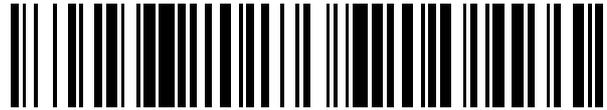


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 782**

51 Int. Cl.:

C07C 263/04 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

C07C 269/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2007 E 07822199 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2091911**

54 Título: **Procedimiento para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos**

30 Prioridad:

23.12.2006 DE 102006061475

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

24.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MICHALCZAK, HANS-WERNER;
KOHLSTRUK, STEPHAN;
KREZINSKI, MANFRED;
GRUND, GERDA y
LOMÖLDER, RAINER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 541 782 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 continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos

5 La invención se refiere a un procedimiento multietapa para la preparación continua, exenta de fosgenos, de diisocianatos (ciclo)alifáticos que comprende la transformación de diaminas (ciclo)alifáticas en los correspondientes (ciclo)alquilenbiscarbamatos y la disociación térmica de estos últimos en los (ciclo)alquilendiisocianatos y alcohol.

Los diisocianatos son valiosos compuestos químicos que, según el principio del proceso de poliadición de diisocianato permiten la constitución preestablecida de polímeros que encuentran múltiple aplicación industrial como policarbamatos o poliureas en materiales esponjados, elastómeros, termoplastos, fibras, revestimientos de policarbamato foto-estables o pegamentos.

10 El acceso sintético a isocianatos puede tener lugar a través de una serie de diferentes rutas. La variante más antigua y predominante todavía hoy en día para la preparación a gran escala de isocianatos es la fosgenización de las correspondientes aminas con el empleo de fosgeno corrosivo, muy venenoso y que contiene una elevada proporción de cloro, que establece requisitos particularmente elevados para su manipulación a escala industrial.

15 Existen varios procedimientos de evitar el uso de fosgeno para la preparación de isocianatos en órdenes de magnitud técnicos. La expresión procedimiento exento de fosgeno se utiliza a menudo en relación con la transformación de aminas en isocianatos bajo el empleo de agentes de carbonilación alternativos, p. ej., urea o carbonato de dialquilo (documentos EP 18 586, EP 355 443, US 4.268.683, EP 990 644).

20 La base de la denominada ruta de urea es la transformación, inducida por urea, de diaminas en diisocianatos a través de un proceso de dos etapas. En la primera etapa del proceso se hace reaccionar una diamina con alcohol, en presencia de urea o equivalentes de urea (p. ej., carbonatos de alquilo, carbamatos de alquilo), para formar un biscarbamato que habitualmente recorre una etapa de purificación intermedia y que luego, en la segunda etapa del proceso, se disocia térmicamente en diisocianato y alcohol (documentos EP 126 299, EP 126 300, EP 355 443, US 4.713.476, US 5.386.053). Alternativamente, a la formación de biscarbamato propiamente dicha le puede preceder también la preparación por separado de una bisurea mediante reacción preestablecida de la diamina con urea (documento EP 568 782). También es imaginable una secuencia en dos etapas a base de una reacción parcial de urea con alcohol en la primera y subsiguiente aportación por dosificación y carbamatización de la diamina en la segunda etapa (documento EP 657 420).

30 La disociación térmica de biscarbamatos (ciclo)alifáticos puede tener lugar en la fase gaseosa o en la fase líquida, con o sin disolventes y con o sin catalizadores. Así, en el documento EP 126 299 y en el documento EP 126 300 se describen procedimientos para la preparación de diisocianato de hexametileno o bien diisocianato de isofozona mediante disociación de los correspondientes biscarbamatos en la fase gaseosa en el reactor de tubos en presencia de cuerpos de relleno metálicos a 410°C. Independientemente de que temperaturas tan elevadas sólo se pueden ajustar ya con una tecnología compleja, el procedimiento está afectado con el inconveniente de que a esta temperatura tiene lugar ya una descomposición parcial de los productos de la reacción, ligada con depósitos sobre los cuerpos de relleno y un aumento del reactor de tubos, de modo que el procedimiento, debido a la corta duración, es poco adecuado para una producción técnica.

40 Por lo tanto, no han faltado propuestas de conseguir mejoras del rendimiento mediante medidas químicas y técnicas del procedimiento y limitar la indeseada formación de productos secundarios. Así, en una serie de documentos se describe el empleo de catalizadores que aceleran la reacción de disociación de los biscarbamatos (documentos DE 1 022 222, US 3.919.279, DE 2 635 490). Ciertamente, en presencia de catalizadores adecuados - en este caso se trata de una pluralidad de compuestos de carácter básico, ácido, así como metalo--orgánicos - se consigue sin más aumentar el rendimiento en isocianatos en comparación con la variante no catalizada. La formación de productos secundarios indeseados no puede, sin embargo, tampoco evitarse mediante la presencia de un catalizador. Esto mismo es válido para el uso adicional de disolventes inertes tal como se aconseja asimismo en los documentos US 3.919.279 y DE 2 635 490, con el fin de garantizar una distribución uniforme del calor aportado y del catalizador en el medio de reacción. Básicamente, el uso de disolventes que hierven a reflujo tiene como consecuencia, sin embargo, una reducción del rendimiento espacio/tiempo en isocianatos y, además de ello, está afectado con el inconveniente de una elevada aportación adicional de energía.

50 Ejemplos recogidos en el documento EP 54 817 para la disociación catalizada, conducida térmicamente, de monocarbamatos describen la expulsión parcial de la mezcla de reacción para la separación de los productos

secundarios resinificantes que resultan en el transcurso de la disociación de los carbamatos. Este proceso sirve para evitar revestimientos y obstrucciones en los reactores y en los dispositivos de tratamiento. No existen indicios que apunten a un aprovechamiento de la expulsión parcial que aumente el rendimiento. El documento EP 61 013 describe un enfoque de solución similar, en donde la termólisis se lleva a cabo en este caso en presencia de disolventes, cuya misión consiste aparentemente en una absorción mejor de los productos secundarios difícilmente volátiles. También aquí la expulsión parcial no se aprovecha en el sentido de una optimización del rendimiento.

A partir del documento EP 355 443 se conoce entonces que se puede alcanzar un aumento del rendimiento cuando los productos secundarios de elevado peso molecular, aprovechables y no aprovechables, que resultan durante la disociación de biscarbamatos en el reactor de disociación, son expulsados de forma lo más continua posible del reactor para garantizar una reacción exenta de perturbaciones y selectiva y, a continuación, se hacen reaccionar en gran parte en presencia de alcohol y después se devuelven a la síntesis de (ciclo)alquilenbiscarbamatos. El modo de proceder descrito está ligado a un elevado consumo de energía, dado que la separación de productos secundarios no aprovechables del producto de salida de la síntesis de (ciclo)alquilenbiscarbamatos tiene lugar por destilación, teniendo que evaporarse todo el biscarbamato. A diferencia del documento EP 355 443, el producto de salida de biscarbamato en el procedimiento del documento EP 566 925 se divide en dos corrientes parciales, de las que sólo una es liberada por destilación de sus productos secundarios de elevado punto de ebullición y no aprovechables, antes de aportar las corrientes de biscarbamato reunidas a la reacción de desbloqueo en el reactor de disociación. Además, la expulsión continua del reactor de disociación en el documento EP 566 925 es devuelta directamente, es decir, sin una etapa de recarbamatización, a la síntesis de (ciclo)alquilenbiscarbamatos.

La preparación de biscarbamatos (ciclo)alifáticos en una reacción en un solo recipiente a partir de diamina, urea y alcohol, bajo separación simultánea de amoniaco, es conocida a partir del documento EP 18 568. Las enseñanzas del documento EP 18 568 se continuaron desarrollando y se describen en los documentos EP 126 299, EP 126 300, EP 355 443, EP 566 925. El inconveniente de la reacción simultánea de diamina, urea y alcohol llevada a cabo en ellos es la selectividad reducida por reacciones secundarias que discurren de manera inevitable por productos secundarios formados obligatoriamente y en grandes cantidades, que deben ser separados antes del desbloqueo térmico de los biscarbamatos. El documento EP 568 782 reivindica, por lo tanto, un procedimiento continuo para la preparación de diisocianatos ciclo(alifáticos), que comprende esencialmente tres etapas principales, de las que la primera describe la formación de (ciclo)alquilenbisureas, la segunda la formación de (ciclo)alquilenbiscarbamatos a partir de las (ciclo)alquilenbisureas, y la tercera la disociación de los (ciclo)alquilenbiscarbamatos en fase líquida para dar los diisocianatos (ciclo)alifáticos deseados - es decir, la preparación del (ciclo)alquilenbiscarbamato tiene lugar en dos etapas separadas. Según la enseñanza del documento EP 568 782, el producto de salida de la secuencia de reacción de la formación de (ciclo)alquilenbisurea y de la subsiguiente síntesis de (ciclo)alquilenbiscarbamato se libera primeramente por destilación de compuestos de punto de ebullición bajo y medio tales como alcoholes, carbamatos y carbonatos, y el compuesto de elevado punto de ebullición en el biscarbamato se separa después mediante evaporación de corto recorrido. El (ciclo)alquilenbiscarbamato se desbloquea térmicamente, y una parte del fondo de la disociación se expulsa de forma continua, se recarbamatiza con alcohol y se devuelve de nuevo a la etapa de síntesis de (ciclo)alquilenbiscarbamatos.

Se describe también, en el documento EP 1 634 868, que en el caso de empleo de diaminas (ciclo)alifáticas, junto a la síntesis en una sola etapa de biscarbamatos (ciclo)alifáticos a partir de diaminas (ciclo)alifáticas, alcohol y urea, es ventajoso preparar los biscarbamatos (ciclo)alifáticos mediante reacción en dos etapas y, por consiguiente, que discurre a través de bisurea (ciclo)alifática de diaminas (ciclo)alifáticas con alcohol y urea, separarlas de compuestos de bajo punto de ebullición y de punto de ebullición medio, disociar térmicamente los biscarbamatos (ciclo)alifáticos así purificados, bajo liberación del diisocianato (ciclo)alifático deseado, expulsar continuamente una parte del fondo de disociación del sistema de aparatos de disociación y recarbamatizar con alcohol, a partir de ello separar componentes de elevado punto de ebullición y reciclar al proceso el producto recarbamatizado, así purificado, o también separar los componentes de alto punto de ebullición directamente a partir de la parte del fondo de disociación expulsada continuamente del sistema de aparatos de disociación, recarbamatizar el destilado obtenido con alcohol y reciclar al proceso el producto recarbamatizado. Se ha comprobado que mediante estas etapas de procedimiento se consigue, por una parte, una concentración estacionaria comparativamente baja de componentes de alto punto de ebullición a lo largo de toda la secuencia de la síntesis de biscarbamatos, purificación de biscarbamatos y disociación de biscarbamatos, de modo que se pueden evitar ampliamente depósitos que son favorecidos, en particular, por la naturaleza de componentes de alto punto de ebullición muy viscosos, y también garantizar a largo plazo una buena disponibilidad de las instalaciones y un buen rendimiento del procedimiento. Por otra parte, la secuencia a base de la recarbamatización y separación de compuestos de alto punto de ebullición o bien separación de compuestos de alto punto de ebullición con subsiguiente recarbamatización del destilado, dispuesta a continuación de la reacción de disociación térmica tiene la ventaja de que, en comparación con el modo de proceder habitual, en el que el compuesto de elevado punto de ebullición es separado antes de la disociación del

biscarbamato, la cantidad de biscarbamato a transformar en la fase de vapor está significativamente reducida, con lo que se pueden ahorrar costes de inversión y energía.

Además de ello, en el documento EP 1 582 680 se describe que en el caso de empleo de diaminas (ciclo)alifáticas es ventajoso liberar de compuestos de bajo punto de ebullición de y de punto de ebullición medio biscarbamatos (ciclo)alifáticos después de su síntesis mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea y alcohol y/o derivados de urea, disociar térmicamente los biscarbamatos (ciclo)alifáticos así purificados, bajo liberación del diisocianato (ciclo)alifático deseado, expulsar continuamente una parte del fondo de disociación del sistema de aparatos de disociación y, a partir de ello, separar componentes de elevado punto de ebullición, y recarbamatizar con alcohol el producto de expulsión así purificado y reciclarlo al proceso. Se ha comprobado que de esta manera se puede alcanzar una concentración estacionaria relativamente baja de componentes de elevado punto de ebullición a lo largo de toda la secuencia de la síntesis de biscarbamatos, purificación de biscarbamatos y disociación de biscarbamatos, de modo que se pueden evitar ampliamente depósitos que son favorecidos particularmente por la naturaleza de componentes de elevado punto de ebullición muy viscosos, y también se garantizan a largo plazo una buena disponibilidad de la instalación y un buen rendimiento del procedimiento. Por otra parte, la separación de compuestos de elevado punto de ebullición dispuesta a continuación de la reacción de disociación térmica tiene la ventaja de que, en comparación con el modo de proceder habitual en el que el compuesto de elevado punto de ebullición es separado antes de la disociación del biscarbamato, se reduce significativamente la cantidad de biscarbamato a transformar en la fase de vapor, con lo cual se pueden ahorrar costes de inversión y energía.

La forma comercial hoy en día predominante de urea producida a gran escala son perlas, es decir, pequeñas esferitas con un diámetro de 1 - 3 mm. La urea cristalina tiende también en el caso de muy bajos contenidos en agua de < 0,1% a apelmazarse tan intensamente que no entra en consideración para un almacenamiento suelto en grandes cantidades. Una mejora de las propiedades de almacenamiento de perlas de urea que, por ejemplo, parece necesaria en el caso de almacenamiento en silos de grandes cantidades se consigue mediante un posterior tratamiento de la superficie de las perlas con sustancias en forma de polvo espolvoreable tales como, por ejemplo, talco, bentonitas, diatomita, diatomeas u otras sustancias silicáticas o mediante azufre y también mediante atomización de pequeñas cantidades de aceite.

La industria de la urea añade hoy en día preferiblemente formaldehído hasta 0,6% en peso (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición 2006, 7ª edición) de la masa fundida de urea antes de la conversión en perlas con el fin de aumentar la estabilidad de éstos. Esta medida sirve para la prevención frente a la descomposición y el almacenamiento durante el transporte y para mejorar la estabilidad al almacenamiento.

Urea a base de una masa fundida de urea tratada con formaldehído (también paraformaldehído) antes de la formación de perlas o de la granulación y urea tratada en superficie con formaldehído (también paraformaldehído), asimismo una medida puesta en práctica en la industria para la mejora de la propiedad de almacenamiento de las perlas, conduce tanto en el caso de procedimientos de una etapa, de dos etapas y también, alternativamente, según procedimientos multietapa a la preparación de biscarbamatos (ciclo)alifáticos como también a la disociación térmica subsiguiente de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos a diisocianatos (ciclo)alifáticos para la formación de productos secundarios indeseados.

Los productos secundarios formados conducen en la síntesis de biscarbamatos de una o múltiples etapas, hecha funcionar de manera continua, después de un corto tiempo de funcionamiento, no sólo a apelmazamientos indeseados en los aparatos con la consecuencia de espacios de tiempo de producción relativamente cortos con subsiguientes procesos de limpieza complejos, sino que sólo se pueden separar de manera insuficiente en las etapas del tratamiento destilativo del biscarbamato bruto, conocidas y descritas ampliamente en la bibliografía.

En los grupos para la disociación térmica del biscarbamato (ciclo)alifático para formar diisocianato (ciclo)alifático, los productos secundarios no separados cuantitativamente de la propia etapa de biscarbamato, al igual que un espectro de productos secundarios generado de nuevo, conducen adicionalmente a apelmazamientos y, con ello, a la reducción de la disponibilidad de las instalaciones mediante procesos de purificación complejos.

La invención tiene por misión proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de diisocianatos (ciclo)alifáticos que evite los inconvenientes arriba mencionados.

Sorprendentemente, el problema se resolvió debido a que para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos, mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea y alcoholes para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y subsiguiente disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos en diisocianatos (ciclo)alifáticos para la formación de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos según procedimientos de una etapa, de dos

etapas y también alternativamente, según procedimientos multietapa, se emplea urea no acondicionada independientemente de la forma de administración (perlas, granulado, cristales, masa fundida, disolución). La urea no acondicionada no ha sido tratada en superficie ni se han añadido a la masa fundida, antes de la formación de perlas o de la granulación, aditivos y/o formaldehído.

5 La urea empleada de acuerdo con la invención está no acondicionada, es decir, no debe ser tratada en superficie con sustancias inorgánicas tales como, por ejemplo, con talco, bentonita, diatomita, diatomeas, caolín u otras sustancias silicáticas que encuentran aplicación también como agentes anti-apelmazantes, y/o proceder de una masa fundida de urea tratada con formaldehído (también paraformaldehído) y/o ser tratada en superficie con formaldehído (también paraformaldehído). En general, la concentración máxima de formaldehído (también paraformaldehído) de la urea empleada o de los equivalentes de urea empleados asciende a 0,01 hasta 0,10% en peso, preferiblemente a 0,001 hasta 0,01% en peso, y de manera particularmente preferida a menos de 0,001% en peso.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que puede suprimirse una separación cuantitativa del espectro de productos secundarios habitualmente generado con los dispositivos de destilación y rectificación descritos para la purificación de los diisocianatos (ciclo)alifáticos, y conduce a calidades de diisocianato cuyo perfil de propiedades técnicas de aplicación hace posible su empleo en etapas de refinado adicionales sin etapas de tratamiento adicionales.

20 No es necesaria la separación del espectro de productos secundarios generados en la etapa de biscarbamato a partir de formaldehído y/o a partir de componentes con contenido en formaldehído de la urea no acondicionada empleada en la reacción con diaminas (ciclo)alifáticas en presencia de alcoholes y no es necesario el empleo de aparatos adicionales. En virtud de evitar productos secundarios en la etapa de biscarbamato se evita adicionalmente a continuación otro espectro de productos secundarios en la disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos para formar diisocianatos (ciclo)alifáticos. También en esta etapa de la purificación por destilación de los diisocianatos es superfluo el empleo de aparatos adicionales para alcanzar las puridades deseadas en diisocianatos.

30 Mediante el empleo de acuerdo con la invención de ureas no acondicionadas pudo evitarse por completo, sorprendentemente, una inversión adicional ligada con una reducción significativa del rendimiento del procedimiento global por pérdidas de diaminas, provocado por la formación de productos secundarios que, como consecuencia de los apelmazamientos que provocan en diferentes piezas del aparato, reducen la disponibilidad de las instalaciones mediante procesos de limpieza complejos y, por consiguiente, pudo aumentarse la rentabilidad del procedimiento.

35 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos mediante reacción de al menos una diamina (ciclo)alifática con urea y al menos un alcohol para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos, y subsiguiente disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos para formar diisocianatos (ciclo)alifáticos, caracterizado por que para la formación de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos se emplea urea no acondicionada, en donde la urea no debe haber sido tratada en superficie con sustancias inorgánicas y/o no debe proceder de una masa fundida de urea tratada con formaldehído o también paraformaldehído y/o no debe haber sido tratada en superficie con formaldehído o también paraformaldehído.

40 Objeto preferido de la invención es un procedimiento multietapa para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos mediante reacción de al menos una diamina (ciclo)alifática con urea y al menos un alcohol para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y subsiguiente disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos en diisocianatos (ciclo)alifáticos, caracterizado por que para la formación de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos según procedimientos de una etapa, de dos etapas o, alternativamente, también multietapa, independientemente de la forma de administración (p. ej., perlas, granulado, cristales, masa fundida, disolución) se emplea urea no acondicionada.

45 La concentración máxima en formaldehído (también paraformaldehído) de la urea empleada o de los equivalentes de urea empleados asciende a 0,01 hasta 0,10% en peso, preferiblemente a 0,001 hasta 0,01% en peso, y de manera particularmente preferida a menos de 0,001% en peso.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula (I)

50 OCN-R-NCO

en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea no acondicionada y alcoholes para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y su disociación térmica, que se caracteriza por las etapas individuales:

- 5 a) diaminas (ciclo)alifáticas de la fórmula (II)



10 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, con urea no acondicionada se hacen reaccionar, en presencia de alcohol de la fórmula (III)



15 en donde R¹ representa un radical tal como queda después de la separación del grupo hidroxilo de un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 a 8 átomos de carbono, en ausencia o presencia de carbonatos de dialquilo, ésteres alquílicos del ácido carbamídico o mezclas a base de carbonatos de dialquilo y ésteres del ácido carbamídico y en ausencia o presencia de catalizadores para formar (ciclo)alquilenbisurea de la fórmula (IV)



20 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, en un reactor de destilación, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, entregándose los precursores de forma continua sobre el plato más superior y expulsando el amoníaco formado mediante destilación con vapores de alcohol que son introducidos en el fondo;

- 25 b) en la segunda etapa se lleva a cabo la reacción de la (ciclo)alquilenbisurea que resulta en la primera etapa a) con el alcohol empleado en a) como disolvente en un reactor de destilación a presión, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



- c) u, opcionalmente, se lleva a cabo la reacción de diaminas ciclo(alifáticas) de la fórmula (II)



30 con urea no acondicionada en presencia de alcohol de la fórmula (III)



en un reactor de destilación a presión, en una etapa, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



35 sin las etapas a) y b) (R y R¹ corresponden a la definición anterior);

- d) a partir de la mezcla de reacción obtenida de b) u opcionalmente c), se separa el alcohol, los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico, y el alcohol así como, opcionalmente, también los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico se devuelven a la etapa de reacción a) o b) u opcionalmente c);

- 40 e) la separación de amoníaco procedente de los vapores que resultan en la parte superior del reactor de destilación a presión tanto de b) como opcionalmente de c) y del alcohol que se obtiene mediante

condensación parcial de los vapores a partir del reactor de destilación a) u opcionalmente c) se lleva a cabo en una columna dispuesta a continuación, convenientemente bajo la presión del reactor de destilación a presión, en donde el alcohol exento de amoníaco que resulta en el fondo es reciclado en el fondo del reactor de destilación y/o en el fondo del reactor de destilación a presión;

- 5 f) el (ciclo)alquilenbiscarbamato bruto empobrecido en compuestos de bajo punto de ebullición de d) se separa por completo o parcialmente de residuos de elevado punto de ebullición u, opcionalmente, se renuncia a una separación de los residuos;
- 10 g) la mezcla de reacción con contenido en (ciclo)alquilenbiscarbamatos previamente tratados a través de las etapas d) y opcionalmente f) se disocia térmicamente, en presencia de un catalizador, de forma continua y exento de disolventes a temperaturas de 180 a 280°C, preferiblemente de 200 a 260°C y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, preferiblemente de 0,2 a 100 mbar, de modo que una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60% en peso, referido a la alimentación, preferiblemente de 15 a 45% en peso referida a la alimentación se expulsa continuamente del fondo;
- 15 h) los productos de disociación de la etapa g) se separan mediante rectificación en un diisocianato bruto (ciclo)alifático y alcohol;
- i) el diisocianato bruto ciclo(alifático) se purifica mediante destilación, y se aísla la fracción con contenido en diisocianato puro ciclo(alifático);
- 20 j) la expulsión del fondo de g) se realiza parcialmente o por completo con el alcohol de h) en presencia o ausencia de catalizadores en el espacio de 1 a 150 min, preferiblemente de 3 a 60 min, a temperaturas de 20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 170°C y a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 15 bares, siendo la relación molar de grupos NCO y grupos OH de hasta 1 : 100, preferiblemente 1 : 20, y de manera particularmente preferida 1 : 10;
- 25 k) la mezcla de reacción de j) se separa en una corriente de sustancias valiosas y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes de elevado punto de ebullición, se expulsa del proceso y se desecha;
- l) opcionalmente, la mezcla de reacción de j) se recicla directamente en la etapa de (ciclo)alquilenbiscarbamato b) u opcionalmente c);
- m) una parte de la fracción del fondo de la destilación en estado puro i) se expulsa continuamente y se conduce a la reacción de disociación g) y/o a la etapa de carbamatización j);
- 30 n) opcionalmente, las fracciones de cabeza que resultan en la destilación en estado puro del diisocianato bruto (ciclo)alifático se devuelven asimismo a la etapa de carbamatización j);
- o) la corriente de productos valiosos de k) se devuelve a la etapa b) y/u opcionalmente c) y/o d) y/o g).

Objeto de la invención es también un procedimiento multietapa para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula (I)

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

en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea no acondicionada y alcoholes para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y su disociación térmica, en donde

40 a) diaminas (ciclo)alifáticas de la fórmula (II)



en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a

ES 2 541 782 T3

18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, con urea no acondicionada se hacen reaccionar, en presencia de alcohol de la fórmula (III)



5 en donde R^1 representa un radical tal como queda después de la separación del grupo hidroxilo de un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 a 8 átomos de carbono, en ausencia o presencia de carbonatos de dialquilo, ésteres alquílicos del ácido carbamídico o mezclas a base de carbonatos de dialquilo y ésteres del ácido carbamídico y en ausencia o presencia de catalizadores para formar (ciclo)alquilenbisurea de la fórmula (IV)



10 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, en un reactor de destilación, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, entregándose los precursores de forma continua sobre el plato más superior y expulsando el amoníaco formado mediante destilación con vapores de alcohol que son introducidos en el fondo;

15 b) en la segunda etapa se lleva a cabo la reacción de la (ciclo)alquilenbisurea que resulta en la primera etapa a) con el alcohol empleado en a) como disolvente en un reactor de destilación a presión, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



20 c) u, opcionalmente, se lleva a cabo la reacción de diaminas ciclo(alifáticas) de la fórmula (II)



con urea no acondicionada en presencia de alcohol de la fórmula (III)



25 en un reactor de destilación a presión, en una etapa, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



sin las etapas a) y b) (R y R^1 corresponden a la definición anterior);

30 d) a partir de la mezcla de reacción obtenida de b) u opcionalmente c), se separa el alcohol, los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico, y el alcohol así como, opcionalmente, también los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico se devuelven a la etapa de reacción a) o b) u opcionalmente c);

35 e) la separación de amoníaco procedente de los vapores que resultan en la parte superior del reactor de destilación a presión tanto de b) como opcionalmente de c) y del alcohol que se obtiene mediante condensación parcial de los vapores a partir del reactor de destilación a) u opcionalmente c) se lleva a cabo en una columna dispuesta a continuación, convenientemente bajo la presión del reactor de destilación a presión, en donde el alcohol exento de amoníaco que resulta en el fondo es reciclado en el fondo del reactor de destilación y/o en el fondo del reactor de destilación a presión;

40 f) el (ciclo)alquilenbiscarbamato bruto empobrecido en compuestos de bajo punto de ebullición de d) se separa por completo o parcialmente de residuos de elevado punto de ebullición u, opcionalmente, se renuncia a una separación de los residuos;

g) la mezcla de reacción con contenido en (ciclo)alquilenbiscarbamatos previamente tratados a través de las etapas d) y opcionalmente f) se disocia térmicamente, en presencia de un catalizador, de forma continua y

exento de disolventes a temperaturas de 180 a 280°C, preferiblemente de 200 a 260°C y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, preferiblemente de 0,2 a 100 mbar, de modo que una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60% en peso, referido a la alimentación, preferiblemente de 15 a 45% en peso referida a la alimentación se expulsa continuamente del fondo;

- 5 h) los productos de disociación de la etapa g) se separan mediante rectificación en un diisocianato bruto (ciclo)alifático y alcohol;
- i) el diisocianato bruto ciclo(alifático) se purifica mediante destilación, y se aísla la fracción con contenido en diisocianato puro ciclo(alifático);
- 10 j) la expulsión del fondo de g) se realiza parcialmente o por completo con el alcohol de h) en presencia o ausencia de catalizadores en el espacio de 1 a 150 min, preferiblemente de 3 a 60 min, a temperaturas de 20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 170°C y a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 15 bares, siendo la relación molar de grupos NCO y grupos OH de hasta 1 : 100, preferiblemente 1 : 20, y de manera particularmente preferida 1 : 10;
- 15 k) la mezcla de reacción de j) se separa en una corriente de sustancias valiosas y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes de elevado punto de ebullición, se expulsa del proceso y se desecha;
- l) opcionalmente, la mezcla de reacción de j) se recicla directamente en la etapa de (ciclo)alquilenbiscarbamato b) u opcionalmente c);
- m) una parte de la fracción del fondo de la destilación en estado puro i) se expulsa continuamente y se conduce a la reacción de disociación g) y/o a la etapa de carbamatización j);
- 20 n) opcionalmente, las fracciones de cabeza que resultan en la destilación en estado puro del diisocianato bruto (ciclo)alifático se devuelven asimismo a la etapa de carbamatización j);
- o) la corriente de productos valiosos de k) se devuelve a la etapa b) y/u opcionalmente c) y/o d) y/o g).

25 Según el procedimiento de acuerdo con la invención diisocianatos (ciclo)alifáticos, es decir, alifáticos y cicloalifáticos, se pueden preparar en un funcionamiento continuo sin problemas con muy buenos rendimientos y elevadas purzas. Lo ventajoso en el caso del procedimiento multietapa de acuerdo con la invención es particularmente el hecho de que en el caso de emplear urea no acondicionada con el uso simultáneo de diaminas (ciclo)alifáticas de la fórmula (II) como materiales de partida para la síntesis continua de diisocianatos se pueden evitar ampliamente apelmazamientos y depósitos que son provocados por la urea acondicionada y, en particular, son favorecidos por las propiedades negativas de los componentes de elevado punto de ebullición muy viscosos. Además, el empleo de urea no acondicionada ha de considerarse ventajoso dado que mediante las propiedades erosionantes de urea acondicionada se puede evitar el desgaste y las lixiviación del material que se manifiestan con agentes anti-apelmazamiento inorgánicos hasta la destrucción de piezas móviles del aparato y, por consiguiente, también se garantiza a largo plazo una buena disponibilidad de las instalaciones. Además, es una ventaja esencial que, a diferencia de urea principalmente acondicionada con formaldehído o componentes con contenido en formaldehído que provoca productos secundarios indeseados en las distintas etapas del procedimiento y separables sólo con gran dificultad, mediante el empleo de urea no acondicionada pueden prepararse con elevadas purzas, cuyo perfil de propiedades técnicas de aplicaciones no cuestiona su empleo en otras etapas de refinado.

40 En el texto que sigue, los términos diamina, alcohol, bisurea, biscarbamato y diisocianato se utilizan en el sentido de las definiciones arriba mencionadas.

- 45 a) La reacción de diamina con urea no acondicionada, en donde la concentración máxima de formaldehído (también paraformaldehído) de la urea empleada debe ascender a 0,01 hasta 0,10% en peso, preferiblemente a 0,001 hasta 0,01% en peso, y de manera particularmente preferida a < 0,001% en peso, para dar bisurea en presencia de alcohol como disolvente tiene lugar en un reactor de destilación. Los precursores se añaden continuamente sobre el plato más superior del reactor de destilación, y el amoníaco liberado es expulsado mediante vapores de alcohol que son introducidos en el fondo del reactor de destilación. La mezcla de amoníaco/alcohol, con el fin de evitar la separación de carbamato de amonio, se condensa parcialmente en un condensador a temperaturas de 30 a 50°C. A partir del condensado se

recupera alcohol exento de amoníaco mediante destilación en la columna dispuesta a continuación del reactor de destilación a presión.

La relación molar de los precursores diamina : urea : alcohol asciende a 1 : 2,0 hasta 2,4 : 3 a 10. El reactor de destilación posee al menos 4 platos. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 130°C y presiones de 0,7 a 1,5 bares (abs.). El tiempo de permanencia necesario en el reactor de destilación asciende a 4 hasta 10 h, preferiblemente a 6 hasta 8 h. La cantidad de alcohol incorporada en el fondo para la expulsión del amoníaco asciende a 0,05 hasta 3 kg/kg, preferiblemente a 0,1 hasta 1 kg/kg de bisurea, en donde la cantidad de alcohol incorporada de esta manera se retira en la parte superior junto con el amoníaco formado, se libera de amoníaco restante después de la condensación parcial en una columna de recuperación de alcohol y se devuelve al fondo.

Con el fin de alcanzar una reacción lo más completa posible de la urea para formar bisurea, la temperatura de reacción está limitada a como máximo 130°C. La velocidad de reacción que resulta de la temperatura de reacción deseada, del tipo y de la relación de los precursores determina el tiempo de permanencia y, con ello, las dimensiones del reactor de destilación.

b) La bisurea bruta que resulta en el fondo del reactor de destilación, disuelta en alcohol, se conduce de forma continua a un segundo reactor en el que la reacción para formar biscarbamato tiene lugar a temperatura elevada y a presión elevada, liberándose de nuevo amoníaco que, por motivos del equilibrio químico, debe ser separado de la mezcla de reacción. La reacción ulterior de la bisurea bruta de a) tiene lugar preferiblemente en un reactor de destilación a presión y a una relación molar de bisurea a alcohol de 1 : 5 a 12. En este caso, la corriente de sustancias de a) se conduce preferiblemente de manera continua sobre el plato más superior del reactor de destilación a presión, bajo aportación opcional de la mezcla de reacción de j). La reacción tiene lugar en ausencia o presencia de catalizadores a temperaturas de reacción de 140 a 270°C, preferiblemente de 160 a 250°C y bajo una presión que asciende a 5 hasta 20 bares, preferiblemente a 7 hasta 15 bares, en el espacio de 2 a 20 horas, preferiblemente de 8 a 15 horas. La expulsión continua del amoníaco liberado es sustentada por vapores de alcohol que se incorporan en el fondo del reactor de destilación a presión en una cantidad de 0,5 a 8 kg/kg, preferiblemente de 1 a 4 kg/kg de biscarbamato formado, y convenientemente se generan en un evaporador incorporado en el fondo de la columna.

c) Este modo de proceder tiene lugar sin las etapas a) y b) en un procedimiento de una etapa. Para la preparación de los biscarbamatos en la etapa de reacción c), las diaminas de la fórmula (II) se hacen reaccionar con urea no acondicionada y un alcohol de la fórmula (III), eventualmente también mezclas de este tipo de alcoholes, en una relación molar de 1 : 2,01 : 4,0 a 1 : 2,2 : 10, preferiblemente de 1 : 2,02 : 6 a 1 : 2,12 : 9, en donde el segundo valor numérico indicado en la relación molar se refiere a moles de urea, eventualmente, pero no de manera preferida, en presencia de carbonatos de dialquilo, ésteres alquílicos del ácido carbamídico o mezclas a base de carbonatos de dialquilo y ésteres del ácido carbamídico en una cantidad de en cada caso 1 - 10% en moles referida a la diamina, bajo aportación opcional de la mezcla de reacción de j), en ausencia o presencia de catalizadores a temperaturas de la reacción de 140 - 270°C, preferiblemente de 160 - 250°C y bajo una presión que, en función del alcohol empleado, oscila entre 2 - 80 bar, preferiblemente entre 7 - 15 bar, en el espacio de 2 a 20 horas, preferiblemente 4 - 9 horas. La reacción puede tener lugar en una cascada de calderas con agitador hechas funcionar de manera continua, pero preferiblemente en un reactor de destilación a presión.

Para aumentar la velocidad de la reacción, los biscarbamatos pueden prepararse en presencia de catalizadores. En calidad de catalizadores se adecúan compuestos inorgánicos u orgánicos que contienen uno o varios, preferiblemente un catión de metales de los grupos IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIB, VIIB y VIIIB del Sistema Periódico, definido conforme al Handbook of Chemistry and Physics 14^a edición, publicado por Chemical Rubber Publishing Co. 2310 Superior AVE. N. E. Cleveland Ohio, por ejemplo haluros tales como cloruros y bromuros, sulfatos, fosfatos, nitratos, boratos, alcoholatos, fenolatos, sulfonatos, óxidos, óxido-hidratos, hidróxidos, carboxilatos, quelatos, carbonatos y tiocarbamatos o ditiocarbamatos. A modo de ejemplo se pueden mencionar los cationes de los siguientes metales: litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, aluminio, galio, estaño, plomo, bismuto, antimonio, cobre, plata, oro, zinc, mercurio, cerio, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto y níquel. Como catalizadores típicos se pueden mencionar, a modo de ejemplo, los siguientes compuestos: etanolato de litio, butanolato de litio, metanolato de sodio, terc.-butanolato de potasio, metanolato de magnesio, metanolato de calcio, cloruro de estaño-(II), cloruro de estaño-(IV), acetato de plomo, tricloruro de aluminio, tricloruro de bismuto, acetato de cobre-(II), cloruro de cobre-(II), cloruro de 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 amoniacos.

Compuestos de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención son diaminas de la fórmula (II), ya arriba mencionadas, alcoholes de la fórmula (III), ya arriba mencionados, así como urea no acondicionada.

5 Diaminas adecuadas de la fórmula (II) son diaminas alifáticas tales como, por ejemplo, hexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, octametildiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina o mezclas de las mismas, decametildiamina, 2-metilnonametildiamina, dodecimetildiamina y diaminas cicloalifáticas tales como, p. ej., 1,4-ciclohexandiamina, 1,3- ó 1,4- ciclohexandimetanamina, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetanamina (isoforondiamina), 4,4'-metilendiciclohexildiamina, 2,4-
10 metilendiciclohexildiamina, 2,2'-metilendiciclohexildiamina y diaminas (ciclo)alifáticas isómeras, así como metilendifenildiamina perhidrogenada. Metilendifenildiamina (MDA) precipita, condicionada por la preparación, en forma de mezcla de isómeros a base de 4,4'-, 2,4- y 2,2'-MDA (véase, p. ej., el documento DE 101 27 273). Metilendifenildiamina perhidrogenada se obtiene mediante hidrogenación completa de MDA y, por consiguiente, es una mezcla a base de metilendiciclohexildiaminas (H₁₂MDA) isómeras, a saber
15 4,4'-, 2,4- y 2,2'-H₁₂MDA y eventualmente pequeñas cantidades de MDA (parcialmente) aromática que no ha reaccionado por completo. Preferiblemente, como diaminas de la fórmula (II) se emplean 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetanamina (isoforondiamina), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina o mezclas de las mismas, 4,4'-metilendiciclohexildiamina, 2,4-metilendiciclohexildiamina y 2,2'-metilendiciclohexildiamina, y también mezclas arbitrarias de al menos dos de estos isómeros, así como hexametildiamina y 2-
20 metilpentametildiamina.

Como alcoholes de la fórmula (III) se adecúan alcoholes alifáticos o cicloalifáticos arbitrarios que presentan a la presión normal un punto de ebullición situado por debajo de 190°C. A modo de ejemplo, se pueden mencionar alcanos C1-C6 tales como, p. ej., metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-hexanol o ciclohexanol. Preferiblemente, como alcohol se utiliza 1-butanol.

25 En el transcurso de la reacción de la mezcla de reacción se libera amoníaco, cuya separación del equilibrio de la reacción se ha manifestado ventajosa. Durante la expulsión del amoníaco del reactor se ha de tener cuidado de que las temperaturas de la pared del reactor y del tubo de salida se encuentren por encima de 60°C, con el fin de que se pueda evitar un revestimiento por parte de carbamato de amonio que se forma en cantidades mínimas a partir de amoníaco y dióxido de carbono mediante descomposición de urea. Por
30 ejemplo se ha acreditado llevar a cabo la reacción en un reactor de destilación a presión, en donde la mezcla de reacción es conducida en contracorriente a los vapores de alcohol incorporados en el fondo y, de este modo, tiene lugar una mezcladura a fondo intensa del líquido sobre los platos, de modo que prácticamente corresponden en cada caso a una etapa de la cascada.

35 d) El alcohol en exceso, los carbonatos de dialquilo, en la medida en que se hayan formado, o ésteres del ácido carbamídico o mezclas de al menos dos de estos componentes se separan en una etapa o, ventajosamente, en dos etapas. En la primera etapa, la mezcla de reacción se alivia de presión desde un nivel de presión de la etapa de reacción b) u opcionalmente c) a una presión de 1 a 500 mbar, preferiblemente de 2 a 150 mbar y, de este modo, se separa en vapores gaseosos que contienen la cantidad de alcohol predominante así como, eventualmente, carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico y se separan en un producto de salida líquido. En la segunda etapa, el producto de salida líquido es liberado mediante evaporación en capa fina a 180 hasta 250°C, preferiblemente a 200 hasta 230°C y a una presión de 0,1 a 20 mbar, preferiblemente de 1 a 10 mbar de butanol restante
40 eventualmente presente, así como de compuestos de punto de ebullición medio tales como carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico, de modo que el residuo se compone esencialmente del biscarbamato monómero y eventualmente de oligómeros de elevado punto de ebullición. Los vapores, después de una purificación destilativa adicional, pueden devolverse a la etapa de reacción a), b) u opcionalmente c). Un retorno de los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico a la etapa de reacción b) u opcionalmente c) es posible, pero no necesaria.

45 e) La mezcla a base de alcohol y amoníaco en forma de vapor retirada en la parte superior del reactor de destilación a presión de b) u opcionalmente c) es conducida, sin condensarla, preferiblemente bajo la presión del reactor de destilación a presión a la zona central de una columna de destilación en la que mediante rectificación en el fondo a al menos 170°C, en función del alcohol elegido y de la presión de trabajo, se obtiene alcohol exento de amoníaco que es devuelto al fondo del reactor de destilación a) y del reactor de destilación a presión b) u opcionalmente c). En la parte superior se retira el amoníaco en forma líquida. Con el fin de evitar el revestimiento del condensador de reflujo mediante carbamato de amonio
50
55

eventualmente presente, se permite una parte correspondiente de alcohol para el aumento de la temperatura en la parte superior hasta al menos 60°C. La cantidad de alcohol expulsada del circuito con el amoníaco debe ser reemplazada por alcohol de reciente aportación.

5 f) Preferiblemente, la corriente de sustancias líquida, obtenida después de la separación de compuestos de bajo punto de ebullición y de puntos de ebullición media, que contiene biscarbamatos monómeros y eventualmente oligómeros de elevado punto de ebullición, de la etapa b) u opcionalmente c), se separa preferiblemente con ayuda de un evaporador de capa fina o de corto recorrido, a una temperatura de 180 a 10 270°C, preferiblemente de 200 a 250°C y bajo una presión de 0,01 a 10 mbar, preferiblemente de 0,02 a 5 mbar por destilación en una corriente de sustancias valiosas que contiene los biscarbamatos monómeros y los productos secundarios que hierven más fácilmente y en una corriente de productos secundarios no 10 destilable. La corriente de productos secundarios no destilable, con contenido en componentes de alto punto de ebullición, se expulsa del procedimiento de preparación y habitualmente se desecha como residuo materialmente no aprovechable.

15 Opcionalmente, la corriente de sustancias que eventualmente contiene oligómeros de elevado punto de ebullición de la etapa b) u opcionalmente c) puede ser dividida, antes de su purificación destilativa arriba descrita, también en dos corrientes parciales, de las que una es aportada directamente a la reacción de desbloqueo (véase g)) y la otra recorre primeramente la separación de compuestos de elevado punto de ebullición recién descrita.

20 Opcionalmente, se puede renunciar a la separación de los compuestos de elevado punto de ebullición eventualmente contenidos en la mezcla de reacción de la etapa d), en la medida en que se lleve a cabo la separación descrita bajo k) de la corriente de recarbamatización de la etapa j).

g) La corriente de sustancias valiosas de la etapa d) y opcionalmente de la etapa f) que contiene los 25 biscarbamatos monómeros y los productos secundarios de menor punto de ebullición, se disocia térmicamente de manera continua en un dispositivo adecuado, en parte exento de disolventes, en una fase líquida en presencia de catalizadores a temperaturas de 180 a 280°C, preferiblemente de 200 a 260°C, y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, preferiblemente de 0,2 a 100 mbar. La conversión de biscarbamato en diisocianato en el dispositivo para la disociación térmica puede elegirse ampliamente de forma libre en función del biscarbamato utilizado, y se encuentra habitualmente en el intervalo de 10 a 95% en peso, 30 preferiblemente de 35 a 85% en peso de la cantidad de biscarbamato (alimentación) aportado. La porción no disociante de la mezcla de reacción, que contiene biscarbamatos que no han reaccionado, productos secundarios de elevado punto de ebullición y otros productos secundarios aprovechables de nuevo y no aprovechables, se expulsa de manera continua. La cantidad del material expulsado se orienta, entre otros, en función de la conversión deseada y de la capacidad deseada de la reacción de disociación y puede determinarse fácilmente de manera experimental. Habitualmente, se encuentra en 10 a 60% en peso, 35 preferiblemente en 15 a 45% en peso, referido a la alimentación.

40 Como catalizadores para la disociación química de los biscarbamatos encuentran aplicación, p. ej., los compuestos inorgánicos y orgánicos que catalizan la formación de carbamatos antes mencionados. Preferiblemente, se emplean cloruros del zinc, estaño o cobre, así como óxidos de zinc, manganeso, hierro o cobalto, aportándose dosificadamente el catalizador a la corriente másica de la etapa f) u opcionalmente c) u opcionalmente d) antes de su aportación a la disociación en forma de una disolución o suspensión al 0,01 hasta 25% en peso, preferiblemente al 0,05 hasta 10% en peso en el alcohol, el cual se utiliza también para la preparación de carbamato, en una cantidad de 5 a 400 ppm, preferiblemente de 10 a 100 ppm.

45 Como dispositivos de disociación se adecúan, por ejemplo, reactores de disociación en forma de cilindro tales como, p. ej., hornos de tubos o, preferiblemente, evaporadores, por ejemplo evaporadores de película descendente, de capa fina o a granel, tales como, p. ej., el evaporador Robert, el evaporador Herbert, el evaporador de tipo Caddle, el evaporador Oskar y el evaporador de velas calefactoras.

50 Preferiblemente, la disociación se lleva a cabo en una columna de disociación y de rectificación combinada que está dotada para la aportación de energía en el fondo con un evaporador de película de caída, en el tercio inferior con un dispositivo para la aportación adicional de energía o bien para la recuperación de energía, en el tercio superior con un dispositivo para la retirada de diisocianato preferiblemente bruto, y en la parte superior con un condensador, recipiente recolector de condensado y una bomba para el reflujo y la retirada de alcohol puro.

En virtud de la reactividad de los grupos isocianato, su tiempo de permanencia medio en la zona de disociación debería mantenerse lo más bajo posible, lo cual se consigue minimizando el volumen de líquido mediante correspondientes medidas constructivas y mediante el uso de empaquetamientos ordenados con una escasa "retención", así como mediante la separación destilativa lo más inmediata posible de la zona de disociación del diisocianato formado. Esto último se consigue mediante la correspondiente aportación de energía en el fondo de la columna de disociación y rectificación combinadas. Con ello, se ajusta en la columna un perfil de concentraciones, en donde en el fondo están presentes esencialmente biscarbamato, menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso de diisocianato y cantidades no detectables de alcohol, mientras que el líquido en la parte inferior de la columna se compone ya sólo de pequeñas cantidades de biscarbamato, por el contrario esencialmente de monoisocianato-monocarbamato. El retorno necesario para ello se genera convenientemente mediante una etapa de condensación por encima de la zona de disociación y por debajo de la retirada lateral de diisocianato. Este modo de funcionamiento es particularmente rentable, dado que la energía que se ha de evacuar en este caso resulta en un nivel de temperaturas relativamente elevado y, a continuación, puede ser aprovechada de nuevo, p. ej., para el calentamiento de otras corrientes de producto. Además, con ello se reduce de manera correspondiente la cantidad de vapores, de modo que por encima de este condensador parcial se puede reducir de manera correspondiente el diámetro de la columna.

A pesar de la separación destilativa lo más inmediata posible del diisocianato formado a partir de disociación no se puede evitar sin más la formación de compuestos de elevado peso molecular, de modo que debe expulsarse continuamente una porción correspondiente del fondo de la columna de disociación y rectificación combinada, y debe continuar siendo tratada en j).

En resumidas cuentas, en el caso de la etapa de la disociación térmica de los biscarbamatos se trata, en principio, de mantener lo más bajo posible en la zona de disociación el tiempo de permanencia medio de los grupos isocianato que sean liberados obligatoriamente en el desbloqueo del alcohol y, de esta forma, limitar a un mínimo reacciones secundarias indeseadas.

h) Los productos de disociación formados en la disociación térmica, que se componen ante todo de alcohol, diisocianato y biscarbamatos parcialmente disociados, se separan mediante rectificación a temperaturas de 95 a 260°C, preferiblemente de 110 a 245°C y a una presión de 0,5 a 250 mbar, preferiblemente de 1 a 100 mbar en alcohol y en una mezcla de diisocianatos bruta, consistente en diisocianato (ciclo)alifático, biscarbamato (ciclo)alifático parcialmente disociado, el monoisocianato-monocarbamato y, eventualmente, pequeñas porciones de biscarbamato (ciclo)alifático. Esta separación puede llevarse a cabo, por ejemplo, en la columna de disociación y rectificación combinada arriba mencionada.

i) La mezcla bruta obtenida preferiblemente mediante rectificación, consistente en diisocianato (ciclo)alifático, biscarbamato (ciclo)alifático parcialmente disociado, el monoisocianato-monocarbamato y, eventualmente, pequeñas porciones de biscarbamato (ciclo)alifático se purifica mediante destilación a una temperatura de 95 a 260°C, preferiblemente de 110 a 245°C y bajo una presión de 0,5 a 150 mbar, preferiblemente de 1 a 75 mbar, devolviéndose las fracciones que precipitan o aislándolas como producto puro.

j) La expulsión del fondo de la etapa de desbloqueo g) se realiza parcialmente o por completo conjuntamente con el alcohol de la etapa de rectificación h), ascendiendo la relación molar de grupos NCO y grupos OH hasta 1 : 100, preferiblemente a 1 : 20, y de manera particularmente preferida a 1 : 10, y haciendo reaccionar la mezcla de reacción, en presencia o ausencia de catalizadores, en el espacio de 1 a 150 min, preferiblemente de 3 a 60 min, a temperaturas de 20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 170°C y a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 15 bares. La reacción puede llevarse a cabo en una cascada de calderas continua o en un reactor de tubos. Como catalizadores entran en consideración básicamente todos los contactos que fomentan la reacción de NCO/OH. A modo de ejemplo, se pueden señalar octoato de estaño, laurato de dibutil-estaño, dicloruro de estaño, dicloruro de zinc, cloruro de cobre, dicloruro de cobre, dicloruro de hierro, tricloruro de hierro y trietilamina.

k) La corriente de re-uretanización de la etapa j) se separa en una corriente de sustancias valiosas y en una corriente de desecho, y la corriente de desecho rica en componentes de alto punto de ebullición se expulsa del proceso y se desecha. La separación de las dos corrientes de sustancias tiene lugar preferiblemente por destilación con ayuda de un evaporador de capa fina o de corto recorrido, a una temperatura de 180 a 270°C, preferiblemente de 200 a 250°C y bajo una presión de 0,01 a 10 mbar, preferiblemente 0,02 a 5 mbar. La corriente de sustancias valiosas, que contiene los carbamatos monómeros y los productos secundarios que hierven más fácilmente, precipita en forma de destilado. La corriente de residuo rica en componentes de alto punto de ebullición precipita en forma de residuo y se expulsa del procedimiento de

preparación y, habitualmente, se desecha como material no aprovechable materialmente. Alternativamente, pero no de manera preferida, la separación en sustancias valiosas y de desecho puede tener lugar también mediante extracción. Como agente de extracción es adecuado, por ejemplo, dióxido de carbono supercrítico.

5 Opcionalmente, la corriente de re-uretanización de la etapa j) puede dividirse, antes de la purificación destilativa arriba descrita, también en dos corrientes parciales, de las que una es aportada directamente a la etapa de purificación d). La división de las dos corrientes puede tener lugar en la relación 99 : 1 a 1 : 99, preferiblemente de 99 : 5 a 5 : 95. Opcionalmente, la corriente de re-uretanización que conduce a la separación de compuestos de elevado punto de ebullición puede liberarse primeramente, en parte o por completo, de alcohol en exceso. Esto tiene lugar preferiblemente de forma destilativa. El alcohol separado puede devolverse a elección a la etapa a) y/o b) y/o c) y/o preferiblemente a la etapa d).

l) La corriente de re-uretanización de la etapa j) puede aportarse, antes de una purificación destilativa, también directamente a la etapa de (ciclo)alquilenbiscarbamato b) u opcionalmente, también a c).

15 m) Una parte de la fracción del fondo de la destilación en estado puro i) es expulsada continuamente y es devuelta, opcionalmente, a la etapa de desbloqueo g), o preferiblemente a la etapa de carbamatización j). La cantidad del material expulsado asciende a 0,1 hasta 50% en peso, preferiblemente a 0,2 hasta 25% en peso del material de entrada de diisocianato bruto en la etapa de destilación pura.

20 n) La fracción de la parte superior de la etapa de destilación en estado puro i) puede desecharse o, preferiblemente, devolverse a la etapa de carbamatización j). La cantidad de la fracción de la parte superior extraída por unidad de tiempo asciende a 0,1 hasta 3% en peso, preferiblemente a 0,3 hasta 1% en peso del material de entrada de diisocianato bruto a la etapa de purificación.

o) La corriente de re-uretanización purificada de la etapa k) se devuelve a la etapa de (ciclo)alquilenbiscarbamato b) u, opcionalmente, también c) o a la separación de compuestos de bajo punto de ebullición y de punto de ebullición medio d) y/o a la disociación de carbamatos g).

25 Con el procedimiento multietapa de acuerdo con la invención para la preparación continua de diisocianatos ciclo(alifáticos) mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea no acondicionada (no tratada) y alcoholes para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y subsiguiente disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos para dar diisocianatos (ciclo)alifáticos pueden producirse diisocianatos (ciclo)alifáticos con elevadas purezas con reacciones que discurren selectivamente y exentas de perturbaciones. El procedimiento de acuerdo con la invención se adecúa, en particular, para la preparación de diisocianatos alifáticos con un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametileno o mezclas de los mismos, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de 2-metilnonametileno, diisocianato de dodecametileno, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono tales como, p. ej., 1,4-diisocianatociclohexano, isocianato de 1,3- ó 1,4- ciclohexandimetano, isocianato de 5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona), diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (4,4'-H₁₂MDI), diisocianato de 2,2'-metilendiciclohexilo (2,2'-H₁₂MDI), diisocianato de 2,4'-metilendiciclohexilo (2,4'-H₁₂MDI), o también mezclas de los diisocianatos de metilendiciclohexilo (H₁₂MDI) antes mencionados. De manera muy particularmente preferida se preparan isocianato de 5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona), diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametileno o mezclas de los mismos, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, así como mezclas arbitrarias a base de 4,4'-H₁₂MDI, 2,4-H₁₂MDI y 2,2'-H₁₂MDI.

45 Los diisocianatos (ciclo)alifáticos preparados se adecuan muy bien para la producción de materiales sintéticos con contenido en grupos uretano, isocianurato, amida y/o urea según el procedimiento de poliadición de poliisocianato. Además de ello, encuentran uso para la preparación de mezclas de poliisocianatos modificados con grupos uretano, biuret y/o isocianurato. Mezclas de poliisocianatos de este tipo a base de diisocianatos (ciclo)alifáticos se emplean, en particular, para la producción de revestimientos de poliuretano muy valiosos y estables frente a la luz.

Objeto de la invención son también diisocianatos (ciclo)alifáticos exentos de formaldehído, que se pueden obtener mediante procedimientos para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos mediante reacción de al menos una diamina (ciclo)alifática con urea y al menos un alcohol para dar biscarbamatos (ciclo)alifáticos, y subsiguiente disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos para formar diisocianatos (ciclo)alifáticos, caracterizado por que para la formación de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos se emplea urea no acondicionada, en

particular diisocianatos (ciclo)alifáticos exentos de formaldehído, elegidos de diisocianato de isoforona, diisocianato de trimetilhexametileno, H₁₂MDI y diisocianato de hexametileno (HDI).

5 Exento de formaldehído significa que la concentración máxima de formaldehído (también paraformaldehído) de la urea empleada asciende a 0,01 hasta 0,10% en peso, preferiblemente a 0,001 hasta 0,01% en peso y de manera particularmente preferida a menos de 0,001% en peso.

La invención se explica con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos.

10 Los Ejemplos 1 a 4 describen la preparación de diisocianatos (ciclo)alifáticos con el empleo de urea no acondicionada con un contenido en formaldehído de < 10 ppm. Los Ejemplos Comparativos A a D describen en cada caso la preparación de diisocianatos (ciclo)alifáticos con el empleo de urea usual en el comercio con un contenido en formaldehído de 0,55% en peso.

Ejemplo 1

15 En el primer plato de un reactor de destilación se bombeó cada hora una mezcla a base de 41,0 kg de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometanamina, 29,8 kg de urea no acondicionada y 107,0 kg de n-butanol a través de un precalentador caldeado con vapor. A partir de la mezcla de reacción se separó continuamente bajo presión normal el amoníaco liberado.

20 El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación ascendió a 7 h. En el fondo del reactor de destilación hecho funcionar bajo presión normal se alimentaron en el fondo del reactor de destilación 12,5 kg/h de butanol procedente del fondo de una columna de separación de amoníaco-butanol. La cantidad de energía aportada al reactor de destilación en el calderín se regula de manera que la cantidad de butanol que precipita en la parte superior junto con el amoníaco formado y condensada en el desflegmador con agua caliente a 40°C, corresponde a la incorporada en el fondo. El alcohol, condensado de esta manera, se conduce continuamente a una columna de separación de amoníaco-butanol.

25 La disolución que precipita en el fondo del reactor de destilación de bisurea en alcohol se condujo sobre el plato más superior del reactor de destilación a presión de forma controlada en nivel a través de un precalentador en donde fue calentada hasta 190 a 200°C, junto con 62,0 kg/h de producto de reacción de la etapa de recarbamatización. El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación a presión ascendió a 10,5 h. Mediante caldeo se ajustó el siguiente perfil de temperaturas: fondo 229°C y parte superior 200°C. En el fondo del reactor de destilación a presión se incorporaron 103,0 kg/h de butanol y la cantidad de aceite portador de calor al calderín se reguló de manera que la cantidad de butanol retirada en la parte superior junto con el amoníaco formado correspondía a la aportada en el fondo.

35 La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 85°C. Las pérdidas de butanol que resultaban por la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas por la aportación de 4,7 kg/h de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. La mezcla que resulta en el fondo del reactor de destilación a presión de cada hora 233,2 kg se purificó mediante destilación.

40 La alimentación de 115,5 kg/h de biscarbamato en el evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación combinada tuvo lugar después de la adición de 0,2 kg/h de disolución de catalizador. La energía necesaria para la disociación y rectificación fue transmitida con el aceite portador de calor en el evaporador de película de caída. La reacción de disociación de carbamato se realizó a una presión del fondo de 27 mbar y una temperatura del fondo de 230°C. El butanol formado durante la disociación que resulta mediante rectificación en la parte superior de 40,0 kg/h se retiró y se aportó con el material expulsado del fondo de cada hora de 21,7 kg de la columna de disociación y rectificación combinada a la etapa de recarbamatización.

45 El diisocianato bruto eliminado de la columna de disociación y rectificación combinada en la corriente parcial de 55,4 kg/h se aportó a una destilación en estado puro adicional y, de esta forma, se obtuvieron 52,0 kg/h de diisocianato purificado. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con > 99,5% en peso. El rendimiento global del procedimiento, referido a la diamina empleada, ascendió a 97,2%.

Ejemplo Comparativo A

50 En el primer plato de un reactor de destilación se bombeó cada hora una mezcla a base de 35,7 kg de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometanamina, 25,9 kg de urea acondicionada con un contenido en formaldehído de 0,55% en

peso y 93,2 kg de n-butanol a través de un precalentador caldeado con vapor. A partir de la mezcla de reacción se separó continuamente bajo presión normal el amoníaco liberado.

5 El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación ascendió a 7 h. En el fondo del reactor de destilación hecho funcionar bajo presión normal se alimentaron en el fondo del reactor de destilación 11,0 kg/h de butanol procedente del fondo de una columna de separación de amoníaco-butanol. La cantidad de energía aportada al reactor de destilación en el calderín se regula de manera que la cantidad de butanol que precipita en la parte superior junto con el amoníaco formado y condensada en el desflegmador con agua caliente a 40°C, corresponde a la incorporada en el fondo. El alcohol, condensado de esta manera, se conduce continuamente a una columna de separación de amoníaco-butanol. La disolución que precipita en el fondo del reactor de destilación de bisurea en alcohol se condujo sobre el plato más superior del reactor de destilación a presión de forma controlada en nivel a través de un precalentador en donde fue calentada hasta 190 a 200°C, junto con 51,2 kg/h de producto de reacción de la etapa de recarbamatización. El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación a presión ascendió a 10,5 h. Mediante caldeo se ajustó el siguiente perfil de temperaturas: fondo 229°C y parte superior 200°C. En el fondo del reactor de destilación a presión se incorporaron 89,0 kg/h de butanol y la cantidad de aceite portador de calor al calderín se reguló de manera que la cantidad de butanol retirada en la parte superior junto con el amoníaco formado correspondía a la aportada en el fondo.

20 La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 85°C. Las pérdidas de butanol que resultaban por la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas por la aportación de 4,5 kg/h de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. La mezcla que resulta en el fondo del reactor de destilación a presión de cada hora 212,1 kg se purificó mediante destilación.

25 La alimentación de 94,1 kg/h de biscalbamato en el evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación combinada tuvo lugar después de la adición de 0,2 kg/h de disolución de catalizador.

La energía necesaria para la disociación y rectificación fue transmitida con el aceite portador de calor en el evaporador de película de caída. La reacción de disociación de carbamato se realizó a una presión del fondo de 27 mbar y una temperatura del fondo de 234°C. El butanol formado durante la disociación que resulta mediante rectificación en la parte superior de 33,1 kg/h se retiró y se aportó con el material expulsado del fondo de cada hora de 17,9 kg de la columna de disociación y rectificación combinada a la etapa de recarbamatización.

30 El diisocianato bruto eliminado de la columna de disociación y rectificación combinada en la corriente parcial de 45,82 kg/h se aportó a una destilación en estado puro adicional y, de esta forma, se obtuvieron 43,0 kg/h de diisocianato purificado. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con > 98,6% en peso. El rendimiento global del procedimiento, referido a la diamina empleada, ascendió a 92,3%.

Ejemplo 2

35 En el primer plato de un reactor de destilación se bombeó cada hora una mezcla a base de 38,4 kg de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometanamina, 27,9 kg de urea no acondicionada, 100,1 kg de n-butanol y 57,4 kg de producto de reacción de la etapa de recarbamatización a través de un precalentador caldeado con vapor, en donde fue calentada hasta 190 a 200°C.

40 El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación a presión ascendió a 10,5 h. Mediante caldeo se ajustó el siguiente perfil de temperaturas: fondo 230°C y parte superior 200°C. En el fondo del reactor de destilación a presión se incorporaron 96,7 kg/h de butanol y la cantidad de aceite portador de calor al calderín se reguló de manera que la cantidad de butanol retirada en la parte superior junto con el amoníaco formado correspondía a la aportada en el fondo.

45 La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 87°C. Las pérdidas de butanol que resultaban por la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas por la aportación de 4,7 kg/h de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. La mezcla que resulta en el fondo del reactor de destilación a presión de cada hora 233,2 kg se purificó mediante destilación.

50 La alimentación de 105,5 kg/h de biscalbamato en el evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación combinada tuvo lugar después de la adición de 0,2 kg/h de disolución de catalizador. La energía necesaria para la disociación y rectificación fue transmitida con el aceite portador de calor en el evaporador de película de caída. La reacción de disociación de carbamato se realizó a una presión del fondo de 27 mbar y una temperatura del fondo de 230°C. El butanol formado durante la disociación que resulta mediante rectificación en la

parte superior de 37,1 kg/h se retiró y se aportó con el material expulsado del fondo de cada hora de 20,1 kg de la columna de disociación y rectificación combinada a la etapa de recarbamatización.

- 5 El diisocianato bruto eliminado de la columna de disociación y rectificación combinada en la corriente parcial de 51,4 kg/h se aportó a una destilación en estado puro adicional y, de esta forma, se obtuvieron 48,2 kg/h de diisocianato purificado. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con > 99,5% en peso. El rendimiento total del procedimiento referido a la diamina empleada ascendió a 96,3%.

Ejemplo Comparativo B

- 10 En el primer plato de un reactor de destilación a presión se bombeó cada hora una mezcla a base de 35,6 kg de 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometanamina, 25,9 kg de urea acondicionada con un contenido en formaldehído de 0,55% en peso, 93,0 kg de n-butanol y 50,9 kg de producto de reacción de la etapa de recarbamatización a través de un precalentador caldeado con vapor, en donde fue calentada hasta 190 a 200°C.

- 15 El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación ascendió a 10,5 h. Mediante caldeo se ajustó el siguiente perfil de temperaturas: fondo 232°C y parte superior 200°C. En el fondo del reactor de destilación a presión se incorporaron 89,0 kg/h de butanol y la cantidad de aceite portador de calor al calderín se reguló de manera que la cantidad de butanol retirada en la parte superior junto con el amoníaco formado correspondía a la aportada en el fondo.

- 20 La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 88°C. Las pérdidas de butanol que resultaban por la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas por la aportación de 4,6 kg/h de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. La mezcla que resulta en el fondo del reactor de destilación a presión de cada hora 212,3 kg se purificó mediante destilación.

- 25 La alimentación de 93,4 kg/h de biscarbamato en el evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación combinada tuvo lugar después de la adición de 0,2 kg/h de disolución de catalizador. La energía necesaria para la disociación y rectificación fue transmitida con el aceite portador de calor en el evaporador de película de caída. La reacción de disociación de carbamato se realizó a una presión del fondo de 27 mbar y una temperatura del fondo de 234°C. El butanol formado durante la disociación que resulta mediante rectificación en la parte superior de 32,8 kg se retiró y se aportó con el material expulsado del fondo de cada hora de 17,8 kg/h de la columna de disociación y rectificación combinada a la etapa de recarbamatización.

- 30 El diisocianato bruto eliminado de la columna de disociación y rectificación combinada en la corriente parcial de 45,5 kg/h se aportó a una destilación en estado puro adicional y, de esta forma, se obtuvieron 42,7 kg/h de diisocianato purificado. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con 98,5% en peso. El rendimiento global del procedimiento, referido a la diamina empleada, ascendió a 91,9%.

Ejemplo 3

- 35 En el primer plato de un reactor de destilación a presión se bombeó cada hora una mezcla a base de 34,7 kg de (2,2,4-)-2,4,4-trimetilhexametildiamina, 27,2 kg de urea no acondicionada, 97,8 kg de n-butanol y 64,0 kg de producto de reacción de la etapa de recarbamatización a través de un precalentador caldeado con vapor, en donde fue calentada hasta 190 a 200°C.

- 40 El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación ascendió a 10,5 h. Mediante caldeo se ajustó el siguiente perfil de temperaturas: fondo 228°C y parte superior 200°C. En el fondo del reactor de destilación a presión se incorporaron 94,3 kg/h de butanol y la cantidad de aceite portador de calor al calderín se reguló de manera que la cantidad de butanol retirada en la parte superior junto con el amoníaco formado correspondía a la aportada en el fondo.

- 45 La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 86°C. Las pérdidas de butanol que resultaban por la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas por la aportación de 4,5 kg/h de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. La mezcla que resulta en el fondo del reactor de destilación a presión de 219,0 kg/h se purificó mediante destilación.

La alimentación de 108,4 kg/h de biscarbamato en el evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación combinada tuvo lugar después de la adición de 0,2 kg/h de disolución de catalizador. La energía necesaria para la disociación y rectificación fue transmitida con el aceite portador de calor en el evaporador de película de caída. La reacción de disociación de carbamato se realizó a una presión del fondo de 27 mbar y una temperatura del fondo de 228°C. El butanol formado durante la disociación que resulta mediante rectificación en la parte superior de 38,1 kg/h se retiró y se aportó con el material expulsado del fondo de 25,7 kg/h de la columna de disociación y rectificación combinada a la etapa de recarbamatización.

El diisocianato bruto eliminado de la columna de disociación y rectificación combinada en la corriente parcial de 47,5 kg/h se aportó a una destilación en estado puro adicional y se obtuvieron 44,6 kg/h de diisocianato purificado. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con > 99,5% en peso. El rendimiento global del procedimiento, referido a la diamina empleada, ascendió a 96,6%.

Ejemplo Comparativo C

En el primer plato de un reactor de destilación a presión se bombeó cada hora una mezcla a base de 34,6 kg de (2,2,4-)2,4,4-trimetilhexametildiamina, 27,0 kg de urea acondicionada con un contenido en formaldehído de 0,55% en peso, 97,3 kg de n-butanol y 59,8 kg de producto de reacción de la etapa de recarbamatización a través de un precalentador caldeado con vapor, en donde fue calentada hasta 190 a 200°C.

El tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación ascendió a 10,5 h. Mediante caldeo se ajustó el siguiente perfil de temperaturas: fondo 231°C y parte superior 200°C. En el fondo del reactor de destilación a presión se incorporaron 93,1 kg/h de butanol y la cantidad de aceite portador de calor al calderín se reguló de manera que la cantidad de butanol retirada en la parte superior junto con el amoníaco formado correspondía a la aportada en el fondo.

La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 89°C. Las pérdidas de butanol que resultaban por la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas por la aportación de 5,1 kg/h de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. La mezcla que resulta en el fondo del reactor de destilación a presión de 228,1 kg se purificó mediante destilación. La alimentación de 101,3 kg/h de biscarbamato en el evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación combinada tuvo lugar después de la adición de 0,2 kg/h de disolución de catalizador. La energía necesaria para la disociación y rectificación fue transmitida con el aceite portador de calor en el evaporador de película de caída. La reacción de disociación de carbamato se realizó a una presión del fondo de 27 mbar y una temperatura del fondo de 233°C. El butanol formado durante la disociación que resulta mediante rectificación en la parte superior de 35,6 kg/h se retiró y se aportó con el material expulsado del fondo de 24,0 kg/h de la columna de disociación y rectificación combinada a la etapa de recarbamatización. El diisocianato bruto eliminado de la columna de disociación y rectificación combinada en la corriente parcial de 44,4 kg/h se aportó a una destilación en estado puro adicional y se obtuvieron 41,7 kg/h de diisocianato purificado. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con 98,2% en peso. El rendimiento global del procedimiento, referido a la diamina empleada, ascendió a 90,8%.

Ejemplo 4

El plato más superior de un reactor de destilación a presión se cargó cada hora con 31,9 kg de H₁₂MDA, 18,7 kg de urea no acondicionada y 67,4 kg de n-butanol y la mezcla de reacción se hizo reaccionar, bajo separación continua del amoníaco liberado, a 10 bares, 220°C y con un tiempo de permanencia medio de 10,5 h. En el fondo del reactor de destilación a presión se alimentaron 66,1 kg/h de butanol, y la cantidad de alcohol retirada en la parte superior junto con el amoníaco liberado se eligió de manera que correspondiera a la incorporación de alcohol en el fondo. La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 86°C. Las pérdidas de butanol que resultaban mediante la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas mediante la aportación de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. El producto de salida del reactor se liberó por destilación de butanol en exceso, compuestos de bajo punto de ebullición y de ebullición media junto con la corriente de sustancias valiosas de la separación de compuestos de elevado punto de ebullición, y los 89,9 kg/h de bis-(4-butoxicarbonilaminociclohexil)-metano (H₁₂MDU) remanentes se condujeron como masa fundida (140°C) al conjunto de rodillos del evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación, llevándose a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 234°C y una presión del fondo de 8 mbar en presencia de un catalizador. El H₁₂MDI bruto obtenido

se aportó a una destilación en estado puro, obteniéndose 37,3 kg/h de H₁₂MDI puro. 26,3 kg/h de butanol bruto precipitaron como producto de la parte superior de la columna de disociación y rectificación. Para el mantenimiento de la constancia de masa dentro de la columna de disociación y rectificación y para evitar revestimientos y obstrucciones del sistema de aparatos de disociación, se expulsó continuamente una corriente parcial del circuito de rodillos y se reunió junto con 2,2 kg/h de material separado del fondo procedente de la destilación en estado puro de H₁₂MDI así como del producto de cabeza de la columna de disociación y rectificación y se re-uretanizó. La corriente del material re-uretanizado se liberó de butanol en exceso y se separó por destilación en una corriente de desechos rica en compuestos de elevado punto de ebullición y en una corriente de sustancias valiosas. Los 28,8 kg/h de la corriente de sustancias valiosas se aportaron junto con el producto de salida del reactor a la preparación de diuretano de la etapa de destilación instantánea. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con > 99,5% en peso. El rendimiento total del procedimiento, referido a la diamina empleada, ascendió a 93,8%.

Ejemplo Comparativo D

El plato más superior de un reactor de destilación a presión se bombeó cada hora con 29,9 kg de H₁₂MDA, 17,6 kg de urea acondicionada con un contenido en formaldehído de 0,55% en peso y 63,3 kg de n-butanol y la mezcla de reacción se hizo reaccionar bajo separación continua del amoníaco liberado a 10 bares, 220°C y con un tiempo de permanencia medio en el reactor de destilación ascendió a 10,5 h. En el fondo del reactor de destilación a presión se alimentaron cada hora 63,2 kg de butanol y la cantidad de alcohol retirada en la parte superior junto con el amoníaco liberado se eligió de manera que correspondía a la cantidad de alcohol alimentada en el fondo. La mezcla de butanol/amoníaco obtenida se condujo a continuación a la columna de separación de amoníaco-butanol. La temperatura de la parte superior ascendió allí a 88°C. Las pérdidas de butanol que resultaban por la expulsión de amoníaco y demás pérdidas (componentes de bajo punto de ebullición y de la combustión de los residuos aportados) fueron reemplazadas por la aportación de butanol reciente en el fondo de la columna de separación de amoníaco-butanol. El producto de salida del reactor se liberó por destilación de butanol en exceso, compuestos de bajo punto de ebullición y de ebullición media junto con la corriente de sustancias valiosas de la separación de compuestos de elevado punto de ebullición, y los 78,6 kg/h de bis-(4-butoxicarbonilaminociclohexil)-metano (H₁₂MDU) remanentes se condujeron como masa fundida (140°C) al conjunto de rodillos del evaporador de película de caída de la columna de disociación y rectificación, llevándose a cabo la reacción de desbloqueo a una temperatura de 240°C y una presión del fondo de 11 mbar en presencia de un catalizador. El H₁₂MDI bruto obtenido se aportó a una destilación en estado puro, obteniéndose 32,6 kg/h de H₁₂MDI puro. 23,0 kg/h de butanol bruto precipitaron como producto de la parte superior de la columna de disociación y rectificación. Para el mantenimiento de la constancia de masa dentro de la columna de disociación y rectificación y para evitar revestimientos y obstrucciones del sistema de aparatos de disociación, se expulsó continuamente una corriente parcial del circuito de rodillos y se reunió junto con 2,0 kg/h de material separado del fondo procedente de la destilación en estado puro de H₁₂MDI así como del producto de cabeza de la columna de disociación y rectificación y se re-uretanizó. La corriente del material re-uretanizado se liberó de butanol en exceso y se separó por destilación en una corriente de desechos rica en compuestos de elevado punto de ebullición y en una corriente de sustancias valiosas. Los 21,1 kg/h de la corriente de sustancias valiosas se aportaron junto con el producto de salida del reactor a la preparación de diuretano de la etapa de destilación instantánea. La pureza del diisocianato obtenido se determinó mediante cromatografía de gases con 98,0% en peso. El rendimiento total del procedimiento, referido a la diamina empleada, ascendió a 87,3%.

La siguiente Tabla 1 muestra de nuevo, de forma recopilatoria, las características esenciales de los Ejemplos 1 a 8 con las diferencias significativas de las unidades de diisocianato y los rendimientos de los procedimientos en función de la calidad de la urea empleada.

45

50

Tabla 1

Descripción	Dimensión	Ejemplo							
		1	A	2	B	3	C	4	D
Diamina	kg/h	IPD 41	IPD 35,7	IPD 38,4	IPD 35,6	TMD 34,7	TMD 34,6	H ₂ MDA 31,9	H ₁₂ MDA 29,9
Urea con < 10 ppm de formaldehído	kg/h	29,8	0	27,9	0	27,2	0	18,7	0
Urea con formaldehído al 0,55% en peso	kg/h	0	25,9	0	25,9	0	27,0	0	17,6
Diisocianato	kg/h	52,0	43,0	48,2	42,7	44,6	41,7	37,3	32,6
Pureza del diisocianato	% en peso	> 99,5	98,6	> 99,5	98,5	> 99,5	98,2	> 99,5	98,0
Rendimiento del procedimiento	%	97,2	92,3	96,3	91,9	96,6	90,8	93,8	87,3

IPD: 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetanamina

TMD: (2,2,4-)2,4,4-trimetilhexametildiamina

5 H₁₂MDA: Mezcla a base de de metilendiciclohexildiamina isómera

Las purezas de los diisocianatos se determinaron por cromatografía de gases:

Aparato: HP3/Agilent GC 6890

Columna de separación: HP 5/Agilent 30 m x 320 µm x 25 µm nominal

El rendimiento del procedimiento se calcula a partir de diisocianato generado referido a diamina empleada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos mediante reacción de al menos una diamina (ciclo)alifática con urea y al menos un alcohol para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos, y subsiguiente disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos para formar diisocianatos (ciclo)alifáticos, caracterizado por que para la formación de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos se emplea urea no acondicionada,
- en donde la urea no debe haber sido tratada en superficie con sustancias inorgánicas y/o no debe proceder de una masa fundida de urea tratada con formaldehído o también paraformaldehído y/o no debe haber sido tratada en superficie con formaldehído o también paraformaldehído.
- 10 2. Procedimiento multietapa según la reivindicación 1, para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos mediante reacción de al menos una diamina (ciclo)alifática con urea y al menos un alcohol para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y subsiguiente disociación térmica de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos en diisocianatos (ciclo)alifáticos, caracterizado por que para la formación de los biscarbamatos (ciclo)alifáticos según procedimientos de una etapa, de dos etapas o multietapa se emplea urea no acondicionada.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la concentración máxima en formaldehído de la urea empleada asciende a 0,01 hasta 0,10% en peso, preferiblemente a 0,001 hasta 0,01% en peso, y de manera particularmente preferida a menos de 0,001% en peso.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la urea no se trata en superficie con sustancia inorgánica alguna y/o formaldehído.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la urea no contiene talco, bentonitas, diatomita, diatomeas, caolín u otras sustancias silicáticas.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula (I)



- 25 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea no acondicionada y alcoholes para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y su disociación térmica, en el que

- a) diaminas (ciclo)alifáticas de la fórmula (II)



- 30 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, con urea no acondicionada se hacen reaccionar, en presencia de alcohol de la fórmula (III)



- 35 en donde R¹ representa un radical tal como queda después de la separación del grupo hidroxilo de un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 a 8 átomos de carbono, en ausencia o presencia de carbonatos de dialquilo, ésteres alquílicos del ácido carbamídico o mezclas a base de carbonatos de dialquilo y ésteres del ácido carbamídico y en ausencia o presencia de catalizadores para formar (ciclo)alquilenbisurea de la fórmula (IV)



- 40 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, en un reactor de destilación, bajo separación simultánea del amoníaco resultante,

entregándose los precursores de forma continua sobre el plato más superior y expulsando el amoníaco formado mediante destilación con vapores de alcohol que son introducidos en el fondo;

- 5 b) en la segunda etapa se lleva a cabo la reacción de la (ciclo)alquilenbisurea que resulta en la primera etapa a) con el alcohol empleado en a) como disolvente en un reactor de destilación a presión, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula (I)



- 10 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea no acondicionada y alcoholes para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y su disociación térmica, en el que

- c) la reacción de diaminas ciclo(alifáticas) de la fórmula (II)



con urea no acondicionada se lleva a cabo en presencia de alcohol de la fórmula (III)



en un reactor de destilación a presión, en una etapa, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que d) a partir de la mezcla de reacción obtenida de b) u opcionalmente c), se separa el alcohol, los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico, y el alcohol así como, opcionalmente, también los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico se devuelven a la etapa de reacción a) o b) u opcionalmente c).

- 25 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que e) la separación de amoníaco procedente de los vapores que resultan en la parte superior del reactor de destilación a presión tanto de b) como opcionalmente de c) y del alcohol que se obtiene mediante condensación parcial de los vapores a partir del reactor de destilación a) u opcionalmente c) se lleva a cabo en una columna dispuesta a continuación, convenientemente
30 es reciclado en el fondo del reactor de destilación y/o en el fondo del reactor de destilación a presión.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que f) el (ciclo)alquilenbiscarbamato bruto empobrecido en compuestos de bajo punto de ebullición de d) se separa por completo o parcialmente de residuos de elevado punto de ebullición u, opcionalmente, se renuncia a una separación de los residuos.

- 35 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que g) la mezcla de reacción con contenido en (ciclo)alquilenbiscarbamatos previamente tratados a través de las etapas d) y opcionalmente f) se disocia térmicamente, en presencia de un catalizador, de forma continua y exento de disolventes a temperaturas de 180 a 280°C, preferiblemente de 200 a 260°C y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, preferiblemente de 0,2 a 100 mbar, de modo que una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60% en peso, referido a la alimentación,
40 preferiblemente de 15 a 45% en peso referida a la alimentación se expulsa continuamente del fondo.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que h) los productos de disociación de la etapa g) se separan mediante rectificación en un diisocianato bruto (ciclo)alifático y alcohol.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que i) el diisocianato bruto ciclo(alifático) se purifica mediante destilación, y se aísla la fracción con contenido en diisocianato puro ciclo(alifático).
- 5 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que j) la expulsión del fondo de g) se realiza parcialmente o por completo con el alcohol de h) en presencia o ausencia de catalizadores en el espacio de 1 a 150 min, preferiblemente de 3 a 60 min, a temperaturas de 20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 170°C y a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 15 bares, siendo la relación molar de grupos NCO y grupos OH de hasta 1 : 100, preferiblemente 1 : 20, y de manera particularmente preferida 1 : 10.
- 10 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que k) la mezcla de reacción de j) se separa en una corriente de sustancias valiosas y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes de elevado punto de ebullición, se expulsa del proceso y se desecha.
16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que l) opcionalmente, la mezcla de reacción de j) se recicla directamente en la etapa de (ciclo)alquilenbiscarbamato b) u opcionalmente c).
- 15 17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que m) una parte de la fracción del fondo de la destilación en estado puro i) se expulsa continuamente y se conduce a la reacción de disociación g) y/o a la etapa de carbamatización j).
18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que n) opcionalmente, las fracciones de cabeza que resultan en la destilación en estado puro del diisocianato bruto (ciclo)alifático se devuelven asimismo a la etapa de carbamatización j).
- 20 19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en el que o) la corriente de productos valiosos de k) se devuelve a la etapa b) y/u opcionalmente c) y/o d) y/o g).
20. Procedimiento multietapa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación continua de diisocianatos (ciclo)alifáticos de la fórmula (I)



- 25 en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, mediante reacción de diaminas (ciclo)alifáticas con urea no acondicionada y alcoholes para formar biscarbamatos (ciclo)alifáticos y su disociación térmica, en el que

a) diaminas (ciclo)alifáticas de la fórmula (II)



en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a 18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, con urea no acondicionada se hacen reaccionar, en presencia de alcohol de la fórmula (III)



- 40 en donde R¹ representa un radical tal como queda después de la separación del grupo hidroxilo de un alcohol (ciclo)alifático primario o secundario con 3 a 8 átomos de carbono, en ausencia o presencia de carbonatos de dialquilo, ésteres alquílicos del ácido carbamídico o mezclas a base de carbonatos de dialquilo y ésteres del ácido carbamídico y en ausencia o presencia de catalizadores para formar (ciclo)alquilenbisurea de la fórmula (IV)



en donde R representa un radical hidrocarbonado alifático, de cadena lineal o ramificada, con en total 6 a 12 átomos de carbono, o un radical hidrocarbonado cicloalifático, eventualmente sustituido, con en total 4 a

ES 2 541 782 T3

18, preferiblemente 5 a 15 átomos de carbono, en un reactor de destilación, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, entregándose los precursores de forma continua sobre el plato más superior y expulsando el amoníaco formado mediante destilación con vapores de alcohol que son introducidos en el fondo;

- 5 b) en la segunda etapa se lleva a cabo la reacción de la (ciclo)alquilenbisurea que resulta en la primera etapa a) con el alcohol empleado en a) como disolvente en un reactor de destilación a presión, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



- c) u, opcionalmente, se lleva a cabo la reacción de diaminas ciclo(alifáticas) de la fórmula (II)



con urea no acondicionada en presencia de alcohol de la fórmula (III)



en un reactor de destilación a presión, en una etapa, bajo separación simultánea del amoníaco resultante, para formar (ciclo)alquilenbiscarbamato de la fórmula (V)



sin las etapas a) y b) (R y R¹ corresponden a la definición anterior);

- d) a partir de la mezcla de reacción obtenida de b) u opcionalmente c), se separa el alcohol, los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico, y el alcohol así como, opcionalmente, también los carbonatos de dialquilo y/o ésteres alquílicos del ácido carbamídico se devuelven a la etapa de reacción a) o b) u opcionalmente c);
- 20

- e) la separación de amoníaco procedente de los vapores que resultan en la parte superior del reactor de destilación a presión tanto de b) como opcionalmente de c) y del alcohol que se obtiene mediante condensación parcial de los vapores a partir del reactor de destilación a) u opcionalmente c) se lleva a cabo en una columna dispuesta a continuación, convenientemente bajo la presión del reactor de destilación a presión, en donde el alcohol exento de amoníaco que resulta en el fondo es reciclado en el fondo del reactor de destilación y/o en el fondo del reactor de destilación a presión;
- 25

- f) el (ciclo)alquilenbiscarbamato bruto empobrecido en compuestos de bajo punto de ebullición de d) se separa por completo o parcialmente de residuos de elevado punto de ebullición u, opcionalmente, se renuncia a una separación de los residuos;

- g) la mezcla de reacción con contenido en (ciclo)alquilenbiscarbamatos previamente tratados a través de las etapas d) y opcionalmente f) se disocia térmicamente, en presencia de un catalizador, de forma continua y exento de disolventes a temperaturas de 180 a 280°C, preferiblemente de 200 a 260°C y bajo una presión de 0,1 a 200 mbar, preferiblemente de 0,2 a 100 mbar, de modo que una parte de la mezcla de reacción de 10 a 60% en peso, referido a la alimentación, preferiblemente de 15 a 45% en peso referida a la alimentación se expulsa continuamente del fondo;
- 30
- 35

- h) los productos de disociación de la etapa g) se separan mediante rectificación en un diisocianato bruto (ciclo)alifático y alcohol;

- i) el diisocianato bruto ciclo(alifático) se purifica mediante destilación, y se aísla la fracción con contenido en diisocianato puro ciclo(alifático);

- 40 j) la expulsión del fondo de g) se realiza parcialmente o por completo con el alcohol de h) en presencia o ausencia de catalizadores en el espacio de 1 a 150 min, preferiblemente de 3 a 60 min, a temperaturas de 20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 170°C y a una presión de 0,5 a 20 bares, preferiblemente de 1 a 15

bares, siendo la relación molar de grupos NCO y grupos OH de hasta 1 : 100, preferiblemente 1 : 20, y de manera particularmente preferida 1 : 10;

- 5 k) la mezcla de reacción de j) se separa en una corriente de sustancias valiosas y en una corriente de desechos, y la corriente de desechos rica en componentes de elevado punto de ebullición, se expulsa del proceso y se desecha;
- l) opcionalmente, la mezcla de reacción de j) se recicla directamente en la etapa de (ciclo)alquilenbiscarbamato b) u opcionalmente c);
- m) una parte de la fracción del fondo de la destilación en estado puro i) se expulsa continuamente y se conduce a la reacción de disociación g) y/o a la etapa de carbamatización j);
- 10 n) opcionalmente, las fracciones de cabeza que resultan en la destilación en estado puro del diisocianato bruto (ciclo)alifático se devuelven asimismo a la etapa de carbamatización j);
- o) la corriente de productos valiosos de k) se devuelve a la etapa b) y/u opcionalmente c) y/o d) y/o g).
- 15 21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplean hexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, octametildiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina o mezclas de las mismas, decametildiamina, 2-metilnonametildiamina, dodecametildiamina.
22. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplean 1,4-ciclohexandiamina, 1,3- ó 1,4- ciclohexandimetanamina, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetanamina (isoforondiamina), 4,4'-metilendiciclohexildiamina, 2,4-metilendiciclohexildiamina, 2,2'-metilendiciclohexildiamina (H₁₂MDA) y diaminas (ciclo)alifáticas isómeras, así como metilendifenildiamina perhidrogenada.
- 20 23. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea una mezcla a base de metilendiciclohexildiaminas (H₁₂MDA) que contiene 4,4'-, 2,4- y 2,2'-H₁₂MDA.
- 25 24. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como diaminas de la fórmula (II) se emplean 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetanamina (isoforondiamina), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina o mezclas de las mismas, 4,4'-metilendiciclohexildiamina, 2,4-metilendiciclohexildiamina y 2,2'-metilendiciclohexildiamina, y también mezclas arbitrarias de al menos dos de estos isómeros, hexametildiamina y/o 2-metilpentametildiamina.
- 25 25. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como alcoholes se emplean metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-hexanol y/o ciclohexanol.
- 30 26. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametileno o mezclas de los mismos, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de 2-metilnonametileno, diisocianato de dodecametileno.
- 35 27. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de 1,4-diisocianatociclohexano, isocianato de 1,3- ó 1,4- ciclohexandimetano, isocianato de 5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona), diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (4,4'-H₁₂MDI), diisocianato de 2,2'-metilendiciclohexilo (2,2'-H₁₂MDI), diisocianato de 2,4'-metilendiciclohexilo (2,4'-H₁₂MDI), o también mezclas de los diisocianatos de metilendiciclohexilo (H₁₂MDI) isómeros antes mencionados.
28. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de diisocianato de isoforona.
- 40 29. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, así como mezclas arbitrarias a base de 4,4'-H₁₂MDI, 2,4-H₁₂MDI y 2,2'-H₁₂MDI.
30. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametileno o mezclas de los mismos.

31. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de diisocianato de hexametileno.