparar de una manera deliberada y reproducible un  $\text{H}_{12}$ MDA con una determinada proporción de trans-trans del isómero 4,4', es importante por lo tanto controlar con exactitud la temperatura, el grado de conversión y el período de tiempo de permanencia en el reactor. Ciertamente, esto es posible en principio también en un reactor que se hace funcionar de una manera intermitente, pero de manera preferida la hidrogenación se lleva a cabo en unos reactores que se hacen funcionar de un modo continuo. Unos reactores apropiados para la hidrogenación continua son habituales para un experto en la especialidad y se describen p.ej. en el artículo de compendio "Reactor types and their industrial application" [Tipos de reactores y su aplicación industrial] en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Enciclopedia de Ullmann de la química industrial], 7ª edición online de 2007.

En una forma de realización preferida del invento, la hidrogenación continua de las diaminas aromáticas, en particular de la MDA, se lleva a cabo en unos reactores de lecho sólido. Se ha manifestado como ventajoso llevar a cabo la reacción en dos o más recintos de reacción que están conectados en serie. La ventaja de esta forma de realizar la reacción consiste sobre todo en que los recintos de reacción pueden ser calentados o enfriados independientemente unos de otros y de esta manera se establecen unas mejores posibilidades de regulación y control de la proporción de trans-trans-4,4'- $\text{H}_{12}$ MDA. Otra ventaja consiste en que una disminución de la actividad del catalizador se puede compensar de una manera más deliberada mediante una adaptación de las temperaturas, y en caso necesario son posibles unos cambios parciales de catalizador. Los recintos de reacción separados se pueden realizar p.ej. mediante dos o más reactores de lecho sólido conectados en serie, tales como p.ej. reactores de haces de tubos y/u hornos de cuba. Otra posibilidad consiste en colocar en un reactor unas cargas a granel de catalizador, que están separadas en el espacio entre ellas, que pueden ser calentadas o enfriadas mediante unos procedimientos que sean habituales para un técnico en la especialidad. Los reactores de lecho sólido se pueden hacer funcionar en el modo de operar en un sumidero, pero se prefiere un modo de operar en un lecho en corrimiento. El valor de LHSV (abreviatura inglesa que designa a la velocidad espacial horaria de líquido VEHL) está situado en el intervalo de 0,01 a un  $1 \text{ h}^{-1}$  (= litros de la amina aromática que se ha de hidrogenar por litro del catalizador de lecho sólido y hora).

La hidrogenación se efectúa a unas temperaturas situadas en el intervalo de 50 a 200 °C, de manera preferida entre 80 y 170 °C. La presión de hidrógeno está situada entre 1 y 30 MPa, de manera preferida entre 5 y 15 MPa.

Se prefiere una forma de realización, en la que la diamina aromática, en particular la MDA, es hidrogenada en el seno de un disolvente. La proporción del disolvente está situada entre 10 y 90 %, de manera preferida entre 50 y 90 %, referida a la masa de la solución. Unos apropiados disolventes son, por ejemplo, unos alcoholes primarios, secundarios y terciarios, mono- o plurivalentes, tales como metanol, etanol, n- e i-propanol y 1-, 2-, i- y terc.-butanol, etilenglicol, unos éteres mono(alquílicos de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ) de etilenglicol, unos éteres lineales, tales como unos

éteres di(alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) de etilenglicol, unos éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano; unos alcanos, tales como unos n- e iso-alcanos con 4-12 átomos de C, p.ej. n-pentano, n-hexano e isooctano, y unos alcanos cíclicos, tales como ciclohexano y decalina. Mientras que los alcoholes pueden conducir a una alquilación de los grupos amino, los éteres no tienen esta desventaja. Un disolvente preferido es el tetrahidrofurano. Un

5 disolvente puede ser el propio producto de la hidrogenación. La hidrogenación se puede llevar a cabo también en presencia de amoníaco o de una amina primaria, secundaria o terciaria o de una amina policíclica con un átomo de N puenteador.

Es especialmente preferido que como una mezcla de sustancias que se ha de hidrogenar se emplee una MDA en bruto, que contenga por lo menos 70 % en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano y de 0,01 a 2 % en peso de

10 compuestos N-metilicos. Asimismo es especialmente preferido que la mezcla de sustancias que se han de hidrogenar contenga 74 - 85 % en peso de 4,4'-MDA, 3 - 20 % en peso de 2,4'-MDA, menos que 1 % en peso de 2,2'-MDA y hasta 1 % en peso de compuestos N-metilicos. Asimismo es especialmente preferido que se obtenga en la 2ª etapa una mezcla de

15 sustancias de H<sub>12</sub>MDA con una proporción de trans-trans del isómero 4,4' comprendida entre 10 y 30 %, en particular entre 15 y 25 %, escogiéndose de una manera correspondiente las condiciones de reacción y el catalizador, tal como más arriba se ha descrito.

### 3ª Etapa

#### Generalidades

En la 3ª etapa del procedimiento es objeto del invento un procedimiento de múltiples etapas para la preparación libre de cloro o pobre en cloro y continua de unos diisocianatos cicloalifáticos, por medio de una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico (urea o unos compuestos equivalentes a la urea (tales como p.ej. carbonatos de alquilo y carbamatos de alquilo)) y unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos y un subsiguiente desdoblamiento térmico de los diuretanos para formar diisocianatos cicloalifáticos, en particular mediante el recurso de que los diuretanos cicloalifáticos se preparan de acuerdo con unos procedimientos de una

25 sola etapa, de dos etapas o alternativamente también de múltiples etapas, después de su síntesis por reacción de diaminas cicloalifáticas con un alcohol y urea y/o con derivados de urea, se liberan de los componentes que hierven a temperaturas bajas, a temperaturas intermedias y eventualmente a temperaturas altas, los diuretanos cicloalifáticos purificados de esta manera se desdoblan térmicamente mediando puesta en libertad de los deseados diisocianatos, una parte de la fracción de colas del desdoblamiento procedente del equipo de desdoblamiento se

30 retira de modo continuo, y después de un tratamiento o alternativamente sin ninguna purificación adicional, se reuretaniza con un alcohol y se recicla al proceso.

#### Variante I

Es objeto del invento en la 3ª etapa también un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)

35 
$$\text{OCN-R-NCO}$$

representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes en

40 unos diuretanos cicloalifáticos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes de la fórmula (III)

45



representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres de ácido carbamídico y en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unos diuretanos cicloalifáticos, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo;

50

- b) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y el alcohol así como opcionalmente los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico se devuelven a la etapa de reacción a);
- 5 c) la corriente de sustancias procedente de la etapa b), que contiene en lo esencial unos diuretanos, se separa por destilación en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de productos secundarios, que se retira;
- 10 d) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas b) y c), se desdobla térmicamente de un modo continuo en presencia de un catalizador, de un modo libre de disolventes, a unas temperaturas de 180 - 280 °C, de manera preferida de 200 - 260 °C, y bajo una presión de 0,1 - 200 mbar, de manera preferida de 0,2 - 100 mbar, de una manera tal que se retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 - 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 - 45 % en peso, referida a la alimentación;
- e) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato cicloalifático en bruto y en un alcohol;
- 15 f) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación, y la fracción de productos puros se aísla;
- g) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa d) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa e) en presencia o en ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 - 150 min, de manera preferida de 3 - 60 min, a unas temperaturas de 20 - 200 °C, de manera preferida de 50 - 170 °C y a una presión de 0,5 - 20 bares, de manera preferida de 1 - 15 bares, siendo la relación molar de 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;
- 20 h) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación f) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento d), pero de manera preferida a la etapa de uretanización g);
- 25 i) la fracción de cabezas, que ha resultado en caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización g) o se desecha;
- j) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa g) se devuelve a la etapa b);
- o
- k) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa g) se devuelve a la etapa de reacción a), con la condición de que la etapa g) se ha de llevar a cabo en presencia de unos catalizadores que se escogen de manera preferida entre los halogenuros de Fe(III) y/o Cu(I).
- 30

Según el procedimiento conforme al invento se pueden preparar unos diisocianatos cicloalifáticos en un funcionamiento continuo sin problemas y con muy buenas selectividades. De manera ventajosa, 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 unas diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II) como material de partida para la síntesis continua de diisocianatos se garantiza durante un largo período de tiempo una reacción que transcurre sin perturbaciones y con una alta selectividad.

35

#### Variante II

Es objeto del invento en la 3ª etapa también un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)

40 
$$\text{OCN-R-NCO}$$

representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos, y por un desdoblamiento térmico de éstos, realizándose que

45

- 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes de la fórmula (III)

5 R<sup>1</sup>-OH

representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres de ácido carbamídico y en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unos diuretanos cicloalifáticos, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo;

- 10 b) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y el alcohol, así como opcionalmente los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, se devuelven a la etapa de reacción a);
- 15 c) se prescinde completa o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que están eventualmente contenidos en la mezcla de reacción que se ha obtenido;
- d) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas b) y opcionalmente c), se desdobra térmicamente de un modo continuo en presencia de un catalizador y de un modo libre de disolventes, a unas temperaturas de 180 - 280 °C, de manera preferida de 200 - 260 °C, y bajo una presión de 0,1 - 200 mbar, de manera preferida de 0,2 - 100 mbar, de una manera tal que se retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 - 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 - 45 % en peso, referida a la alimentación;
- 20 e) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato cicloalifático en bruto y en un alcohol;
- 25 f) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación y la fracción de productos puros se aísla;
- g) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa d) se hace reaccionar parcial o completamente con el alcohol procedente de la etapa e) en presencia o en ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 - 150 min, de manera preferida de 3 - 60 min, a unas temperaturas de 20 - 200 °C, de manera preferida de 50 - 170 °C, y a una presión de 0,5 - 20 bares, de manera preferida de 1 - 15 bares, siendo la relación molar de 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;
- 30 h) la corriente de material reuretanzado procedente de la etapa g) se separa en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha;
- 35 i) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación f) se retira de un modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento d) o a la etapa de uretanización g);
- j) opcionalmente, la fracción de cabezas que ha resultado en el caso de la destilación con purificación f) del diisocianato cicloalifático en bruto, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización g);
- k) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa a), b) o d).

40 Según el procedimiento conforme al invento se pueden preparar unos diisocianatos cicloalifáticos en funcionamiento continuo sin problemas, con muy buenos rendimientos. Es ventajoso en el caso del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento, en particular, el hecho de que también en el caso del empleo de unas 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 temperaturas, que son muy viscosos por naturaleza, y también se garantizan a largo plazo una buena disponibilidad de las instalaciones y un buen rendimiento del procedimiento. Por lo demás, una ventaja del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento consiste en que él permite disminuir a un mínimo la cantidad del diuretano que ha de ser transferido a la fase de vapor y de esta manera se restringe el gasto de energía que se necesita.

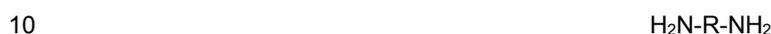
Variante III

Es objeto del invento en la 3ª etapa también un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)



5 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes de la fórmula (III)



representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres de ácido carbamídico y en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unos diuretanos cicloalifáticos, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo;

20 b) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y el alcohol así como opcionalmente los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, se devuelven a la etapa de reacción a);

25 c) se prescinde completa o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que están eventualmente contenidos en la mezcla de reacción que se ha obtenido;

30 d) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas b) y opcionalmente c), se desdobla térmicamente de un modo continuo en presencia de un catalizador y de un modo libre de disolventes, a unas temperaturas de 180 - 280 °C, de manera preferida de 200 - 260 °C, y bajo una presión de 0,1 - 200 mbar, de manera preferida de 0,2 - 100 mbar, de una manera tal que se retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 - 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 - 45 % en peso, referida a la alimentación;

e) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato cicloalifático en bruto y en un alcohol;

f) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación y la fracción de productos puros se aísla;

35 g) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa d) se separa en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha

40 h) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa g) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa e) en presencia o en ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 - 150 min, de manera preferida de 3 - 60 min, a unas temperaturas de 20 - 200 °C, de manera preferida de 50 - 170 °C y a una presión de 0,5 - 20 bares, de manera preferida de 1 - 15 bares, siendo la relación molar de 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;

45 i) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación f) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento d) o a la etapa de uretanización h);

j) opcionalmente, la fracción de cabezas que ha resultado en el caso de la destilación con purificación f) del diisocianato cicloalifático en bruto se devuelve asimismo a la etapa de uretanización h);

k) la corriente de material reuretanzado procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa b);

o

l) la corriente de material reuretanzado procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa de reacción a), con la condición de que la etapa h) se ha de llevar a cabo en presencia de unos catalizadores, que se escogen entre los halogenuros de Fe(III) y/o Cu(I).

Según el procedimiento conforme al invento se pueden preparar unos diisocianatos cicloalifáticos en funcionamiento continuo sin problemas, con muy buenos rendimientos. Es ventajoso en el caso del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento, en particular, el hecho de que también en el caso del empleo de unas 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 temperaturas, que son muy viscosos por naturaleza, y también se garantizan a largo plazo una buena disponibilidad de las instalaciones y un buen rendimiento del procedimiento. Por lo demás, una ventaja del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento consiste en que él permite disminuir a un mínimo la cantidad del diuretano que ha de ser transferido a la fase de vapor y de esta manera se restringe el gasto de energía que se necesita.

Variante IV

Es objeto del invento en la 3ª etapa también un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)



representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y con unos alcoholes en unos diuretanos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, estando unidos los dos átomos de nitrógeno directamente a por lo menos un anillo cíclico de hidrocarburo y estando dispuestos entre ellos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y en presencia de unos alcoholes de la fórmula (III)

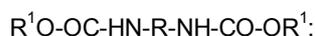


representando  $\text{R}^1$  un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unas cicloalquilenbisureas de la fórmula (IV)



representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno que flanquean a R han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo de un modo continuo;

b) la resultante cicloalquilenbisurea en bruto se transforma, en un segundo reactor, con el alcohol de la fórmula (III) que se ha empleado en la etapa a) como disolvente, mediando una expulsión continua del amoníaco puesto en libertad, en un cicloalquendiuretano de la fórmula (V)



c) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido 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 completa o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que eventualmente están contenidos en la mezcla de reacción que se ha obtenido;

- 5 e) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas c) y d), se desdobra térmicamente de un modo continuo y de un modo libre 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 retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida a la alimentación;
- f) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato en bruto y en un alcohol;
- g) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación y la fracción de productos puros se aísla;
- 10 h) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa e) se separa en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha;
- 15 i) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa h) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa f) en presencia o en 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 a una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar de 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;
- j) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación g) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización i);
- 20 k) opcionalmente, la fracción de cabezas, que ha resultado en el caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático en bruto, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización i);
- l) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa i) se devuelve a la etapa b) y/o c).

25 Según el procedimiento conforme al invento se pueden preparar unos diisocianatos cicloalifáticos en funcionamiento continuo sin problemas, con muy buen rendimiento. Es ventajoso en el caso del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento, en particular, el hecho de que también en el caso del empleo de unas 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 temperaturas, que son muy viscosos por naturaleza, y también se garantizan a largo plazo una buena disponibilidad de las instalaciones y un buen rendimiento del procedimiento. Por lo demás, una ventaja del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento consiste en que él permite disminuir a un mínimo la cantidad del diuretano que ha de ser transferido a la fase de vapor y de esta manera se restringe el gasto de energía que se necesita.

#### Variante V

Es objeto del invento en la 3ª etapa también un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)

35 
$$\text{OCN-R-NCO}$$

representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y con unos alcoholes en unos diuretanos, y por un desdoblamiento térmico de éstos, realizándose que

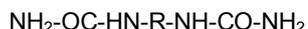
- a) se hacen reaccionar unas diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II)



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



representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unas cicloalquilenbisureas de la fórmula (IV)



5 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno que flanquean a R han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo de un modo continuo;

10 b) la resultante cicloalquilenbisurea en bruto se transforma, en un segundo reactor, con el alcohol de la fórmula (III) que se ha empleado en la etapa a) como disolvente, mediando una expulsión continua del amoníaco puesto en libertad, en un cicloalquilen diuretano de la fórmula (V)



c) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido 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);

15 d) la corriente de sustancias procedente de la etapa c) se separa por destilación en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de productos secundarios, que se retira,

e) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas c) y d), se desdobla térmicamente en presencia de un catalizador de un modo libre 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 retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida a la alimentación;

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

g) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación y la fracción de productos puros se aísla;

25 h) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa e) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa f) en presencia o en 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 a una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar de 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;

30 i) opcionalmente la reacción de reuretización h) se lleva a cabo en presencia de unos catalizadores especiales, que se escogen entre los halogenuros de Fe(III) y/o Cu(I);

j) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación g) se retira de un modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización h);

35 k) opcionalmente, la fracción de cabezas, que ha resultado en el caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático en bruto, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización h);

l) la corriente de material reuretizado procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa c).

40 Según el procedimiento conforme al invento se pueden preparar unos diisocianatos cicloalifáticos en funcionamiento continuo sin problemas, con muy buen rendimiento. Mediante la renuncia a la devolución de la corriente de material reuretizado, que es variable en cuanto a su composición, a la preparación de diuretanos, resultan dos ventajas para el procedimiento de múltiples etapas conforme al invento: Por un lado, el reactor para los diuretanos es cargado con una corriente másica que es pequeña en comparación con la del estado de la técnica, de manera tal que se pueden fomentar unos potenciales ahorros de costos mediante una ejecución del reactor con un tamaño más pequeño. Por otro lado, está garantizado que la síntesis de diuretanos se pueda llevar a cabo en cualquier momento

45 en unas relaciones estequiométricas definidas y optimizadas en el sentido del rendimiento.

Variante VI

Es objeto del invento en la 3ª etapa también un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la fórmula (I)



5 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y con unos alcoholes en unos diuretanos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, estando unidos los dos átomos de nitrógeno directamente a por lo menos un anillo cíclico de hidrocarburo y estando dispuestos entre ellos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y en presencia de unos alcoholes de la fórmula (III)



representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de unos catalizadores para formar unas cicloalquilenbisureas de la fórmula (IV)



20 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno que flanquean a R han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo de un modo continuo;

25 b) la resultante cicloalquilenbisurea en bruto es transformada, en un segundo reactor, con el alcohol de la fórmula (III) que se ha empleado como disolvente en la etapa a), mediando una expulsión continua del amoníaco puesto en libertad, en un cicloalquendiuretano de la fórmula (V)



c) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido 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);

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

35 e) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas c) y d), se desdobla térmicamente de un modo continuo de un modo libre de disolventes en presencia de un catalizador 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 manera tal que se retira constantemente desde el sumidero una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida a la alimentación;

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

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

40 h) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa e) se hace reaccionar parcial o completamente con el alcohol procedente de la etapa f) en presencia o en 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 a una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar de 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;

45

- i) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa h) es separada en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos, rica en componentes que hierven a altas temperaturas, se retira desde el proceso y se desecha;
- 5 j) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación g) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización h);
- k) opcionalmente, la fracción de cabezas que ha resultado en el caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático en bruto se devuelve asimismo a la etapa de uretanización h);
- l) la corriente de material reuretanizado purificada procedente de la etapa i) se devuelve a la etapa b) y/o c) o e).
- 10 Según el procedimiento conforme al invento, en particular según las variantes, se pueden preparar unos diisocianatos cicloalifáticos sin problemas, con muy buen rendimiento. Es ventajoso, en el caso del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento, en particular, el hecho de que también en el caso del empleo de unas diaminas alifáticas de la fórmula (II) como material de partida para la síntesis continua de diisocianatos, se pueden evitar unas deposiciones, que son favorecidas en particular por los componentes que hierven a altas temperaturas, que por
- 15 naturaleza son muy viscosos, y también a largo plazo se garantizan una buena disponibilidad de las instalaciones y un buen rendimiento del procedimiento. Por lo demás, una ventaja del procedimiento de múltiples etapas conforme al invento consiste en que él permite disminuir a un mínimo la cantidad del diuretano que se ha transferir a la fase de vapor, y de esta manera se restringe el gasto de energía que es necesario.
- Otra ventaja es la renuncia al fosgeno. Según sea el tipo del catalizador, que se emplee en la 3ª etapa, también esta
- 20 3ª etapa está libre de cloro, cuando se utiliza un catalizador sin cloro. Si se emplea un catalizador con cloro, ésta 3ª etapa trabaja de un modo pobre en cloro, lo que significa que el contenido de cloro (calculado como el ión de cloro, P.M. = 35,45 g/mol) es más pequeño que 100 ppm, de manera preferida más pequeño que 50 ppm, de manera especialmente preferida más pequeño que 20 ppm, referido a todas las cantidades de sustancias que están presentes en la 3ª etapa.
- 25 Para la preparación de los diuretanos cicloalifáticos monómeros, las diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II) se llevan a reacción con urea y/o con derivados de urea y con un alcohol de la fórmula (III), eventualmente también de unas mezclas de tales alcoholes, pero eventualmente no de manera preferida en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres de ácido carbamídico, en ausencia o en presencia de unos catalizadores a unas temperaturas de reacción de 100 - 270
- 30 °C y una presión de 0,5 - 80 bares, en el transcurso de 2 a 20 horas. La reacción puede efectuarse en una, dos o también más etapas en una cascada de recipientes de reacción, que se hace funcionar de un modo continuo, o en un reactor de destilación a presión. Se prefiere la variante que transcurre a través de unos reactores de destilación.
- El amoníaco que se ha puesto en libertad se expulsa de un modo continuo mediante unos vapores de alcohol, siendo retirada de manera preferida por la cabeza la cantidad incorporada de alcohol en común con el amoníaco
- 35 formado, y siendo liberada del amoníaco restante después de una condensación parcial en una columna de recuperación del alcohol y siendo devuelta al sumidero.
- Con el fin de aumentar la velocidad de reacción, los diuretanos cicloalifáticos se pueden preparar en presencia de unos catalizadores. 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 VIIB del sistema periódico de los elementos, definidos de acuerdo con el Handbook of Chemistry and
- 40 Physics [Manual de química y física] 14ª edición, publicado por Chemical Rubber Publishing Co. 2310 Superior Ave. N.E. Cleveland, Ohio, por ejemplo unos halogenuros tales como unos cloruros y bromuros, sulfatos, fosfatos, nitratos, 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:
- 45 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 unos típicos catalizadores se han de mencionar los siguientes compuestos: etanolato de litio, butanolato de litio, metanolato de sodio, terc.-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),
- 50 cloruro de zinc, octoato de zinc, tetrabutanolato de titanio, tricloruro de vanadio, acetilacetato 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 eventualmente también en forma de sus hidratos o amoniacatos. Se prefiere prescindir en este lugar del empleo de catalizadores. En el caso de que se empleen unos catalizadores con un contenido de cloro, no deben de
- 55 sobrepasarse los intervalos para el contenido de cloro, generales y preferidos, que más arriba se han mencionado.

Son compuestos de partida para el procedimiento conforme al invento unas diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II) ya mencionada más arriba, unos alcoholes de la fórmula (III) ya mencionada más arriba, así como urea y/o unos derivados de urea (derivados de ácido carbónico) que son apropiados como agentes de carboxilación, en ausencia o en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres alquílicos de ácido carbamídico. La urea puede pasar a emplearse en una forma acondicionada o no acondicionada. De manera preferida, se emplea una urea no acondicionada, siendo posibles diferentes formas de presentación, tales como p.ej. las de píldoras, granulados, cristales, masas fundidas, soluciones o suspensiones. De manera preferida, se emplea la urea en forma de una masa fundida.

En principio son apropiadas conforme al invento todas las diaminas cicloalifáticas de la fórmula (II).

Unas preferidas diaminas apropiadas de la fórmula (II) son aquellas, tales como las diaminas que se han preparado en la 2ª etapa (de hidrogenación), de manera preferida 1,4-diamino-ciclohexano, 4,4'-metilen-diciclohexildiamina, 2,4-metilen-diciclohexildiamina, 2,2'-metilen-diciclohexildiamina (H<sub>12</sub>MDA) por lo tanto un diaminodifenilmetano perhidrogenado (MDA). El MDA resulta, tal como se ha descrito dentro de la 1ª etapa, en forma de una mezcla de isómeros a base de 4,4'-, 2,4- y 2,2'-MDA. El H<sub>12</sub>MDA se obtiene por hidrogenación completa de un MDA de acuerdo con la 2ª etapa y como consecuencia de ello es una mezcla de metilen-diciclohexildiaminas (H<sub>12</sub>MDA) isómeras, a saber 4,4'-, 2,4- y 2,2'-H<sub>12</sub>MDA. De manera preferida, como diaminas de la fórmula (II) se emplean 4,4'-metilen-diciclohexildiamina, 2,4-metilen-diciclohexildiamina y 2,2'-metilen-diciclohexildiamina así como también unas mezclas arbitrarias de por lo menos dos de estos isómeros.

Es especialmente preferido que como diamina de la fórmula (II) se emplee una mezcla de sustancias de H<sub>12</sub>MDA con por lo menos 70 % en peso de 4,4'-H<sub>12</sub>MDA. Es asimismo especialmente preferido que la mezcla de sustancias de H<sub>12</sub>MDA que se emplea, contenga 74 - 85 % en peso de 4,4'- H<sub>12</sub>MDA, 3 - 20 % en peso de 2,4'- H<sub>12</sub>MDA y menos que 1 % en peso de 2,2'- H<sub>12</sub>MDA. Por lo demás, se prefiere especialmente que se emplee una mezcla de sustancias de H<sub>12</sub>MDA con una proporción de trans-trans del isómero 4,4', que está comprendida entre 10 y 30 %, en particular entre 15 y 25 %.

Como alcoholes de la fórmula (III) son apropiados unos alcoholes alifáticos o cicloalifáticos arbitrarios. Se han de mencionar a modo de ejemplo unos alcanos de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> tales como p.ej. metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-hexanol o ciclohexanol. De manera preferida se utiliza como alcohol el 1-butanol.

En el marco de la conversión química de la mezcla de reacción se pone en libertad amoníaco, cuya eliminación desde el equilibrio de reacción se ha manifestado como ventajosa. Al efectuar la descarga del amoníaco desde el reactor hay que 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 cubrimiento mediante un 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. La mezcla en forma de vapor a base de un alcohol y amoníaco, que ha sido retirada, puede ser conducida a una columna de destilación, de manera preferida bajo la presión del reactor de destilación a presión y sin condensarla previamente, con el fin de obtener un alcohol libre de amoníaco, que es devuelto al proceso. Con el fin de evitar un cubrimiento del reactor de reflujo con un carbamato de amonio, se deja en éste una correspondiente proporción de un alcohol con el fin de ajustar la temperatura en la cabeza (parte superior) a por lo menos 60 °C.

El alcohol en exceso, los carbonatos de dialquilo, siempre y cuando que éstos se hubieron formado o estuviesen presentes en la mezcla de reacción, o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, o unas mezclas de por lo menos dos de estos componentes, se separan de manera ventajosa en dos etapas. A partir de la primera etapa, la mezcla de reacción es descomprimida a una presión de 1 - 500 mbar, de manera preferida de 2 - 150 mbar, y de esta manera es separada en unos vapores gaseosos, que contienen la cantidad predominante del alcohol así como eventualmente unos carbonatos de dialquilo y unos ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y se separan en un material descargado líquido. En la segunda etapa, el material descargado líquido es liberado, mediante una evaporación en capa delgada a 180 - 250 °C, de manera preferida de 200 - 230 °C, y a una presión de 0,1 - 20 mbar, de manera preferida de 1 - 10 mbar, del alcohol restante eventualmente presente así como de los componentes que hierven a una temperatura intermedia tales como los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, de manera tal que el residuo se compone en lo esencial a base del poliuretano monómero, de manera preferida del diuretano, y eventualmente de unos oligómeros que hierven a altas temperaturas.

A continuación se efectúa un tratamiento ulterior tal como se indica en las variantes individuales.

Se puede prescindir eventualmente de manera completa o parcial de una separación de los componentes que hierven a altas temperaturas, que eventualmente están contenidos en la mezcla de reacción.

Opcionalmente, la corriente líquida de sustancias procedente de la preparación de diuretanos, que se ha obtenido después de una separación de unos componentes que hierven a temperaturas bajas e intermedias y que contiene

eventualmente unos oligómeros que hierven a altas temperaturas, se puede separar, preferiblemente con ayuda de un evaporador en capa delgada o de recorrido corto, a una temperatura de 180 - 260 °C, de manera preferida de 200 - 240 °C y bajo una presión de 0,01 - 10 mbar, de manera preferida de 0,02 - 5 mbar, por destilación en una corriente de materiales valiosos, que contiene los diuretanos monómeros y los productos secundarios que hierven a más 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 desde el procedimiento de preparación y usualmente se desecha como un residuo no aprovechable materialmente.

Opcionalmente, la corriente de sustancias que contiene eventualmente unos oligómeros que hierven a altas temperaturas, antes de su purificación por destilación que más arriba se ha descrito, puede ser subdividida también en dos corrientes parciales, una de las cuales es aportada directamente a la reacción de desbloqueo y la otra pasa en primer lugar por la separación de los componentes que hierven a altas temperaturas, que se ha descrito más arriba.

La corriente de materiales valiosos que contiene los diuretanos monómeros y los productos secundarios que hierven a más bajas temperaturas, se desdobra térmicamente de un modo continuo, parcialmente en un apropiado dispositivo, de un modo libre de disolventes en una fase líquida, en presencia de unos catalizadores a unas temperaturas de 180 - 280 °C, de manera preferida de 200 - 260 °C, y bajo una presión de 0,1 - 200 mbar, de manera preferida de 0,2 - 100 mbar. El grado de conversión de un diuretano en un diisocianato en el dispositivo para el desdoblamiento térmico se puede escoger de un modo ampliamente libre en dependencia del diuretano utilizado y está situado usualmente en un intervalo de 10 - 95 % en peso, de manera preferida de 35 - 85 % en peso de la cantidad aportada de diuretano (= la alimentación). La porción que no se desdobra de la mezcla de reacción, que contiene unos diuretanos no convertidos químicamente, productos secundarios que hierven a altas temperaturas y otros productos secundarios aprovechables de nuevo y no aprovechables, se retira de un modo continuo. La proporción del material retirado se ajusta entre otras cosas al deseado grado de conversión y a la deseada capacidad de la reacción de desdoblamiento y se puede determinar experimentalmente con facilidad. Ella es usualmente de 10 - 60 % en peso, de manera preferida de 15 - 45 % en peso, referida a la 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 unos cloruros de zinc o estaño así como unos óxidos de zinc, manganeso, hierro o cobalto, siendo añadido dosificadamente el catalizador en forma de una solución o suspensión al 0,01 - 25 % en peso, de manera preferida al 0,05 - 10 % en peso, de manera preferida en el alcohol que también se utiliza para la preparación de los uretanos, en una cantidad de 5 - 200 ppm, de manera preferida de 10 - 100 ppm. En este caso, la cantidad de cloro (calculada como el ion de cloro, P. M. = 35,45 g/mol) es de menos que 100 ppm, de manera preferida de menos que 50 ppm, referida a todas las cantidades de sustancias que están presentes en el desdoblamiento. De manera especialmente preferida, el desdoblamiento se lleva a cabo con un contenido de cloro, que resulta a partir del catalizador empleado, más pequeño que 20 ppm (tal como se ha definido).

Como dispositivos de desdoblamiento son adecuados por ejemplo unos reactores de desdoblamiento con forma cilíndrica, tales como p.ej. unos hornos de tubos o preferiblemente unos evaporadores, por ejemplo unos evaporadores de película descendente, en capa delgada o a granel, tales como p.ej. unos evaporadores de Robert, unos evaporadores de Herbert, unos evaporadores del tipo de Caddle, unos evaporadores de Oskar y unos evaporadores de bujías de calentamiento.

En principio se trata de mantener lo más pequeño que sea posible en la zona de desdoblamiento el período de tiempo medio de permanencia de los grupos de isocianato, que son puestos en libertad forzosamente al realizar el desbloqueo del alcohol, y de esta manera restringir a un mínimo las reacciones secundarias indeseadas.

De manera preferida, el desdoblamiento se lleva a cabo en una columna combinada de desdoblamiento y rectificación, que está provista, para la aportación de energía en el sumidero con un evaporador de 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 diisocianato en bruto, y en la cabeza, con un condensador para el reflujo y la retirada de alcohol puro.

Los productos de desdoblamiento formados al realizar el desdoblamiento térmico, que se componen sobre todo de un alcohol, de un diisocianato y de unos diuretanos desdoblados parcialmente, son separados por rectificación a unas temperaturas de 95 - 260 °C y a una presión de 0,5 - 250 mbar, en un alcohol y en una mezcla en bruto de diisocianatos - que de manera preferida se compone de un diisocianato cicloalifático, de un diisocianato cicloalifático desdoblado parcialmente 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 que más arriba se ha citado.

La mezcla en bruto obtenida de manera preferida por rectificación, que se compone de un diisocianato cicloalifático, de un diuretano cicloalifático desdoblado parcialmente y eventualmente de unas pequeñas proporciones de un

diuretano cicloalifático, es purificada por destilación a una temperatura de 95 - 260 °C y una presión de 0,5 - 150 mbar.

5 Las corrientes de productos que se han retirado durante el desdoblamiento o después del desdoblamiento, o que se han obtenido por tratamiento, se pueden reuretanzar tal como más arriba se ha descrito (por ejemplo en la variante I g) y k); en la variante III h) y l); y en la variante IV i) y l)).

10 En tal caso la correspondiente mezcla de reacción se hace reaccionar con un alcohol, en presencia o en ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 - 150 min, de manera preferida de 3 - 60 min, a unas temperaturas de 20 - 200 °C, de manera preferida de 50 - 170 °C, y a una presión de 0,5 - 20 bares, de manera preferida de 1 - 15 bares. La reacción se puede llevar a cabo en una cascada continua de recipientes o en un reactor de tubos. Como catalizadores entran en consideración fundamentalmente todos los catalizadores que favorecen la reacción de NCO/OH. A modo de ejemplo, se han de exponer octoato de estaño, laurato de dibutil-estaño, dicloruro de estaño, dicloruro de zinc y trietilamina. La reuretanzación se puede llevar a cabo también en presencia de unos halogenuros de Fe(III) o Cu(I) o de unas mezclas de ellos. A modo de ejemplo, se han de exponer cloruro de Fe(III), bromuro de Fe(III), cloruro de Cu(I) y bromuro de Cu(I). El empleo de estos catalizadores no excluye fundamentalmente  
15 la simultánea utilización de otros catalizadores, que sirven para realizar la aceleración de la uretanización. Se emplean de manera preferida los halogenuros de Fe(III) o de Cu(I) o unas mezclas de ellos sin ninguna utilización adicional de otros catalizadores. En tal caso, la cantidad de cloro (calculada como el ion de cloro, P.M. = 35,45 g/mol) es de menos que 100 ppm, de manera preferida de menos que 50 ppm, referida a todas las cantidades de sustancias que están presentes en la mezcla de reacción (de reuretanzación).

20 A continuación se procede ulteriormente tal como se ha descrito en los procedimientos individuales. Otros datos técnicos acerca de los procedimientos individuales los puede deducir un experto en la especialidad a partir de los documentos EP 1 512 680, EP 1 512 681, EP 1 512 682, EP 1 593 669, EP 1 602 643 y EP 1 634 868.

25 Con el procedimiento de múltiples etapas de acuerdo con el invento para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos, mediando devolución y retirada de los productos secundarios, se puede garantizar para unos diisocianatos cicloalifáticos destilables, durante un largo período de tiempo, una reacción que transcurre sin perturbaciones con una alta selectividad. El procedimiento conforme al invento es adecuado en particular para la preparación de unos diisocianatos cicloalifáticos con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, tales como 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-metilen-diciclohexildiisocianato (4,4'-H<sub>12</sub>MDI), 2,2'-metilen-diciclohexildiisocianato (2,2'-H<sub>12</sub>MDI), 2,4-metilen-diciclohexildiisocianato (2,4-H<sub>12</sub>MDI) o también unas mezclas de  
30 los metilen-diciclohexildiisocianatos isómeros que más arriba se han mencionado, tal como resultan por ejemplo de un modo natural al realizar la transformación del H<sub>12</sub>MDA (MDA perhidrogenado) en el H<sub>12</sub>MDI.

35 De manera especialmente preferida, partiendo de la mezcla de isómeros a base de 4,4'-MDA, 2,4'-MDA y 2,2'-MDA, que se ha obtenido de manera preferida en la primera etapa, y por una subsiguiente hidrogenación para formar las correspondientes mezclas de isómeros del H<sub>12</sub>MDA, se prepara la mezcla de isómeros, que ha resultado a partir de ella, de 4,4'-H<sub>12</sub>MDI con un correspondiente contenido de trans-trans, de 2,4'-H<sub>12</sub>MDI y de 2,2'-H<sub>12</sub>MDI.

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

El procedimiento conforme al invento es descrito más adelante a modo de ejemplos.

Ejemplos

1ª Etapa: Preparación de diaminodifenilmetano (MDA)

#### 45 Ejemplos 1 y 2

232,5 g de anilina y 60 g de la resina intercambiadora de iones húmeda, que contiene grupos de ácido sulfónico, Amberlyst 36Wet, se reunieron en un recipiente con sistema de agitación bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> y se calentaron mediando agitación a 80 o respectivamente 100 °C. A estas temperaturas se añadieron dosificadamente 40 g de una solución de formaldehído (con 37 % en peso de formaldehído en agua), que corresponden a una relación molar de  
50 anilina / formalina de 5 : 1, en el transcurso de 60 minutos.

La resina intercambiadora de iones empleada tiene, según la hoja de datos de producto del fabricante, una concentración de los centros ácidos de por lo menos 5,4 eq/kg y un diámetro medio de poros de 240 Å (que corresponden a 24 nm).

- 5 La composición del producto de reacción MDA (según un análisis por cromatografía de gases después de haber retirado la anilina presente en exceso) después de 60 minutos se representa como sigue:

Nº	Temp. °C	Isómero 2,2' % en peso	Isómero 2,4' % en peso	Isómero 4,4' % en peso	Compuesto N-metilico % en peso	Compuesto de múltiples núcleos % en peso
1	80	0,159	9,378	79,917	0,102	10,443
2	100	0,198	10,986	76,829	0,150	11,837

El rendimiento es alto y asciende a 89,5 % en el Ejemplo 1 y a 88 % en el Ejemplo 2

### Ejemplos 3 hasta 6

- 10 232,5 g de anilina y 60 g de la resina intercambiadora de iones húmeda, que contiene grupos de ácido sulfónico, Amberlyst 36Wet, se reunieron en un recipiente con sistema de agitación bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> y se calentaron mediando agitación a 80 o respectivamente 120 °C. A estas temperaturas se añadieron dosificadamente 20 g de una solución de formaldehído (con 37 % en peso de formaldehído en agua), que corresponden a una relación molar de anilina / formalina de 10 : 1, en el transcurso de 60 minutos.

- 15 La resina intercambiadora de iones empleada tiene, según la hoja de datos de producto del fabricante, una concentración de los centros ácidos de por lo menos 5,4 eq/kg y un diámetro medio de poros de 240 Å (que corresponden a 24 nm).

La composición del producto de reacción MDA (según un análisis por cromatografía de gases después de haber retirado la anilina presente en exceso) se representa como sigue:

Nº	Temp. °C	Isómero 2,2' % en peso	Isómero 2,4' % en peso	Isómero 4,4' % en peso	Compuesto N-metilico % en peso	Compuesto de múltiples núcleos % en peso
3	80	0,362	10,905	79,996	0,025	8,711
4	100	0,380	12,593	77,572	0,128	9,362
5	110	0,525	13,835	75,933	0,137	9,569
6	120	0,748	15,224	74,224	0,153	9,846

- 20 También estos Ejemplos muestran que la relación de isómeros solicitada se puede producir sin otras etapas de purificación o destilación. Los periodos de tiempo de reacción, que se necesitaron para la conversión química completa del formaldehído, fueron de 240 minutos para el Ejemplo 3, de 140 minutos para el Ejemplo 4 y de 60 minutos para los Ejemplos 5 y 6. Las selectividades (los rendimientos) son altas (altos) y ascienden a 91,3 % en el Ejemplo 3, a 90,5 % en el Ejemplo 4, a 90,3 % en el Ejemplo 5 y a 90,2 % en el Ejemplo 6.

### 25 Ejemplo 7

- 30 232,5 g de anilina y 60 g de la resina intercambiadora de iones húmeda, que contiene grupos de ácido sulfónico, Amberlyst 15Wet, se reunieron en un recipiente con sistema de agitación bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> y se calentaron mediando agitación a 100 °C. La resina intercambiadora de iones empleada tiene, según la hoja de datos de producto del fabricante, una concentración de los centros ácidos de por lo menos 4,7 eq/kg y un diámetro medio de poros de 300 Å (que corresponden a 30 nm). A esta temperatura se añadieron dosificadamente 20 g de una solución de formaldehído (con 37 % en peso de formaldehído en agua), que corresponden a una relación molar de anilina / formalina de 10 : 1, en el transcurso de 60 minutos

La composición del producto de reacción (según un análisis por cromatografía de gases después de haber retirado la anilina presente en exceso) se representa como sigue:

Nº	Temp. °C	Isómero 2,2' % en peso	Isómero 2,4' % en peso	Isómero 4,4' % en peso	Compuesto N-metilico % en peso	Compuesto de múltiples núcleos % en peso
7	100	0,14	12,82	79,32	0,37	7,28

5 El Ejemplo muestra que la relación de isómeros solicitada se puede producir sin otras etapas de purificación o destilación. Los periodos de tiempo de reacción que se necesitaron para la conversión química completa del formaldehído, fueron de 60 minutos para el Ejemplo. La selectividad (los rendimientos) es alta (son altos) y asciende a 90,3 %.

#### Ejemplo 8

10 93,1 g de anilina y 10 g de la resina intercambiadora de iones húmeda, que contiene grupos de ácido sulfónico, Amberlyst 35Wet, se reunieron en un recipiente con sistema de agitación bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> y se calentaron a 120 °C mediando agitación. A esta temperatura se añadieron dosificadamente 8,1 g de una solución de formaldehído (con 37 % en peso de formaldehído en agua), que corresponden a una relación molar de anilina / formalina de 10 : 1, en el transcurso de 60 minutos. La resina intercambiadora de iones empleada tiene, según la hoja de datos de producto del fabricante, una concentración de los centros ácidos de por lo menos 5,2 eq/kg y un diámetro medio de poros de 300 Å (que corresponden a 30 nm).

15 La composición de la mezcla de reacción (según un análisis por cromatografía de gases después de haber retirado la anilina presente en exceso) se representa como sigue: 0,9 % de 2,2 MDA; 16,8 % de 2,4 MDA; 70,6 % de 4,4 MDA; 0,06 % de N-metil-MDA y 11,7 % de compuestos de múltiples núcleos. El rendimiento fue de 88,2 %.

#### Ejemplo 9

20 93,1 g de anilina y 10 g de la resina intercambiadora de iones húmeda, que contiene grupos de ácido sulfónico, Amberlyst 39Wet, se reunieron en un recipiente con sistema de agitación bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> y se calentaron a 120 °C mediando agitación. A esta temperatura se añadieron dosificadamente 8,1 g de una solución de formaldehído (con 37 % en peso de formaldehído en agua), que corresponden a una relación molar de anilina / formalina de 10 : 1, en el transcurso de 60 minutos. La resina intercambiadora de iones empleada tiene, según la hoja de datos de producto del fabricante, una concentración de los centros ácidos de por lo menos 5,0 eq/kg y un diámetro medio de poros de 230 Å (que corresponden a 23 nm).

25 La composición de la mezcla de reacción (según un análisis por cromatografía de gases después de haber retirado la anilina presente en exceso) se representa como sigue: 1,5 % de 2,2 MDA; 17,9 % de 2,4 MDA; 66,8 % de 4,4 MDA; 0,06 % de N-metil-MDA y 13,8 % de compuestos de múltiples núcleos. El rendimiento fue de 86,1 %.

#### Ejemplo 10

30 93,1 g de anilina y 10 g de la resina intercambiadora de iones húmeda, que contiene grupos de ácido sulfónico, Amberlyst 70Wet, se reunieron en un recipiente con sistema de agitación bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> y se calentaron a 120 °C mediando agitación. A esta temperatura se añadieron dosificadamente 8,1 g de una solución de formaldehído (con 37 % en peso de formaldehído en agua), que corresponden a una relación molar de anilina / formalina de 10 : 1, en el transcurso de 60 minutos. La resina intercambiadora de iones empleada tiene, según la hoja de datos de producto del fabricante, una concentración de los centros ácidos de por lo menos 2,55 eq/kg y un diámetro medio de poros de 220 Å (que corresponden a 22 nm).

La composición de la mezcla de reacción (según un análisis por cromatografía de gases después de haber retirado la anilina presente en exceso) se representa como sigue: 1,1 % de 2,2 MDA; 15,9 % de 2,4 MDA; 69,4 % de 4,4 MDA; 0,03 % de N-metil-MDA y 13,6 % de compuestos de múltiples núcleos. El rendimiento fue de 86,3 %.

40 Los Ejemplos muestran que la solicitada relación de isómeros se puede producir sin otras etapas de purificación o destilación. La selectividad (S) de la reacción se calcula a partir de la relación entre la cantidad formada de sustancias del producto deseado (P) (aquí la suma de los isómeros 2,2', 2,4' y 4,4' del MDA) y de la cantidad de sustancia del componente clave (K) (aquí el formaldehído) que se ha convertido químicamente, tomando en consideración las cifras estequiométricas (v). Para el funcionamiento con sales es válido por lo tanto que:

$$S_P = \frac{n^0}{n_K^0 - n_K} \cdot \frac{|v_K|}{v_P} \cdot 100$$

Después de los minutos indicados se alcanzó el grado de conversión completo del formaldehído empleado. Por lo tanto la selectividad de la reacción es idéntica al rendimiento.

### 2ª Etapa: Hidrogenación de MDA

#### Ejemplo 1

5 La hidrogenación de MDA se efectuó en un autoclave con una capacidad de 2,5 l, que estaba provisto de un mecanismo de agitación así como de un cesto para el ensayo de catalizadores de lecho sólido. El cesto se llenó con 100 ml de un catalizador de rutenio, que se había obtenido de un modo correspondiente al Ejemplo 3 del documento EP 1366812. Con este catalizador se hidrogenaron 1.000 g de una solución de 12,5 % en peso de MDA en THF a 10 120 °C y 80 bares durante 6 h. El producto final contenía 90,5 % de H<sub>12</sub>MDA con una proporción del trans-trans-4,4'-H<sub>12</sub>MDA de 19,5 %, 2 % de los componentes que hierven a más bajas temperaturas y 7,5 % de los componentes que hierven a más altas temperaturas que el H<sub>12</sub>MDA. El MDA contenía 78,6 % de 4,4'-MDA, 11,5 % de 2,4'-MDA y 0,7 % 2,2'-MDA.

### 3ª Etapa: Preparación de los diisocianatos

15 Ejemplo 1: Preparación conforme al invento de metilendiciclohexildiisocianato (H<sub>12</sub>MDI) a partir de metilendifenildiamina perhidrogenada (H<sub>12</sub>MDA) y urea en presencia de n-butanol - Devolución del material diuretanizado a la etapa de evaporación súbita.

Los platos más superiores de un reactor de destilación a presión se cargaron por hora 255,3 g de H<sub>12</sub>MDA, 149,3 g de urea y 545 g de n-butanol y la mezcla de reacción se hirvió mediando eliminación continua del amoníaco puesto en libertad a 11 - 14 bares, a 220 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 8,5 h. El material 20 descargado desde el reactor, conjuntamente con la corriente de sustancias procedente de la reuretanización, en el recipiente de evaporación súbita a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa delgada a 220 °C y 2 mbar, se liberó del alcohol en exceso y de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias, y se aportó el material separado de los componentes que hierven a altas temperaturas por medio de una evaporación de recorrido corto a 0,08 mbar. Los remanentes 605,9 g/h de bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H<sub>12</sub>MDU) se desplazaron en forma de una masa fundida (a 140 °C) a la recirculación del evaporador de película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, siendo llevada a cabo la reacción de 25 desbloqueo a una temperatura de 236 °C y a una presión del sumidero de 10 mbar, en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 16 ppm. Los gases de desdoblamiento, de H<sub>12</sub>MDI y butanol, se separaron por condensación en dos condensadores conectados uno tras de otro, a 85 °C y a -25 °C. El H<sub>12</sub>MDI en bruto, aproximadamente al 97 %, que se había obtenido, se aportó a una destilación con purificación, obteniéndose 270,33 g/h de H<sub>12</sub>MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a una selectividad de 85 %. 177,2 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 30 evitación de cubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento y rectificación, se retiraron 147,6 g/h desde el circuito de recirculación y se reunieron con 24,0 g/h de un material de colas retirado en circuito procedente de la destilación con purificación de H<sub>12</sub>MDI así como con el producto de cabezas procedente de la columna de desdoblamiento y rectificación, y se reuretanizaron. El material reuretanizado se aportó, en común con el material descargado desde el reactor de la preparación de diuretanos, al recipiente de evaporación súbita.

40 Ejemplo 2: Preparación conforme al invento de metilendiciclohexildiisocianato (H<sub>12</sub>MDI) a partir de metilendifenildiamina perhidrogenada (H<sub>12</sub>MDA) y urea en presencia de n-butanol - Reuretanización en presencia de CuCl y devolución del material reuretanizado a la síntesis de diuretanos

Los platos más superiores de un reactor de destilación a presión se cargaron por hora con 255,3 g de H<sub>12</sub>MDA, 149,3 g de urea y 545 g de n-butanol así como con la corriente de sustancias procedentes de la reuretanización catalítica y la mezcla de reacción se hirvió mediando eliminación continua del amoníaco puesto en libertad a 11 - 14 45 bares, a 220 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 8,5 h. El material descargado desde el reactor, conjuntamente con la corriente de sustancias procedente de la reuretanización, en el recipiente de evaporación súbita a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa delgada a 220 °C y 2 mbar, se liberó del alcohol en exceso y de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias, y se aportó el material separado de los componentes que hierven a altas temperaturas por medio de una evaporación de recorrido corto a 0,08 mbar. Los remanentes 601,1 g/h de bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H<sub>12</sub>MDU) se desplazaron en forma de una masa fundida (a 140 °C) a la recirculación del evaporador de película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, siendo llevada a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 236 °C y a una presión del sumidero de 10 mbar en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 16 ppm. Los gases de desdoblamiento, de H<sub>12</sub>MDI y butanol, se separaron por condensación en dos 50 condensadores conectados uno tras de otro, a 85 °C y a -25 °C. El H<sub>12</sub>MDI en bruto, aproximadamente al 97%, que se había obtenido, se aportó a una destilación con purificación, obteniéndose 268,2 g/h de H<sub>12</sub>MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a una selectividad de 84 %. Resultaron 175,9 g/h de butanol 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 cubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiraron 145,6 g/h desde el circuito de recirculación y se reunieron con 23,9 g/h de un material 60 desdoblamiento, se retiraron 145,6 g/h desde el circuito de recirculación y se reunieron con 23,9 g/h de un material

de colas retirado en circuito procedente de la destilación con purificación de H<sub>12</sub>MDI así como con el producto de cabezas procedente de la columna de desdoblamiento y rectificación, y se reuretizaron en presencia de 100 ppm de CuCl. El material reuretizado se aportó a la preparación de diuretanos en el reactor de destilación a presión.

5 Ejemplo 3: Preparación conforme al invento de metilendiciclohexildiisocianato (H<sub>12</sub>MDI) a partir de metilendifenildiamina perhidrogenada (H<sub>12</sub>MDA) y urea en presencia de n-butanol - Devolución del material diuretanizado a la etapa de evaporación súbita

Los platos más superiores de un reactor de destilación a presión se cargaron por hora con 280,8 g de H<sub>12</sub>MDA, 164,0 g de urea y 599,6 g de n-butanol y la mezcla de reacción se hirvió mediando eliminación continua del amoníaco puesto en libertad a 11 - 14 bares, a 220 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 8,5 h. El material descargado desde el reactor, conjuntamente con la corriente de sustancias procedente de la reuretización, en el recipiente de evaporación súbita a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa delgada a 220 °C y 2 mbar, se liberó del alcohol en exceso y de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias, y los remanentes 779,0 g/h de bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H<sub>12</sub>MDU) en forma de una masa fundida (a 140 °C) se desplazaron a la recirculación del evaporador de capa descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, siendo llevada a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 236 °C y a una presión del sumidero de 9 mbar, en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 15 ppm. Los gases de desdoblamiento, de H<sub>12</sub>MDI y butanol, se separaron por condensación en dos condensadores conectados uno tras de otro a 85 °C y a -25 °C. El H<sub>12</sub>MDI en bruto aproximadamente al 97 %, que se había obtenido, se aportó a una destilación con purificación, obteniéndose 319,52 g/h de H<sub>12</sub>MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a un rendimiento de 91 %. Resultaron 227,5 g/h de butanol 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 cubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiró de modo continuo una corriente parcial desde el circuito de recirculación y se separó, mediante un evaporador de recorrido corto a 235 °C y a una presión de 0,04 mbar, en una corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas y en una corriente de materiales valiosos. Los 181,3 g/h de la corriente de materiales valiosos se reunieron conjuntamente con 24,3 g/h del material de colas retirado en circuito procedente de la destilación con purificación de H<sub>12</sub>MDI así como con el producto de cabezas procedente de la columna de desdoblamiento y rectificación, y se reuretizaron. El material reuretizado se aportó conjuntamente con el material descargado desde el reactor de la preparación de diuretanos, al recipiente de evaporación súbita.

Ejemplo 4: Preparación conforme al invento de metilendiciclohexildiisocianato (H<sub>12</sub>MDI) a partir de metilendifenildiamina perhidrogenada (H<sub>12</sub>MDA) y urea en presencia de n-butanol - Reuretización en presencia de CuCl y devolución del material reuretizado a la síntesis de diuretanos.

Los platos más superiores de un reactor de destilación a presión se cargaron por hora con 282,1 g de H<sub>12</sub>MDA, 164,5 g de urea y 600,8 g de n-butanol así como con la corriente de sustancias procedente de la reuretización catalítica y la mezcla de reacción se hirvió mediando eliminación continua del amoníaco puesto en libertad a 11 - 14 bares, a 220 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 8,5 h. El material descargado desde el reactor, en común con la corriente de sustancias procedente de la reuretización, en el recipiente de evaporación súbita a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa delgada a 220 °C y 2 mbar, se liberó del alcohol en exceso y de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias. Los remanentes 778,1 g/h de bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H<sub>12</sub>MDU) se desplazaron en forma de una masa fundida (a 140 °C) a la recirculación del evaporador de película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, siendo llevada a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 237 °C y a una presión del sumidero de 9 mbar en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 17 ppm. Los gases de desdoblamiento, de H<sub>12</sub>MDI y butanol, se separaron por condensación a 85 °C y a -25 °C en dos condensadores conectados uno tras de otro. El H<sub>12</sub>MDI en bruto aproximadamente al 97 %, que se había obtenido, se aportó a una destilación con purificación, obteniéndose 318,17 g/h de H<sub>12</sub>MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a un rendimiento de 90 %. Resultaron 228,9 g/h de butanol 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 cubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiró de modo continuo una corriente parcial desde el circuito de recirculación y mediante un evaporador de recorrido corto se separó a 235 °C y una presión de 0,04 mbar en una corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas y en una corriente de materiales valiosos. Los 175,6 g/h de la corriente de materiales valiosos se reunieron en común con 24,7 g/h del material de colas retirado en circuito procedente de la destilación con purificación de H<sub>12</sub>MDI así como con el producto de cabezas procedente de la columna de desdoblamiento y rectificación y se reuretizaron en presencia de 100 ppm de CuCl. El material reuretizado se aportó a la preparación de diuretanos en el reactor de destilación a presión.

Ejemplo 5: Preparación conforme al invento de metilendiciclohexildiisocianato (H<sub>12</sub>MDI) a partir de metilendifenildiamina perhidrogenada y urea en presencia de n-butanol - Reuretización en presencia de CuCl y

devolución del material reuretanzado a la separación de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias.

5 Los platos más superiores de un reactor de destilación se cargaron por hora con 275,1 g de H<sub>12</sub>MDA, 162,9 g de urea y 590,1 g de n-butanol y la mezcla de reacción se hirvió mediando eliminación continua del amoníaco puesto en libertad a la presión normal, a 135 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 8 horas. La solución de bis-urea en butanol, que había resultado en el sumidero del reactor de destilación, se calentó previamente a 190 °C a través de un intercambiador de calor, se condujo a los platos más superiores de un reactor de destilación a presión y se hizo reaccionar ulteriormente a 11 hasta 14 bares, a 220 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 10,5 h. En el sumidero del reactor de destilación a presión se alimentaron por hora 536 g de n-butanol y la cantidad de alcohol, que había sido retirada por la cabeza, en común con el amoníaco puesto en libertad, se escogió de tal manera que ella correspondía a la cantidad entrada de alcohol en el sumidero. El material descargado desde el reactor, en común con la corriente de sustancias procedente de la reuretanzación, en el recipiente de evaporación súbita a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa delgada a 220 °C y 2 mbar, se liberó del alcohol en exceso y de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias, y los remanentes 763,2 g/h de bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H<sub>12</sub>MDU) se desplazaron en forma de una masa fundida (a 140 °C) a la recirculación del evaporador de película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, siendo llevada a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 235 °C y a una presión del sumidero de 9 mbar, en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 16 ppm. Los gases de desdoblamiento, de H<sub>12</sub>MDI y butanol, se separaron por condensación en dos condensadores conectados uno tras de otro a 85 °C y a -25 °C. El H<sub>12</sub>MDI en bruto, aproximadamente al 97 %, que se había obtenido, se aportó a una destilación con purificación, obteniéndose 309,1 g/h de H<sub>12</sub>MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a un rendimiento de 90 %, referido a la amina. Resultaron 226,4 g/h de butanol 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 cubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiró de modo continuo una corriente parcial desde el circuito de recirculación, 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 a una presión de 0,05 mbar en una corriente de desechos rica en componentes 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 del material de colas retirado en circuito procedente de la destilación con purificación de H<sub>12</sub>MDI así como con el producto de cabezas procedente de la columna de desdoblamiento y rectificación y con la corriente parcial no purificada procedente del material retirado, y se reuretanzaron en presencia de 100 ppm de CuCl. El material reuretanzado se aportó al recipiente de evaporación súbita en común con el material descargado desde el reactor de la preparación de diuretanos.

35 Ejemplo comparativo 1: Preparación de metilendiciclohexildiisocianato (H<sub>12</sub>MDI) a partir de metilen-difenildiamina perhidrogenada (H<sub>12</sub>MDA) y urea en presencia de n-butanol - Reuretanzación y devolución del material reuretanzado a la síntesis de diuretanos.

40 Los platos más superiores de un reactor de destilación a presión se cargaron por hora con 255,3 g de H<sub>12</sub>MDA, 149,3 g de urea y 545 g de n-butanol así como con la corriente de sustancias procedente de la reuretanzación, y la mezcla de reacción se hirvió, mediando eliminación continua del amoníaco puesto en libertad, a 11 - 14 bares, a 220 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 8,5 h. El material descargado desde el reactor, en el recipiente de evaporación súbita a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa delgada a 220 °C y 2 mbar, se liberó del alcohol en exceso y de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias y se aportó a la separación de los componentes que hierven a altas temperaturas mediante una evaporación de recorrido corto a 0,08 mbar. Los remanentes 575,1 g/h del bis-(4-butoxicarbonilamino-ciclohexil)-metano (H<sub>12</sub>MDU) se desplazaron en forma de una masa fundida (a 140 °C) a la recirculación del evaporador de película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, siendo llevada a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 236 °C y a una presión del sumidero de 10 mbar, en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 16 ppm. Los gases de desdoblamiento, de H<sub>12</sub>MDI y butanol, se separaron por condensación en dos condensadores conectados uno tras de otro a 85 °C y a -25 °C. El H<sub>12</sub>MDI en bruto, aproximadamente al 97 %, que se había obtenido, se aportó a una destilación con purificación, obteniéndose 252,9 g/h de H<sub>12</sub>MDI con una pureza de > 99,5 % lo que corresponde a una selectividad de 79 %. Resultaron 163,5 g/h de butanol como un 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 cubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiraron 139,9 g/h desde el circuito de recirculación y se reunieron con 22,6 g/h del material de colas retirado en circuito procedente de la destilación con purificación de H<sub>12</sub>MDI así como con el producto de cabezas precedente de la columna de desdoblamiento y rectificación, y se reuretanzaron. El material reuretanzado se aportó a la preparación de diuretanos en el reactor de destilación a presión.

60 La selectividad inicial del ensayo en circuito cerrado estaba situada en aproximadamente 84 %. Ella disminuyó en el transcurso del experimento (durante 12 h) pero de un modo continuo y descendió al final por debajo de 75 %.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de metilenciclohexildiisocianato ( $H_{12}$ MDI) a partir de metilen-difenildiamina perhidrogenada ( $H_{12}$ MDA) y urea en presencia de n-butanol - Devolución directa del material retirado del desdoblamiento a la síntesis de diuretanos.

5 Los platos más superiores de un reactor de destilación a presión se cargaron por hora con 255,3 g de  $H_{12}$ MDA, 149,3 g de urea y 545 g de n-butanol así como con la corriente de sustancias procedente del material descargado desde el reactor de desdoblamiento y con el producto de cabezas de la columna de desdoblamiento y rectificación (butanol) y la mezcla de reacción se hirvió mediando eliminación continua del amoníaco puesto en libertad a 11 - 14

10 bares, a 220 °C y durante un período de tiempo medio de permanencia de 8,5 h. El material descargado desde el reactor, en el recipiente de evaporación súbita a 55 mbar y con una subsiguiente evaporación en capa delgada a 220 °C y 2 mbar, se liberó del alcohol en exceso y de los componentes que hierven a bajas temperaturas y a temperaturas intermedias y se aportó a la separación de los componentes que hierven a altas temperaturas mediante una evaporación de recorrido corto a 0,08 mbar. Los remanentes 571,8 g/h del bis-(4-butoxicarbonilamino-

15 ciclohexil)-metano ( $H_{12}$ MDU) se desplazaron en forma de una masa fundida (a 140 °C) a la recirculación del evaporador de película descendente de la columna de desdoblamiento y rectificación, siendo llevada a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 236 °C y a una presión del sumidero de 10 mbar en presencia de una concentración estacionaria de dicloruro de estaño de 16 ppm. Los gases de desdoblamiento, de  $H_{12}$ MDI y butanol, se separaron por condensación en dos condensadores conectados uno tras de otro a 85 °C y a -25 °C. El  $H_{12}$ MDI en bruto aproximadamente al 97 %, que se había obtenido, se aportó a una destilación con purificación, obteniéndose 249,8 g/h de  $H_{12}$ MDI con una pureza de > 99,5 %, lo que corresponde a una selectividad de 78 %. Resultaron

20 160,6 g/h de butanol 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 cubrimientos y obstrucciones del equipo de desdoblamiento, se retiraron 137,5 g/h desde el circuito de recirculación y sin ninguna reuretización se aportaron a la preparación de diuretanos en el reactor de destilación a presión. 22,8 g/h del material de colas retirado en circuito procedente de la destilación con purificación de  $H_{12}$ MDI se

25 aportaron a la recirculación del equipo de desdoblamiento.

La selectividad inicial del ensayo en circuito cerrado estaba situada en aproximadamente 83 %. Ella disminuyó en el transcurso del experimento (durante 12 h) pero de un modo continuo y descendió al final hasta por debajo de 75 %.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de múltiples etapas y continuo, pobre en cloro, para la preparación de diisocianatos cicloalifáticos mediante
- 5 1. una preparación de unas diaminas aromáticas libre de cloro, haciéndose reaccionar una amina aromática, que puede estar sustituida o sin sustituir, con un aldehído de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en presencia de un catalizador heterogéneo, siendo el catalizador un intercambiador de iones mesoporoso de carácter ácido, constituido sobre la base de un copolímero de divinilbenceno y estireno, y teniendo el catalizador unos centros ácidos en una concentración de 2 hasta 6 eq/kg según la norma DIN 54403 y siendo de 1 a 50 nm el diámetro promedio de poros de las partículas de catalizador, medido de acuerdo con la norma ASTM D 4222;
- 10 2. una hidrogenación libre de cloro de las diaminas aromáticas para formar unas diaminas cicloalifáticas por reacción de las diaminas aromáticas con hidrógeno en presencia de un catalizador;
- 15 3. una preparación libre de cloro o pobre en cloro y continua de unos diisocianatos cicloalifáticos, por conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico, tales como urea y/o unos compuestos equivalentes a urea y con unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos y un subsiguiente desdoblamiento térmico de los diuretanos para formar unos diisocianatos cicloalifáticos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como aldehído se emplea formaldehído.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como amina se emplea anilina.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que se prepara el diaminodifenilmetano.
5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que la relación de isómeros del diaminodifenilalcano obtenido está distribuida como sigue:
- 30 de 64 a 85 % en peso de un 4,4'-diaminodifenilalcano  
de 3 a 20 % en peso de un 2,4'-diaminodifenilalcano  
hasta ≤ 2 % en peso de un 2,2'-diaminodifenilalcano  
y de manera preferida
- 35 por que la relación de isómeros del diaminodifenilmetano obtenido está distribuida como sigue:  
de 64 a 85 % en peso de un 4,4'-diaminodifenilalcano  
de 3 a 20 % en peso de un 2,4'-diaminodifenilalcano  
hasta ≤ 2 % en peso de un 2,2'-diaminodifenilalcano.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que la relación de isómeros del diaminodifenilalcano obtenido está distribuida como sigue:  
de 74 a 85 % en peso de un 4,4'-diaminodifenilalcano  
de 3 a 20 % en peso de un 2,4'-diaminodifenilalcano  
≤ 1,0 % en peso de un 2,2'-diaminodifenilalcano.  
y de manera preferida
- 45 por que la relación de isómeros del diaminodifenilmetano obtenido está distribuida como sigue:  
de 74 a 85 % en peso de un 4,4'-diaminodifenilalcano  
de 3 a 20 % en peso de un 2,4'-diaminodifenilalcano  
≤ 1,0 % en peso de un 2,2'-diaminodifenilalcano.
- 50 7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el contenido de compuestos N-metílicos es de ≤ 1 % en peso.
- 55 8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el contenido de compuestos de múltiples núcleos es de ≤ 15 % en peso y de manera preferida de ≤ 10 % en peso.
9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que
- 60 la temperatura de reacción está situada en el intervalo de 80 a 140 °C.
10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que

el período de tiempo de reacción es de 30 minutos hasta 5 horas.

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la relación de la amina al aldehído es de 5 : 1 a 15 : 1.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el catalizador se emplea en una forma seca o húmeda.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo de un modo continuo, discontinua o semicontinua.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un recipiente con sistema de agitación, en una cascada de recipientes con sistema de agitación, en un tubo de circulación, en un reactor de lecho sólido o en una columna.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como centros ácidos para el catalizador se utilizan unos grupos de ácidos sulfónicos.
- 25 16. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la hidrogenación en la 2ª etapa se efectúa con unos catalizadores que se escogen entre catalizadores macizos, catalizadores tipo de Raney o catalizadores con soporte.
- 30 17. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que se emplean en la 2ª etapa unos catalizadores constituidos sobre la base de níquel, cobalto, paladio, platino, rutenio y rodio, a solas o en mezclas.
- 35 18. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que los catalizadores en la 2ª etapa contienen adicionalmente unos metales dopantes y/u otros agentes de modificación.
- 35 19. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que se emplean en la 2ª etapa unos catalizadores con soporte.
- 40 20. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que se emplean en la 2ª etapa unos materiales de soporte, que se escogen entre carbón activo, óxidos inorgánicos, bentonitas, alumosilicatos, caolines, arcillas y/o kieselgures (tierras de infusorios) y/o aluminatos de litio.
- 45 21. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en la 2ª etapa se hidrogena en presencia de un catalizador soportado, que como metal activo contiene, aplicado sobre un soporte, rutenio a solas o en común con por lo menos un metal del grupo secundario I., VII. o VIII. del sistema periódico de los elementos químicos, en una proporción de 0,01 a 20 % en peso de metales activos, referida al catalizador soportado.
- 50 22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado por que en la 2ª etapa el material de soporte está escogido entre la serie formada por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO y ZnO.
- 55 23. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como metal activo en la 2ª etapa están contenidos rutenio y/o rodio.
- 55 24. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que

en la 2ª etapa la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura situada en el intervalo de 20 a 200 °C, en particular de 50 a 150 °C y a una presión parcial de hidrógeno situada en el intervalo de 3 a 30 Mpa, en particular de 3 a 10 Mpa.

- 5 25. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la hidrogenación se lleva a cabo en un reactor de lecho sólido, en particular en un reactor de haz de tubos.
26. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que  
10 la hidrogenación se lleva a cabo en dos o más reactores de lecho sólido conectados en serie.
27. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la hidrogenación se lleva a cabo de un modo continuo en la 2ª etapa.
- 15 28. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como una mezcla de sustancias que se ha de hidrogenar se emplea en la 2ª etapa una MDA en bruto, que contiene por lo menos 74 % en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano y de 0,01 a 2 % en peso de unos compuestos N-metilicos.
- 20 29. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en la 2ª etapa la mezcla de sustancias que se ha de hidrogenar contiene 74 - 85 % en peso de 4,4'-MDA, 3 - 20 % en peso de 2,4'-MDA, menos que 1 % en peso de 2,2'-MDA y hasta 1 % en peso de compuestos N-metilicos.
- 25 30. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en la 2ª etapa la hidrogenación catalítica se lleva a cabo en presencia de un disolvente.
31. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en la 2ª etapa se prepara metilendiciclohexildiamina.
- 30 32. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en la 3ª etapa los diuretanos cicloalifáticos se preparan según unos procedimientos de una sola etapa, de dos etapas o también alternativamente de múltiples etapas, después de su síntesis por reacción de unas diaminas cicloalifáticas con un alcohol y urea y/o con unos derivados de urea, se liberan de los componentes que hierven a  
35 bajas temperaturas, a temperaturas intermedias y eventualmente a altas temperaturas, los diuretanos cicloalifáticos, que han sido purificados de esta manera, se desdoblán térmicamente mediando una puesta en libertad del deseado diisocianato, una parte del material de colas del desdoblamiento procedente del equipo de desdoblamiento se retira de modo continuo, y después de un tratamiento o alternativamente a éste, sin ninguna purificación adicional con un alcohol, se reuretanza y se recicla al proceso.
- 40 33. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en la 3ª etapa se prepara H<sub>12</sub>MDI.
- 45 34. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 33, caracterizado por un un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la 3ª etapa de la fórmula (I)



representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una  
50 conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes de la fórmula (III)

5 R<sup>1</sup>-OH

representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres de ácido carbamídico y en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unos diuretanos cicloalifáticos, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo;

- 10
- b) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y el alcohol así como opcionalmente los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico se devuelven a la etapa de reacción a);
- 15 c) la corriente de sustancias procedente de la etapa b), que contiene en lo esencial unos diuretanos, se separa por destilación en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de productos secundarios, que se retira;
- d) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas b) y c), se desdobla térmicamente de un modo continuo en presencia de un catalizador, de un modo libre de disolventes, a unas temperaturas de 180 - 280 °C, de manera preferida de 200 - 260 °C, y bajo una presión de 0,1 - 200 mbar, de manera preferida de 0,2 - 100 mbar, de una manera tal que se retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 - 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 - 45 % en peso, referida a la alimentación;
- 20 e) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato cicloalifático en bruto y en un alcohol;
- 25 f) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación, y la fracción de productos puros se aísla;
- g) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa d) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa e) en presencia o en ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 - 150 min, de manera preferida de 3 - 60 min, a unas temperaturas de 20 - 200 °C, de manera preferida de 50 - 170 °C y a una presión de 0,5 - 20 bares, de manera preferida de 1 - 15 bares, siendo la relación molar de 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;
- 30 h) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación f) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento d), pero de manera preferida a la etapa de uretanización g);
- i) la fracción de cabezas, que ha resultado en caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización g) o se desecha;
- 35 j) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa g) se devuelve a la etapa b);
- o
- k) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa g) se devuelve a la etapa de reacción a), con la condición de que la etapa g) se ha de llevar a cabo en presencia de unos catalizadores que se escogen de manera preferida entre los halogenuros de Fe(III) y/o Cu(I).
- 40

35. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 33, caracterizado por un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la 3ª etapa de la fórmula (I)

OCN-R-NCO

45 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una

conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos, y por un desdoblamiento térmico de éstos, realizándose que

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



- 5 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes de la fórmula (III)



- 10 representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres de ácido carbamídico y en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unos diuretanos cicloalifáticos, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo;

- b) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y el alcohol, así como opcionalmente los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, se devuelven a la etapa de reacción a);

- 20 c) se prescinde completa o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que están eventualmente contenidos en la mezcla de reacción que se ha obtenido;

- d) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas b) y opcionalmente c), se desdobla térmicamente de un modo continuo en presencia de un catalizador y de un modo libre de disolventes, a unas temperaturas de 180 - 280 °C, de manera preferida de 200 - 260 °C, y bajo una presión de 0,1 - 200 mbar, de manera preferida de 0,2 - 100 mbar, de una manera tal que se retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 - 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 - 45 % en peso, referida a la alimentación;

- e) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato cicloalifático en bruto y en un alcohol;

- f) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación y la fracción de productos puros se aísla;

- 30 g) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa d) se hace reaccionar parcial o completamente con el alcohol procedente de la etapa e) en presencia o en ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 - 150 min, de manera preferida de 3 - 60 min, a unas temperaturas de 20 - 200 °C, de manera preferida de 50 - 170 °C, y a una presión de 0,5 - 20 bares, de manera preferida de 1 - 15 bares, siendo la relación molar de 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;

- h) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa g) se separa en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha;

- 40 i) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación f) se retira de un modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento d) o a la etapa de uretanización g);

- j) opcionalmente, la fracción de cabezas que ha resultado en el caso de la destilación con purificación f) del diisocianato cicloalifático en bruto, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización g);

- k) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa a), b) o d).

- 45 36. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 33, caracterizada por un procedimiento de múltiples etapas preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la 3ª etapa de la fórmula (I)

## OCN-R-NCO

representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes en unos diuretanos cicloalifáticos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y/o unos derivados de urea y con unos alcoholes de la fórmula (III)



representando  $\text{R}^1$  un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de carbonatos de dialquilo, de ésteres alquílicos de ácido carbamídico o de unas mezclas de carbonatos de dialquilo y de ésteres de ácido carbamídico y en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unos diuretanos cicloalifáticos, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo;

b) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido se separan el alcohol, los carbonatos de dialquilo y los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, y el alcohol así como opcionalmente los carbonatos de dialquilo y/o los ésteres alquílicos de ácido carbamídico, se devuelven a la etapa de reacción a);

c) se prescinde completa o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que están eventualmente contenidos en la mezcla de reacción que se ha obtenido;

d) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas b) y opcionalmente c), se desdobra térmicamente de un modo continuo en presencia de un catalizador y de un modo libre de disolventes, a unas temperaturas de 180 - 280 °C, de manera preferida de 200 - 260 °C, y bajo una presión de 0,1 - 200 mbar, de manera preferida de 0,2 - 100 mbar, de una manera tal que se retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 - 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 - 45 % en peso, referida a la alimentación;

e) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato cicloalifático en bruto y en un alcohol;

f) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación y la fracción de productos puros se aísla;

g) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa d) se separa en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha

h) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa g) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa e) en presencia o en ausencia de unos catalizadores, en el transcurso de 1 - 150 min, de manera preferida de 3 - 60 min, a unas temperaturas de 20 - 200 °C, de manera preferida de 50 - 170 °C y a una presión de 0,5 - 20 bares, de manera preferida de 1 - 15 bares, siendo la relación molar de 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;

i) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación f) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento d) o a la etapa de uretanización h);

j) opcionalmente, la fracción de cabezas que ha resultado en el caso de la destilación con purificación f) del diisocianato cicloalifático en bruto se devuelve asimismo a la etapa de uretanización h);

k) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa b);

o

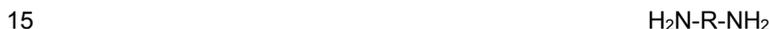
- l) la corriente de material reuretanzado procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa de reacción a), con la condición de que la etapa h) se ha de llevar a cabo en presencia de unos catalizadores, que se escogen entre los halogenuros de Fe(III) y/o Cu(I).

- 5 37. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 33, caracterizado por un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la 3ª etapa de la fórmula (I)



10 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y con unos alcoholes en unos diuretanos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, estando unidos los dos átomos de nitrógeno directamente a por lo menos un anillo cíclico de hidrocarburo y estando dispuestos entre ellos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y en presencia de unos alcoholes de la fórmula (III)

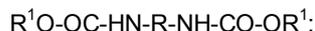


representando  $\text{R}^1$  un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unas cicloalquilenbisureas de la fórmula (IV)



25 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno que flanquean a R han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo de un modo continuo;

- 30 b) la resultante cicloalquilenbisurea en bruto se transforma, en un segundo reactor, con el alcohol de la fórmula (III) que se ha empleado en la etapa a) como disolvente, mediando una expulsión continua del amoníaco puesto en libertad, en un cicloalquilen diuretano de la fórmula (V)



- c) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido 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);

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

- e) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas c) y d), se desdobra térmicamente de un modo continuo y de un modo libre 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 retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida a la alimentación;
- 40

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

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

- h) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa e) se separa en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes que hierven a altas temperaturas se retira desde el proceso y se desecha;
- 5 i) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa h) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa f) en presencia o en 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 a una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar de 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;
- 10 j) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación g) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización i);
- k) opcionalmente, la fracción de cabezas, que ha resultado en el caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático en bruto, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización i);
- l) la corriente de material reuretanizado procedente de la etapa i) se devuelve a la etapa b) y/o c).
- 15 38. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 33, caracterizado por un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la 3ª etapa de la fórmula (I)



20 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y con unos alcoholes en unos diuretanos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, estando unidos los dos átomos de nitrógeno directamente a por lo menos un anillo cíclico de hidrocarburo y estando dispuestos entre ellos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y en presencia de unos alcoholes de la fórmula (III)



representando  $\text{R}^1$  un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de unos catalizadores, para formar unas cicloalquilenbisureas de la fórmula (IV)



35 representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno que flanquean a R han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo de un modo continuo;

40 b) la resultante cicloalquilenbisurea en bruto se transforma, en un segundo reactor, con el alcohol de la fórmula (III) que se ha empleado en la etapa a) como disolvente, mediando una expulsión continua del amoníaco puesto en libertad, en un cicloalquendiuretano de la fórmula (V)



c) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido 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) la corriente de sustancias procedente de la etapa c) se separa por destilación en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de productos secundarios, que se retira,
- e) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas c) y d), se desdobla térmicamente en presencia de un catalizador de un modo libre 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 retira constantemente una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida a la alimentación;
- f) los productos de desdoblamiento se separan por rectificación en un diisocianato en bruto y en un alcohol;
- g) el diisocianato cicloalifático en bruto se purifica por destilación y la fracción de productos puros se aísla;
- h) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa e) se hace reaccionar con el alcohol procedente de la etapa f) en presencia o en 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 a una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar de 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;
- i) opcionalmente la reacción de reuretización h) se lleva a cabo en presencia de unos catalizadores especiales, que se escogen entre los halogenuros de Fe(III) y/o Cu(I);
- j) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación g) se retira de un modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización h);
- k) opcionalmente, la fracción de cabezas, que ha resultado en el caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático en bruto, se devuelve asimismo a la etapa de uretanización h);
- l) la corriente de material reuretizado procedente de la etapa h) se devuelve a la etapa c).
39. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 33, caracterizado por un procedimiento de múltiples etapas para la preparación continua de unos diisocianatos cicloalifáticos de la 3ª etapa de la fórmula (I)



representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos grupos de isocianato han de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, por una conversión química de unas diaminas cicloalifáticas con unos derivados de ácido carbónico y con unos alcoholes en unos diuretanos, y por un 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 con 5 hasta 15 átomos de carbono, estando unidos los dos átomos de nitrógeno directamente a por lo menos un anillo cíclico de hidrocarburo y estando dispuestos entre ellos por lo menos 3 átomos de carbono, con urea y en presencia de unos alcoholes de la fórmula (III)



representando R<sup>1</sup> un radical, tal como queda después de una eliminación del grupo hidroxilo desde un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 hasta 8 átomos de carbono, en ausencia o en presencia de unos catalizadores para formar unas cicloalquilenbisureas de la fórmula (IV)



representando R un radical hidrocarbilo cicloalifático divalente con 4 hasta 18, de manera preferida con 5 hasta 15 átomos de carbono, con la condición de que los dos átomos de nitrógeno que flanquean a R han

de estar unidos directamente a un anillo cíclico de hidrocarburo y entre ellos han de estar dispuestos por lo menos 3 átomos de carbono, y el amoníaco resultante se separa al mismo tiempo de un modo continuo;

- b) la resultante cicloalquilenbisurea en bruto es transformada, en un segundo reactor, con el alcohol de la fórmula (III) que se ha empleado como disolvente en la etapa a), mediando una expulsión continua del amoníaco puesto en libertad, en un cicloalquilendiuretano de la fórmula (V)



- c) a partir de la mezcla de reacción que se ha obtenido 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 completa o parcialmente de una separación de los residuos que hierven a altas temperaturas, que eventualmente están contenidos en la mezcla de reacción que se ha obtenido;

- e) la mezcla de reacción que contiene unos diuretanos, que ha sido purificada a través de las etapas c) y d), se desdobra térmicamente de un modo continuo de un modo libre de disolventes en presencia de un catalizador 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 manera tal que se retira constantemente desde el sumidero una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60 % en peso, referida a la alimentación, de manera preferida de 15 a 45 % en peso, referida a la alimentación;

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

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

- h) el material retirado desde el sumidero procedente de la etapa e) se hace reaccionar parcial o completamente con el alcohol procedente de la etapa f) en presencia o en 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 a una presión de 0,5 a 20 bares, de manera preferida de 1 a 15 bares, y la relación molar de 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;

- i) la corriente de materiales valiosos procedente de la etapa h) es separada en una corriente de materiales valiosos y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos, rica en componentes que hierven a altas temperaturas, se retira desde el proceso y se desecha;

- j) una parte de la fracción de colas de la destilación con purificación g) se retira de modo continuo y se conduce a la reacción de desdoblamiento e) y/o a la etapa de uretanización h);

- k) opcionalmente, la fracción de cabezas que ha resultado en el caso de la destilación con purificación del diisocianato cicloalifático en bruto se devuelve asimismo a la etapa de uretanización h);

- l) la corriente de material reuretanizado purificada procedente de la etapa i) se devuelve a la etapa b) y/o c) o e).

40. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que

el contenido de cloro, calculado como el ion de cloro, P.M. = 35,45 g/mol, es más pequeño que 100 ppm, de manera preferida más pequeño que 50 ppm, de manera especialmente preferida más pequeño que 20 ppm, referido a todas las cantidades de sustancias que están presentes en la 3ª etapa.

41. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que

el contenido de cloro, calculado como el ion de cloro, P.M. = 35,45 g/mol, es más pequeño que 100 ppm, de manera preferida más pequeño que 50 ppm, de manera especialmente preferida más pequeño que 20 ppm, referido a todas las cantidades de sustancias que están presentes en el desdoblamiento.

42. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que

las corrientes de productos que se han retirado durante el desdoblamiento o después del desdoblamiento o se han obtenido mediante un tratamiento son reuretanizadas, siendo la cantidad de cloro, calculada como un ion de cloro,

P.M. = 35,45 g/mol, más pequeña que 100 ppm, de manera preferida más pequeña que 50 ppm, referida a todas las cantidades presentes en la mezcla de reacción.

5 43. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que en la 3ª etapa se utiliza una urea acondicionada o preferiblemente no acondicionada.

44. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la urea, de manera preferida la urea no acondicionada, se emplea en forma de píldoras, granulados, cristales, masas fundidas, soluciones o suspensiones.