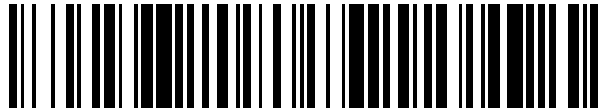


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 366**

51 Int. Cl.:

C07C 269/04 (2006.01)

C07C 271/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2009 E 09723329 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2265571**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de uretanos a partir de aminas aromáticas monofuncionales y difuncionales**

30 Prioridad:

18.03.2008 EP 08152939

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

19.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEITNER, ANDREAS;
BAUMANN, ROBERT y
SIEGEL, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 538 366 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de uretanos a partir de aminas aromáticas monofuncionales y difuncionales

El objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de uretanos mediante reacción de aminas aromáticas monofuncionales y difuncionales con un carbonato de dialquilo en altos rendimientos y altas selectividades. Los uretanos así preparados pueden convertirse en consecuencia en isocianatos técnicamente relevantes.

Para la preparación de uretanos se conoce una serie de procedimientos.

En las reacciones se usan como catalizadores por ejemplo ácidos de Lewis, tales como por ejemplo sales de uranio (documento US 3.763.217), virutas de aluminio con yodo y promotores de Hg (documento US 4.550.188), sales de cinc, hierro, antimonio y estaño (documentos US 4.268.683, 4.268.684, EP 391473). Son desventajosos para el uso industrial de estos procedimientos los rendimientos en parte bajos, las bajas selectividades o ambos.

Se obtienen altas selectividades y altos rendimientos por ejemplo con procedimientos catalizados con ácido de Lewis (sales de Pb como catalizadores) cuando se usa un alto exceso de carbonato de dialquilo (amino : carbonato 1 : 20) (documentos WO 98/55451, WO 98/56758). El alto exceso de carbonato de dialquilo conduce a grandes flujos de reciclado.

En otros casos pueden conseguirse altos rendimientos de uretano cuando la urea producida en la uretanización se vuelve a disociar en una reacción adicional térmicamente en el correspondiente uretano (documento EP 048371 (catalizadores: sales de plomo, titanio, cinc y zirconio), documento EP 391473 (catalizador: sales de Zn). La nueva disociación requiere una etapa adicional, energéticamente costosa.

Otro inconveniente en la aplicación de ácidos de Lewis como catalizadores homogéneos son los residuos de catalizador que quedan en el producto que pueden separarse sólo de manera incompleta.

En el documento WO 2007/015852 se describe el uso de catalizadores heterogéneos ácidos de Lewis para la uretanización de aminas aromáticas. Debido a ello se prescinde de una separación costosa de un catalizador homogéneo. Las conversiones obtenidas son demasiado bajas para aplicaciones a gran escala y disminuyen conjuntamente con la selectividad con tiempo de exposición creciente del catalizador heterogéneo.

Se conoce además preparar uretanos a partir de aminas aromáticas usando compuestos básicos, por ejemplo alcoholatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

En el documento DE 3202690 se describe la preparación de uretanos aromáticos mediante reacción de anilina y carbonatos de dialquilo en presencia de una pequeña cantidad de un alcoholato de metal como catalizador. Las conversiones descritas en los ejemplos son incompletas y las selectividades conseguidas para una aplicación industrial no son suficientes.

En Journal of Organic Chemistry, 2005, 70, 2219-2224 se describe la reacción de anilina con un gran exceso de carbonato de dimetilo (exceso de 40 veces) en presencia de un exceso de base tal como metilato de sodio (NaOMe) o terc-butilato de potasio (KOtBu). Con NaOMe se obtuvo una selectividad del 67 % tras un tiempo de reacción de 210 min. Con KOtBu se describe tras 1 min una selectividad del 100 %, que se reduce sin embargo con tiempo de reacción creciente hasta el 60 % mediante formación del producto secundario carbanilato de *N*-metilo. Las conversiones y los rendimientos aislados no se describen.

La invención se basaba en el objetivo de desarrollar un procedimiento para la preparación de uretanos a partir de aminas aromáticas monofuncionales y difuncionales, que con bajos excesos molares (con respecto al grupo amino) de carbonato de dialquilo permitiera una reacción de uretanización en altos rendimientos espacio-tiempo y altas selectividades. Los uretanos preparados deben procesarse en consecuencia para dar isocianatos aromáticos técnicamente importantes.

Sorprendentemente se ha mostrado que a diferencia del Journal of Organic Chemistry, 2005, 70,2219 (véase línea 15, página 2) mediante reacción de aminas aromáticas con carbonatos de dialquilo, cuyo resto alquilo presenta 2-18, preferentemente 2-7 átomos de carbono, en presencia de cantidades estequiométricas de una base se aísla también con bajos excesos de carbonato de dialquilo el uretano deseado tras breve tiempo de reacción en excelentes rendimientos (hasta el 98 %).

Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de uretanos mediante reacción de aminas aromáticas con un carbonato de dialquilo, caracterizado por que el resto alquilo del carbonato de dialquilo orgánico contiene 2-18, preferentemente 2-7 átomos de carbono y la reacción se realiza en presencia de una base, en el que se usa la base en la proporción molar de 0,8 a 1,2 con respecto a los grupos amino.

Preferentemente se hace reaccionar el producto de reacción de la amina aromática con el carbonato de dialquilo con un compuesto prótico.

Por un compuesto prótico se entiende un compuesto que puede transferir un protón.

El compuesto prótico se selecciona preferentemente del grupo que contiene alcoholes, agua y mezclas de ambos. Se prefiere especialmente el uso de agua.

5 El carbonato de dialquilo se usa preferentemente en una proporción molar de carbonato de dialquilo con respecto a grupos amino de 1:1 a 10:1, de manera especialmente preferente de 2:1 a 3:1.

La reacción de la amina aromática con el carbonato de dialquilo en presencia de la base se realiza preferentemente a una temperatura de reacción de 60-150 °C, de manera especialmente preferente a 100-140 °C. A esta temperatura puede obtenerse en el intervalo de 5-60 min una conversión cuantitativa de la amina aromática en el correspondiente uretano. La reacción se realiza habitualmente a presión normal.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan aminas aromáticas mono y/o difuncionales que no llevan preferentemente heteroátomos en el resto aromático. Ciertos representantes de este grupo son por ejemplo anilina, o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina, o-cloroanilina, m-cloroanilina, p-cloroanilina y mezclas de isómeros, o-bromoanilina, m-bromoanilina, p-bromoanilina y mezclas de isómeros, o-trifluorometilanilina, m-trifluorometilanilina, p-trifluorometilanilina y mezclas de isómeros, 2,4-dimetilanilina, 2,6-dimetilanilina, 3,4-dimetilanilina y 3,5-dimetilanilina, 2,4-dicloroanilina, 2,6-dicloroanilina, 3,4-dicloroanilina y 3,5-dicloroanilina, 2,4-dibromoanilina, 2,6-dibromoanilina, 3,4-dibromoanilina y 3,5-dibromoanilina y 2,4-dietilanilina, 2,6-dietilanilina, 3,4-dietilanilina y 3,5-dietilanilina y mezclas de isómeros, p-t-butilanilina, tolilendiamina (TDA), en particular 2,4-tolilendiamina y 2,6-tolilendiamina y sus mezclas de isómeros, diaminofenilmetano (MDA), en particular 2,4'-diaminofenilmetano, 4,4'-diamino-fenilmetano, 2,2'-diaminofenilmetano y homólogos superiores (poliaminopolifenilmetanos) y sus mezclas de isómeros y m-fenilendiamina.

20 Preferentemente se usan los isómeros de tolilendiamina y/o los isómeros de diaminofenilmetano.

La cadena de alquilo del carbonato de dialquilo puede ser no ramificada, ramificada o cíclica. Preferentemente, la cadena de alquilo es ramificada o no ramificada.

25 En una forma de realización de la invención, la cadena de alquilo del carbonato de dialquilo está modificada con heteroátomos. En el caso de los heteroátomos puede tratarse de átomos de halógeno, preferentemente de átomos de flúor y/o átomos de cloro, de manera especialmente preferente de átomos de flúor. En otra forma de realización se trata en el caso de los heteroátomos de átomos de oxígeno. Éstos se encuentran preferentemente como grupos éter.

30 En una forma de realización preferente de la invención, los carbonatos de dialquilo se seleccionan del grupo que contiene carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de di-2-metilpropilo, carbonato de di-3-metilbutilo, carbonato de di-n-pentilo, carbonato de bis-2-metoxietilo, carbonato de bis-2-etoxietilo, carbonato de bis-2,2,2-trifluoroetilo, carbonato de diisobutilo, preferentemente carbonato de diisobutilo y carbonato de di-n-butilo, de manera especialmente preferente carbonato de diisobutilo.

35 El carbonato de dialquilo puede prepararse preferentemente mediante reacción de carbonato de etileno con un alcohol.

En el caso de la base se trata preferentemente de compuestos metálicos orgánicos básicos, en particular de compuestos de metales alcalinos. A este respecto puede tratarse por ejemplo de compuestos que contienen átomos de nitrógeno, por ejemplo amidas, tales como amida de sodio o compuestos que contienen átomos de silicio y átomos de nitrógeno, por ejemplo hexametildisililazida de litio.

40 De manera especialmente preferente, en el caso de la base se trata de los alcoholatos de metales alcalinos.

El alcohol del alcoholato de metal tiene 2-18, de manera especialmente preferente 2-7 átomos de carbono en la cadena alquilo. La cadena alquilo puede ser no ramificada, ramificada o cíclica.

45 En una forma de realización de la invención, la cadena de alquilo del correspondiente alcohol del alcoholato está modificada con heteroátomos. En el caso de los heteroátomos puede tratarse de átomos de halógeno, preferentemente de átomos de flúor y/o átomos de cloro, de manera especialmente preferente de átomos de flúor. En otra forma de realización se trata en el caso de los heteroátomos de átomos de oxígeno. Éstos se encuentran preferentemente como grupos éter.

50 En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, los carbonatos de dialquilo y los alcoholatos de metal se basan en el mismo alcohol. Esto tiene la ventaja de que en el procedimiento de acuerdo con la invención está presente una cantidad más baja de compuestos. Debido a ello se reduce el gasto en el procedimiento.

La reacción de las aminas aromáticas con el carbonato de dialquilo en presencia de la base se realiza preferentemente a una temperatura de reacción de 60-150 °C, de manera especialmente preferente a 100-140 °C. A esta temperatura puede obtenerse en el intervalo de 5-60 min una conversión cuantitativa de las aminas aromáticas.

La reacción se realiza habitualmente a presión normal.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de uretanos, en el que se usa agua como compuesto prótico, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas

- 5 a) hacer reaccionar la amina aromática con el carbonato de dialquilo en presencia de una base
- b) hacer reaccionar los productos de reacción de la etapa a con agua
- c) separar los productos formados en la etapa b) y la base acuosa,
- d) hacer reaccionar la base acuosa de la etapa c) en la correspondiente base no acuosa y reconducirla a la etapa a)
- 10 e) aislar el uretano separado en la etapa c).

Este procedimiento puede realizarse preferentemente de manera continua.

A este respecto se forma en la etapa b) el uretano.

El uretano puede aislarse a este respecto como solución en un disolvente orgánico o como sustancia pura en forma de una masa fundida o de un sólido.

- 15 En el caso de los productos formados en la etapa b) se trata del uretano y, en caso del uso de alcoholatos como base, del alcoholato.

La etapa de procedimiento a) se realiza en la etapa 1, la etapa de procedimiento b) en la etapa 2. En caso de modo de conducción discontinuo pueden realizarse las etapas 1 y 2 en el mismo recipiente de reacción, en caso de modo de conducción continuo preferentemente en distintos recipientes de reacción.

- 20 El producto de la etapa 1) puede transferirse sin procesamiento posterior a la etapa 2).

En la etapa 3 se realiza la reacción de la base acuosa que se produce en la etapa 2 en la base no acuosa, en el caso del uso de alcoholatos de metal la reacción del hidróxido en el alcoholato de metal. Éste se reconduce a la etapa 1. El alcohol en exceso que se produce en la etapa 2 se descarga allí o se reconduce en otro punto en el procedimiento.

- 25 El producto de la etapa 2 se separa, siempre que no se encuentre ya en esta forma, en una fase no acuosa y una fase acuosa. De la fase orgánica que contiene el uretano se separa éste y se aísla como sólido o masa fundida o se usa directamente en esta forma en otras etapas de reacción, por ejemplo en una disociación térmica para dar el correspondiente isocianato. Los uretanos separados pueden purificarse, en caso necesario, por ejemplo mediante lavado.

- 30 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara antes de la etapa a) el carbonato de dialquilo mediante reacción de carbonato de etileno con un alcohol.

En otra forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, a la etapa e) le sigue como etapa f) la disociación del uretano en el isocianato y el alcohol. El alcohol formado en la etapa f) puede reconducirse a este respecto de nuevo al procedimiento. La reconducción puede realizarse por ejemplo en la etapa d) o en la preparación de los carbonatos de dialquilo que tiene lugar antes de la etapa a).

- 35

En esta invención pudo mostrarse que la reacción de acuerdo con la invención de aminas aromáticas con un bajo exceso de carbonato de dialquilo, es posible en altas selectividades y altos rendimientos espacio-tiempo. Los uretanos se forman en altas purezas, de modo que no es necesaria ninguna purificación posterior costosa.

La invención se explicará en más detalle en los siguientes ejemplos.

40 **Ejemplo 1**

En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con agitador (velocidad de agitación 200 min⁻¹), termómetro interno y transferencia de argón, se pesaron sucesivamente 224,0 g (1,3 mol) de carbonato de diisobutilo, 39,2 g (0,32 mol) de 2,4-TDA y 64,8 g (0,64 mol) de isobutilato de sodio y se sumergieron en un baño de aceite calentado previamente hasta 120 °C. El análisis por cromatografía en capa fina tras 30 min mostró conversión cuantitativa de la TDA. El contenido del matraz se diluyó con 1 l de tolueno y se dosificaron 500 ml de agua a 25 °C. Tras la separación de fases se lavó la fase orgánica 3 veces con 500 ml de agua, a continuación se secó la fase orgánica sobre Na₂SO₄ y se evaporó en rotavapor el tolueno. Se obtuvieron cristales ligeramente amarillentos (100,1 g) de uretano puro con un rendimiento del 97 %.

- 45

Ejemplo 2

5 En un matraz de cuatro cuellos de 250 ml, equipado con agitador, termómetro interno y transferencia de argón, se pesaron sucesivamente 22,4 g (0,13 mol) de carbonato de diisobutilo, 3,9 g (0,032 mol) de 2,6-TDA y 6,5 g (0,064 mol) de isobutilato de sodio y se sumergieron en un baño de aceite calentado hasta 120 °C. El análisis por cromatografía en capa fina tras 30 min mostró conversión cuantitativa de la TDA. El contenido en el matraz se diluyó con 0,1 l de tolueno y se dosificaron 50 ml de agua a 25 °C. Tras la separación de fases se lavó la fase orgánica 3 veces con 50 ml de agua, a continuación se secó la fase orgánica sobre Na₂SO₄ y se evaporó en rotavapor el tolueno. Se obtuvieron cristales ligeramente amarillentos (9,4 g) de uretano puro con un rendimiento del 92 %.

Ejemplo 3

10 En un matraz de cuatro cuellos de 250 ml, equipado con agitador, termómetro interno y transferencia de argón, se pesaron sucesivamente 224 g (1,30 mol) de carbonato de diisobutilo, 39,2 g (0,32 mol) de TDA técnica (mezcla de 2,4/2,6-TDA = 80/20) y 64,8 g (0,64 mol) de isobutilato de sodio y se sumergieron en un baño de aceite calentado hasta 120 °C. El análisis por cromatografía en capa fina tras 30 min mostró conversión cuantitativa de la TDA. El contenido en el matraz se diluye con 1 l de tolueno y se dosificaron 500 ml de agua a 25 °C. Tras la separación de
15 fases se lavó la fase orgánica 3 veces con 500 ml de agua, a continuación se secó la fase orgánica sobre Na₂SO₄ y se evaporó en rotavapor el tolueno. Se obtuvieron cristales ligeramente amarillentos (102 g) de uretano puro con un rendimiento del 98 %.

Ejemplo 4

20 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con agitador (velocidad de agitación 200 min⁻¹), termómetro interno y transferencia de argón, se pesaron sucesivamente 224,0 g (1,3 mol) e carbonato de di-n-butilo, 39,2 g (0,32 mol) de 2,4-TDA y 64,8 g (0,64 mol) de n-butilato de sodio y se sumergieron en un baño de aceite calentado previamente hasta 120 °C. El análisis por cromatografía en capa fina tras 30 min mostró conversión cuantitativa de la 2,4-TDA. El contenido del matraz se diluyó con 1 l de tolueno y se dosificaron 500 ml de agua a 25 °C. Tras la separación de
25 fases se lavó la fase orgánica 3 veces con 500 ml de agua, a continuación se secó la fase orgánica sobre Na₂SO₄ y se evaporó en rotavapor el tolueno. Se obtuvieron cristales ligeramente amarillentos (103,1 g) de uretano puro con un rendimiento del 99 %.

Ejemplo 5

30 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l, equipado con agitador (velocidad de agitación 200 min⁻¹), termómetro interno y transferencia de argón, se pesaron sucesivamente 284,1 g (1,3 mol) de carbonato de diisoamilo, 39,2 g (0,32 mol) de 2,4-TDA y 74,4 g (0,65 mol) de isoamilato de sodio y se sumergieron en un baño de aceite calentado previamente hasta 120 °C. El análisis por cromatografía en capa fina tras 30 min mostró conversión cuantitativa de la TDA. El contenido del matraz se diluyó con 1 l de tolueno y se dosificaron 100 ml de agua a 25 °C. Tras la separación de
35 fases se lavó la fase orgánica 3 veces con 100 ml de agua, a continuación se secó la fase orgánica sobre Na₂SO₄ y se evaporó en rotavapor el tolueno. Se obtuvieron cristales ligeramente amarillentos (106,2 g) de uretano puro con un rendimiento del 94 %.

Ejemplo 6

40 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml, equipado con agitador (velocidad de agitación 300 min⁻¹), termómetro interno y transferencia de argón y refrigerador se pesaron sucesivamente 125,4 g (0,72 mol) de carbonato de diisobutilo, 34,8 g (0,18 mol) de 4,4'-MDA y 36,4 g (0,38 mol) de isobutilato de sodio y se sumergieron en un baño de aceite calentado previamente hasta 120 °C. El análisis por cromatografía en capa fina tras 30 min mostró conversión cuantitativa de la 4,4'-MDA. El contenido del matraz se diluyó con 200 ml de tolueno y se dosificaron 34,2 g de agua. Tras un tiempo de agitación posterior de 100 min se transfirió la mezcla a un embudo separador de 1000 ml y se separaron las fases. La fase orgánica se concentró. A continuación se secó completamente el sólido producido a
45 120 °C y 0,25 mbar. Se obtuvieron cristales ligeramente amarillentos (61 g) de uretano puro con un rendimiento del 97 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de uretanos mediante reacción de aminas aromáticas con un carbonato de dialquilo, **caracterizado porque** el resto alquilo del carbonato de dialquilo orgánico contiene 2-18 átomos de carbono y la reacción se realiza en presencia de una base, usándose la base en la proporción molar de 0,8 a 1,2, con respecto a los grupos amino.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la base es un alcoholato de metal.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alcohol del alcoholato presenta 2-18 átomos de carbono en la cadena.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alcohol presenta heteroátomos en la cadena de alquilo.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los grupos alquilo del alcoholato son lineales o ramificados.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alcohol del alcoholato es el mismo que el del carbonato de dialquilo.
- 15 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** tras la reacción de las aminas aromáticas con el carbonato de dialquilo se hace reaccionar el producto de reacción obtenido con un compuesto prótico.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el compuesto prótico es agua.
- 20 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las aminas aromáticas contienen un grupo amino.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las aminas aromáticas contienen dos grupos amino.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las aminas aromáticas no presentan heteroátomos en el anillo aromático.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las aminas aromáticas se seleccionan del grupo que contiene anilina, o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina, o-cloroanilina, m-cloroanilina, p-cloroanilina y mezclas de isómeros, o-bromoanilina, m-bromoanilina, p-bromoanilina y mezclas de isómeros, o-trifluorometilnilina, m-trifluorometilnilina, p-trifluorometilnilina y mezclas de isómeros, 2,4-dimetilnilina, 2,6-dimetilnilina, 3,4-dimetilnilina y 3,5-dimetilnilina, 2,4-dicloroanilina, 2,6-dicloroanilina, 3,4-dicloroanilina y 3,5-dicloroanilina, 2,4-dibromoanilina, 2,6-dibromoanilina, 3,4-dibromoanilina y 3,5-dibromoanilina y 2,4-dietilnilina, 2,6-dietilnilina, 3,4-dietilnilina y 3,5-dietilnilina y mezclas de isómeros, p-butilnilina, t-butilnilina, tolilendiamina, diaminofenilmetano y homólogos superiores (poliaminopolifenilmetanos) y m-fenilendiamina.
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los carbonatos de dialquilo presentan heteroátomos en la cadena de alquilo.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los carbonatos de dialquilo se seleccionan del grupo que contiene carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de di-2-metilpropilo, carbonato de di-3-metilbutilo, carbonato de di-n-pentilo, carbonato de bis-2-metoxietilo, carbonato de bis-2-etoxietilo, carbonato de bis-2,2,2-trifluoroetilo.
- 40 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el carbonato de dialquilo se usa en una proporción molar de carbonato de dialquilo con respecto a grupos amino de 1:1 a 10:1.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de
- 45 a) hacer reaccionar una amina aromática con un carbonato de dialquilo en presencia de una base
 b) hacer reaccionar los productos de reacción de la etapa a) con agua
 c) separar el producto formado en la etapa b) y la base acuosa
 d) hacer reaccionar la base acuosa de la etapa c) en la correspondiente base no acuosa y reconducir la misma a la etapa a)
 e) aislar el uretano separado en la etapa c).
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** el carbonato de dialquilo usado en la etapa a) se prepara mediante reacción de carbonato de etileno con un alcohol.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** a la etapa e) le sigue la disociación f) del uretano para dar el isocianato y alcohol.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** la base formada en la etapa b) se hace reaccionar con alcohol para dar el correspondiente alcoholato y éste se reconduce de nuevo a la etapa a).
- 5 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** el agua que se produce durante la formación de alcoholato se reconduce de nuevo a la etapa b).