(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 639 120**

(51) Int. CI.:

C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2013 PCT/EP2013/069347**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044699**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2013 E 13766261 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2897933**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de diisocianatos por fosgenación de suspensiones de diamina**

(30) Prioridad:

24.09.2012 EP 12185575

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2017

(73) Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:

LAUE, JÖRG;
STEFFENS, CHRISTIAN;
KRAUSE, JENS;
WERSHOFEN, STEFAN;
KILIAN, WERNER;
SEEKAMP, MARC y
RUHLAND, MATTHIAS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de diisocianatos por fosgenación de suspensiones de diamina

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de diisocianatos orgánicos por reacción de la correspondiente diamina con fosgeno en disolventes inertes. Como diaminas se emplean diaminas de elevado punto de fusión de la serie de 1,5-naftalendiamina, tetralendiamina, 1,4-fenilendiamina, duroldiamina y o-tolidindiamina. De acuerdo con la invención, se prepara una suspensión de las diaminas en disolventes inertes, empleándose mezcladores dinámicos seleccionados de discos de dispersión y sistemas de rotor-estator, y fosgenizando la suspensión obtenida.

Los diisocianatos se preparan en grandes cantidades y sirven fundamentalmente como materiales de partida para la preparación de poliuretanos. Su preparación al menos tiene lugar por reacción de las correspondientes diaminas con fosgeno. La preparación continuada de isocianatos orgánicos por reacción de aminas orgánicas primarias con fosgeno está descrita repetidas veces y está realizada a escala industrial (véase, por ejemplo, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, editorial Wiley-VCH GmbH & Co KGaA, Weinheim, Online ISBN: 9783527306732, DOI: 10.1002/14356007.a14_611, p. 63 y ss. (2012)).

Por norma general, la fosgenación se lleva a cabo en dos o más etapas. En una primera etapa de la fosgenación, la amina se hace reaccionar con un fosgeno para dar lugar a cloruro de ácido carbámico y cloruro de hidrógeno y en una reacción paralela para dar lugar a hidrocloruro de amina que, por lo general, debido a su reducida solubilidad en la mezcla de reacción, se precipita como sustancia sólida. Como consecuencia, el hidrocloruro de amina entonces se hace reaccionar en principio con otros fosgenos para dar lugar a cloruro de ácido carbámico. Los cloruros de ácido carbámico finalmente se convierten por disociación de HCl en los correspondientes isocianatos. La reacción entre amina y fosgeno es muy rápida, exotérmica y se desarrolla incluso con temperaturas bajas. De forma paralela a esto, se desarrollan otras reacciones que minorizan el aprovechamiento como, por ejemplo, la formación de ureas de isocianato y amina. Para minimizar subproductos y formación de sustancias sólidas, por lo tanto, se deben mezclar rápidamente amina y fosgeno, dado el caso en mezcla con disolvente orgánico, y la reacción se debe realizar con el menor remezclado posible.

En las referencias están descritos distintos mezcladores para mezclar amino y fosgeno. Pertenecen a los mezcladores conocidos sobre todo toberas como, por ejemplo, toberas de corte anular (documento DE-A-1792660), toberas de orificio anular (documento DE-C1-3744001), toberas mezcladoras de chorro plano (documento EP-A1-0 065 727), toberas de chorro de abanico (documento DE-A1-2950216), toberas de cámara de chorro angular (documento DD-A7-300.168), toberas mezcladoras tricorriente (documento DD-A1-132340), cámaras de contracorriente (documento DE-B-1146872), toberas de Prandtl (documento FR-E-69428) y toberas mezcladoras Venturi (documento DE-B-1175666). También se conocen mezcladores en línea (documento US-A-3,321,283), bombas mezcladoras centrífugas o de reacción (documento EP-A-0 291 819), reactores tubulares (documento US-A-3,226,410) o mezcladores de microestructura (documento EP-A1-0 928 785). En el documento CA-A-832432 se describe el uso de ondas sonoras para la mezcla.

Como disolvente se usan en los procedimientos realizados en la práctica habitualmente clorobenceno u o-diclorobenceno. Estos disolventes han probado su eficacia, entre otras cosas, porque son inertes, poseen una buena fuerza disolvente y son muy adecuados para recuperar fosgeno excedente y separarlo del cloruro de hidrógeno que se genera. Sin embargo, también es posible usar otros disolventes inertes en las condiciones de reacción.

Por lo general, no existe ninguna necesidad de usar otros disolventes que no sean estos. Sin embargo, aparecen dificultades cuando la amina que se debe hacer reaccionar es difícilmente soluble en estos disolventes.

Una posibilidad para la fosgenación de aminas difícilmente solubles consiste en mezclar las aminas en forma sólida directamente o como suspensión en un disolvente con una solución de fosgeno y de esta manera llevarla a reacción. Se basa en que por la reacción de las moléculas de amina disueltas respecto al isocianato se disuelven otras moléculas de amina y las partículas de amina se diluyen gradualmente. En el caso de la preparación de una dispersión según los procedimientos del estado de la técnica, sin embargo, se pueden formar partículas gruesas, dado el caso aglomeradas, que solo se pueden fosgenizar difícilmente. Estas partículas, dado el caso, no se hacen reaccionar completamente en el transcurso, lo que aparte de una pérdida de rendimiento y selectividad puede llevar a obstrucciones y sedimentos.

El documento DE-A1-196 51 041 describe un procedimiento en el que para la solución de fosgeno y solución de amina se emplean diferentes disolventes. En este procedimiento son desventajosos costes adicionales para la separación de la mezcla de disolventes antes de que se puede volver a emplear.

El documento DE-A1-24 04 774 describe un procedimiento para la preparación de isocianatos, en el que las aminas previamente se convierten en correspondientes hidrocloruros de amina en ausencia de disolventes. Los hidrocloruros de amina obtenidos de esta forma se trituran antes de otra fosgenación a un tamaño de partícula medio de 1 µm a 100 µm. Después los hidrocloruros de amina se transforman en una relación de al menos 2 mol de fosgeno por radical de hidrocloruro de amina respecto al isocianato. El procedimiento descrito tiene la desventaja de que la reacción del hidrocloruro de amina con fosgeno es muy lenta. Por ello aumenta el volumen de reacción

necesario, lo cual afecta a los costes para la construcción de una correspondiente instalación. Además, para la preparación de hidrocloruros de amina es necesario cloruro de hidrógeno, lo que significa un coste elevado para la compresión y licuefacción del cloruro de hidrógeno. Una desventaja especial es que hay que trabajar con presiones muy altas de 10 a 60 bar. Otra gran desventaja es la ineficiencia económica del procedimiento, ya que hay que trabajar en dos etapas. En la primera etapa se aísla el hidrocloruro de amina, en la segunda tiene lugar la otra reacción para dar lugar al diisocianato.

En el documento DE-C-949227 se describe un procedimiento de fosgenación en frío-caliente para la preparación continua de isocianatos por reacción de aminas con fosgeno en una fase líquida en presencia de un disolvente, en el que en la fosgenación en frío se junta una solución o suspensión de la amina en un disolvente inerte con fosgeno líquido o una solución de fosgeno en un disolvente inerte de manera continuada y sin refrigeración exterior en un dispositivo de mezcla bajo agitación intensiva y la mezcla de reacción obtenida de esta forma entonces se somete a la fosgenación en caliente. Como aparato mezclador para la mezcla de amina y fosgeno se necesitan turbomezclador y bomba centrífuga y generalmente aparatos mezcladores con piezas movidas de manera mecánica. El tiempo de espera en el aparato mezclador asciende de pocos segundos hasta un minuto. Se describe la mezcla de las corrientes de educto. Para la preparación de la solución de amina o suspensión de amina no se hace ninguna indicación explícita.

La totalidad de la reacción a isocianato puede tener lugar en una o varias etapas. Los ejemplos de posibles formas de realización se describen en el documento DE-A1-10260082.

Por lo tanto, existía la necesidad de un procedimiento mejorado para la preparación de diisocianatos orgánicos de elevado punto de fusión de la serie de diisocianato de 1,5-naftalina, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de tetralina, diisocianato de o-tolidina así como diisocianato de durol por reacción de las correspondientes diaminas con fosgeno. En particular, se debería asegurar una minimización de la formación de subproductos y con ello a su vez una maximización del rendimiento.

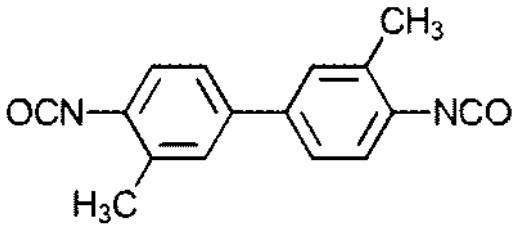
Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de un diisocianato seleccionado del grupo que se compone de diisocianato de naftalina, diisocianato de fenileno, diisocianato de tetralina, diisocianato de o-tolidina y diisocianato de durol, siendo preferente el diisocianato de naftalina, comprendiendo las siguientes etapas:

(i) preparación de una suspensión de la correspondiente diamina en un disolvente inerte, distribuyéndose la diamina mediante un mezclador dinámico en el disolvente,

(ii) fosgenación de la diamina suspendida en el disolvente inerte manteniendo el respectivo diisocianato,

estando seleccionado el mezclador dinámico en la etapa (i) del grupo que se compone de discos de dispersión y sistemas de rotor-estator, preferentemente sistemas de rotor-estator, de forma especialmente preferente molinos de coloides, máquinas de dispersión dentada y molinos de tres cilindros. Son especialmente muy preferentes máquinas de dispersión dentada como mezcladores dinámicos.

En el caso de las *diaminas* que se deben emplear de acuerdo con la invención, siempre que no esté indicado expresamente lo contrario, no es esencial qué isómeros están presentes. El procedimiento de acuerdo con la invención en principio se puede emplear en cualquier mezcla de isómeros. Sin embargo, se prepara de manera preferente en la etapa (i) en caso del diisocianato de naftalina el 1,5-isómero (diisocianato de 1,5-naftalina) y en el caso del diisocianato de fenileno el 1,4-isómero (diisocianato de 1,4-fenileno) de la diamina correspondiente 1,5-naftalindiamina o 1,4-fenilendiamina. o- tolidindiisocianato tiene la fórmula:



Por *discos de dispersión* en el sentido de la presente invención se deben entender órganos de agitación específicos en forma de disco con diferentes formas y dentados. Principalmente se usan discos de disolución para la dispersión de partículas sólidas en una fase continua. [Véase: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.200600040/pdf"] Son ejemplos de distintos discos de dispersión discos de agitación de alta potencia, discos de diente fino, discos de aletas y discos de turbinas. [Véase: http://www.berndt-scheiben.de/]

Por *sistemas de rotor-estator* en sentido de la presente invención se deben entender mezcladores que por combinación de elementos rotativos y fijos provocan un alto esfuerzo de cizallamiento y cortante. Esta técnica hace posible la distribución uniforma de medios sólidos (por ejemplo, cargas) o líquidos en una matriz líquida. Son ejemplos de tales sistemas de rotor-estator molinos de coloides, máquinas de dispersión dentada y molinos de tres

cilindros. Los molinos de tres cilindros, por ejemplo, se conocen de la preparación de tintas como instalaciones para ventilar la tinta dispersada en los molinos de bola agitadora. Un aparato de este tipo se compone de tres cilindros grandes, que se dirigen unos contra otros a diferentes velocidades. También en el ámbito de recetas farmacéuticas se usan molinos de tres cilindros para desaglomerar y homogeneizar el material de partida.

Ambos tipos de mezcladores hacen posible altas capacidades de mezclado y el ajuste de una distribución de tamaño de partículas definida de la partícula de diamina suspendida. Los mezcladores mencionados están descritos detalladamente en la publicación "RotorStator and Disc Systems for Emulsification Processes"; Kai Urban, Gerhard Wagner, David Schaffner, Danny Röglin, Joachim Ulrich; Chemical Engineering & Technology, 2006, Vol. 29, N.º 1, páginas 24 a 31, así como en los documentos DE-A1-10 2005 006 765, DE-A1-197 20 959 y US-A-3,054,565.

Posteriormente la invención se explica de manera detallada. A este respecto, se pueden combinar distintas formas de realización unas con otras de forma arbitraria, mientras que para el experto no se deduzca claramente lo contrario del contexto.

En la **etapa** (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se genera una suspensión de la diamina en un disolvente inerte. Son disolventes inertes adecuados los disolventes aromáticos, que también pueden estar halogenados. Ejemplos de ello son tolueno, monoclorobenceno, o-, m- o p-diclorobenceno, triclorobenceno, clorotolueno, cloroxilenos, cloroetilbenceno, cloronaftalinas, clorodifenilos, xilenos, decahidronaftalina, benceno o mezclas de los disolventes anteriores. Otros ejemplos de disolventes orgánicos adecuado son cloruro de metileno, percloroetileno, hexano, isoftalato de dietilo, tetrahidrofurano (THF), dioxano, triclorofluorometano, acetato butílico y formamida de dietilo (DMF). Preferentemente se emplea monoclorobenceno u o-diclorobenceno o una mezcla de ambos; de forma especialmente preferente, se emplea monoclorobenceno.

La generación de la suspensión de diamina tiene lugar de acuerdo con la invención empleando mezcladores dinámicos con alta capacidad de mezcla. Estos se seleccionan de discos de dispersión y sistemas de rotor-estator, preferentemente sistemas de rotor-estator, de forma especialmente preferente molinos de coloides, máquinas de dispersión dentada y molinos de tres cilindros. Un ejemplo de una máquina de dispersión dentada es un agitador Ultra-Turrax. Mezcladores dinámicos adecuados (sistemas de rotor-estator), por ejemplo, se pueden obtener en la empresa Ystral.

Además, es posible facilitar la formación de la suspensión en la etapa (i) cambiando la solubilidad de la diamina en el disolvente seleccionado. Esto puede tener lugar por enfriamiento, evaporación, precipitación, filtración, etc.

Además, es posible generar la suspensión deseada en una o varias etapas. De una etapa significa que la suspensión deseada se genera en la etapa (i) empleando un único mezclador; cuando se disponen varios mezcladores *paralelamente*, una disposición de este tipo también entra en la definición de una etapa. Cuando una corriente parcial o una corriente total de la suspensión se vuelve a reconducir en el único mezclador o en los mezcladores dispuestos en paralelo (retorno, paso repetido por el único mezclador o los mezcladores dispuestos en paralelo), este modo de funcionamiento también entra en la definición de una etapa. De varias etapas significa que la suspensión deseada se genera en la etapa (i) por combinación de dos o más mezcladores *dispuestos uno tras otro*. La suspensión se puede dividir en corrientes parciales según su tamaño de partícula con procedimientos conocidos en sí por el estado de la técnica y estas se reconducen a la etapa de dispersión (etapa (i)). El ajuste deseado de la distribución de tamaño de partículas tiene lugar preferentemente en una etapa.

De manera preferente, la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que se obtiene una distribución de tamaño de partículas definida de la diamina suspendida. En lo sucesivo, por la distribución de tamaño de partículas se entiende la función de distribución de tamaños ponderada por volumen (medición del tamaño de partícula mediante difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320). Todos los parámetros característicos mencionados se refieren también a esta función de distribución o a su descripción y representación aproximadas por una función de distribución normal logarítmica. La distribución de tamaño de partículas en principio también se puede determinar mediante otros procedimientos. Se encuentran entre ellos, por ejemplo, también técnicas de medición gravimétricas como, por ejemplo, análisis granulométrico, impactador o técnica de medición de ciclocascada. La publicación de M. Stiess "Mechanische Verfahrenstechnik 1", editorial Springer, Berlín 1995, Pág. 4 y ss. proporciona una visión general de este sistema disperso y distintos procedimientos de medición. Sin embargo, el procedimiento determinante para los fines de la presente invención es la difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320.

Preferentemente, al menos el 99 % de las partículas de amina (ponderado por volumen) presentan en la suspensión un diámetro máximo de 1500 µm, preferentemente 1200 µm, más preferentemente 1000 µm. El diámetro de partícula medio (ponderado por volumen) de la partícula de amina [D(0,50)] asciende como máximo a 140 µm, preferentemente a 130 µm, de forma especialmente preferente a 125 µm. La distribución de tamaño de partículas habitualmente se mueve en el ancho de banda de muy ancho a muy estrecho. Como medida para la anchura de la distribución sirve la desviación estándar σ normalizada en la mediana de la distribución de tamaño de partículas. Para una distribución muy ancha $\sigma >> 1$. Para una distribución estrecha $\sigma < 1$ y para una distribución idealmente monodispersa el valor es $\sigma = 0$.

Por la reacción de la amina en la fase líquida disminuye su concentración. Para el restablecimiento del equilibrio de la solución, se disuelve la amina sólida. La velocidad de disolución es proporcional a la interfase sólida-líquida que está a disposición. A su vez, esta es proporcional a la distribución de tamaño de partículas. Para aumentar velocidad de disolución, se debería minimizar por ello el tamaño de partícula. La reacción también puede tener lugar en la superficie de la sustancia sólida. También en este caso el tamaño de la partícula debe ser lo más reducido posible para maximizar la superficie que está a disposición para la reacción en la fase sólida. Además, en este caso se limita el tamaño máximo de la partícula de hidrocloruro de amina resultante por el diámetro de partícula que se puede realizar. Por ello, en este caso también se prefieren partículas de amina finas con respecto a partículas muy gruesas. Al contrario que el procedimiento descrito en el documento WO-A1-2008/006775, el límite inferior del tamaño de partícula no es crítico, ya que el isocianato que se genera en la reacción se disuelve en el disolvente y después de una conversión completa al isocianato se genera una mezcla homogénea. En particular, así, un objeto de la presente invención es un procedimiento en el que la distribución de la diamina en el disolvente en la etapa (i) se lleva a cabo de tal manera que el diámetro de partícula [D(0,50)] medio respecto al volumen de la diamina suspendida obtenida en la etapa (i) asciende como máximo a 140 µm, preferentemente como máximo a 130 µm, de forma especialmente preferente como máximo a 125 µm y como máximo el 1,0 % en volumen de todas las partículas de diamina suspendidas, con respecto al volumen total de todas las partículas de diamina, tienen un diámetro de partícula respecto al volumen mayor que 1500 µm. La distribución de tamaño de partículas alcanzada depende, entre otras cosas, de la selección del mezclador, de la velocidad de agitación del mezclador y de la frecuencia del barrido del mezclador. No es posible hacer en este punto indicaciones generalizadas, ya que la distribución de tamaño de partículas alcanzada depende mucho de las condiciones concretas. Las condiciones adecuadas se pueden determinar por ensayos de funcionamiento simples.

La preparación de la suspensión de diamina puede tener lugar en lote o de manera continua a partir de amina y disolvente, por ejemplo, durante la dosificación al reactor previsto para la fosgenación (etapa (ii)). Ya que la suspensión de diamina tiende habitualmente de manera más o menos acentuada a sedimentar, el período de tiempo entre el establecimiento de la suspensión de diamina y la transferencia al reactor de fosgenación para la etapa (ii) no debería ser demasiado largo. Por las medidas de aparellaje adecuadas (por ejemplo, agitación, desviación por bombeo, etc.) se puede evitar o al menos minimizar una sedimentación. Una medida de este tipo no es necesaria cuando, por ejemplo, la suspensión se prepara por mezclado de diamina y disolvente durante la dosificación al reactor previsto para la fosgenación en el conducto de dosificación.

El período de tiempo para el establecimiento de la suspensión tampoco se debería seleccionar demasiado largo para evitar una deterioración (parcial) de la amina. La temperatura de la formación de suspensión o la suspensión de amina resultante asciende preferentemente de 0 °C a 150 °C, de forma especialmente preferente de 0 °C a 100 °C y de forma muy especialmente preferente de 0 °C a 70 °C. La generación de la suspensión de diamina preferentemente tiene lugar con una presión absoluta en el intervalo de 1,0 bar a 20 bar, preferentemente de 1,0 bar a 10 bar, de forma especialmente preferente de 1,0 a 5,0 bar. Por lo tanto, un objeto de la presente invención también es un procedimiento en el que la preparación de la suspensión de diamina se lleva a cabo en la etapa (i) a una temperatura de 0 °C a 150 °C y una presión total de 1,0 bar a 20 bar.

El fosgeno necesario en la etapa (ii) o bien se puede añadir después de la preparación de la suspensión de diamina en la etapa (i), o bien ya estar presente al menos parcialmente en la etapa (i). Preferentemente en la última forma de realización mencionada el fosgeno se dispone de parcial a completamente en el disolvente inerte, y solo entonces se añade la diamina. En esta forma de realización ya durante la etapa (i) también puede tener lugar en cierta medida una fosgenación. Sin embargo, la fosgenación solo se completa en la etapa (ii) por el aumento de temperatura.

Si la preparación de la suspensión tiene lugar **antes del proceso de mezcla con fosgeno**, la corriente dispersa que contiene diamina se tiene que añadir a la corriente que contiene fosgeno de tal manera que el tiempo hasta alcanzar una concentración de fosgeno constante en la mezcla de reacción sea lo más corto posible. Para garantizar esto, se pueden aplicar todos los procedimientos técnicos habituales para el experto, como la guía distribuida de fosgeno, en la corriente continua o en la contracorriente, la inyección de fosgeno central girada axial o la mezcla de las corrientes de educto en una o varias toberas, como toberas de paso anular o toberas de contracorriente. Además, puede ser ventajoso emplear mezcladores dinámicos para la mezcla de la suspensión de diamina con el fosgeno. En el documento EP-A2-0 291 819 se describen posibles formas de realización (véase, en particular, de la columna 1 línea 41 hasta la columna 2 línea 44). También puede ser ventajoso mezclar el disolvente que contiene fosgeno en la suspensión de diamina.

Otra forma de realización de la mezcla consiste en disponer previamente el fosgeno líquido o una solución de fosgeno en el espacio de reacción y añadir por dosificación la suspensión de diamina. Este modo de proceder tiene la ventaja de que el exceso molar de fosgeno con respecto a los grupos amina al principio es muy alto y no alcanza su valor objetivo hasta el final de la dosificación. A este respecto, el fosgeno líquido o la solución de fosgeno se dispone preferentemente a una temperatura de -40 °C a +10 °C, de forma especialmente preferente de -20 °C a +0 °C y de forma muy especialmente preferente a una temperatura de -10 a 0 °C.

Cuando la preparación tiene lugar **después del proceso de mezcla con fosgeno**, entonces se prefiere que el fosgeno necesario en la etapa (ii) esté presente al menos parcialmente, preferentemente al completo, a una temperatura de -40 °C a +10 °C y una presión absoluta de 1,0 bar a 20 bar en el disolvente inerte antes de la adición

de la diamina y la fosgenación se complete por el aumento de la temperatura a un valor de 0 °C a 350 °C con una presión absoluta de 1,0 bar a 20 bar después de la preparación de la suspensión.

Es adecuado asegurar una mezcla eficiente del espacio de reacción para que los hidrocloruros de amina no se aglomeren en grandes agregados difícilmente de fosgenizar. Por la mezcla eficiente se puede realizar un rendimiento aprovechamiento espacio-tiempo y un aumento de la calidad, en particular con respecto a la pureza, el contenido de NCO, la distribución del peso molecular y el espectro de subproductos del producto final.

De manera preferente, en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara una suspensión de la diamina en el disolvente inerte con un contenido del 5,0 % en masa al 50 % en masa, de forma especialmente preferente del 10 % en masa al 30 % en masa, respectivamente referido a la masa total de la suspensión de diamina.

Otra forma de realización puede consistir en emplear la diamina en la mezcla con otras sustancias que aumentan la solubilidad de la amina, de las etapas intermedias o del isocianato. Tales sustancias inertes bajo las condiciones de reacción pueden ser, por ejemplo, disolventes aptóricos como, por ejemplo, sulfolano, dimetilsulfóxido (DMSO) o N-metilpirrolidona (NMP).

La fosgenación de la diamina que está presente como suspensión en la **etapa (ii)** preferentemente tiene lugar con una presión absoluta de 1,0 bar a 20 bar, de forma especialmente preferente de 1,0 bar a 10 bar, de forma muy especialmente preferente de 1,0 bar a 5,0 bar. La temperatura de reacción asciende preferentemente de 0 °C a 350 °C, ascendiendo al final de la reacción la temperatura preferentemente de 50 °C a 250 °C, de forma muy especialmente preferente 90 °C a 150 °C. Por lo tanto, un objeto de la presente invención también es un procedimiento en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 350 °C y a una presión absoluta de 1,0 bar a 5,0 bar.

En la reacción de la etapa (ii) se emplea fosgeno en exceso. Es decir, por mol de grupos amina se emplea más de un mol de fosgeno. La relación molar de fosgeno respecto a grupos amina asciende por lo tanto de 1,01: 1 a 20: 1, preferentemente de 1,1: 1 a 10: 1, más preferentemente de 1,1: 1 a 5,0: 1. Dado el caso, a la mezcla de reacción se le puede añadir otro fosgeno o solución de fosgeno durante la reacción para mantener estable un exceso de fosgeno suficiente o para volver a compensar una pérdida de fosgeno.

La reacción se puede llevar a cabo de manera continua o discontinua. Como reactores se consideran calderas de agitación, torres de aspersión o incluso reactores con circulación en bucles. En principio, sin embargo, también se pueden usar otras formas de construcción que aquí no se realizaron a modo de ejemplo. De manera preferente, se trabaja de manera discontinua.

La reacción se puede conducir hasta la conversión completa a isocianato en el plazo de la primera etapa de reacción. Sin embargo, también puede ser ventajoso o necesario llevar a cabo una conversión parcial, en particular de restos de hidrocloruro de amina, en un reactor posterior. En el caso del reactor posterior, se puede tratar de formas de construcción de reactor convencionales de diferente grado de remezclado, como calderas de agitación, reactores con circulación en bucles o reactores tubulares. También puede ser ventajoso dividir la mezcla de reacción de acuerdo con su distribución de tamaño de partículas en corrientes parciales, y conducir de manera separada a uno o varios reactores posteriores. Como formas de construcción para la separación se consideran aparatos conocidos como, por ejemplo, filtros, ciclones o separadores gravitacionales. A este respecto, las corrientes parciales se pueden tratar antes o durante la reacción con correspondientes procedimientos mecánicos para el ajuste del tamaño de partícula, por ejemplo, moliéndolas.

El fosgeno no reaccionado se conduce al menos parcialmente, dado el caso después de una limpieza, y se vuelve a emplear para la fosgenación.

Con respecto a la fosgenación de fases líquidas convencionales, el procedimiento aquí propuesto usando mezcladores dinámicos con alta capacidad de mezcla para la preparación de la suspensión de diamina, en el que preferentemente al menos el 99 % de la partícula de amina (ponderado por volumen) presenta un diámetro máximo de 1500 µm, preferentemente 1200 µm, especialmente preferente 1000 µm, y el diámetro de partícula medio (ponderado por volumen) de la partícula de amina asciende a [D(0,50)] máximo 140 µm, preferentemente 130 µm, especialmente preferente 125, presenta las siguientes ventajas:

- Las mezclas de reacción obtenidas en la fosgenación presentan una tendencia notablemente reducida a la formación de subproductos. Por ello se puede aumentar el rendimiento del isocianato.

Entre otras cosas, esto reduce los costes para la depuración del isocianato y la cantidad de residuos específica. Si las instalaciones para la preparación de isocianato están limitadas en la capacidad de procesamiento por una corriente residual, de la reducción de la cantidad de residuos resulta una mayor capacidad alcanzable. Por la distribución fina, el contenido de amina de la solución o de la suspensión se puede aumentar notablemente. Esto reduce los costes para la separación y el reacondicionamiento del disolvente.

Para separar el diisocianato del disolvente se ofrecen los procedimientos conocidos para el experto como, por

ejemplo, cristalización, sublimación o destilación, dado el caso añadiendo, por ejemplo, cristales germen o agentes arrastradores. De manera preferente, se emplea un procedimiento con cristalización o destilación.

Los diisocianatos obtenidos en la etapa (ii) se pueden suministrar a todos los fines de uso familiares para el experto. En particular, se debe mencionar el perfeccionamiento con compuestos reactivos a isocianato como polioles a poliuretanos, dado el caso por prepolímeros como etapa intermedia.

Estos poliuretanos tienen preferentemente densidades aparentes de 200 kg/m^3 a 1400 kg/m^3, especialmente preferente de 600 kg/m^3 a 1400 kg/m^3 y muy especialmente preferente de 800 kg/m^3 a 1400 kg/m^3. De forma muy preferente, se preparan elastómeros de colada celulares o masivos, y de forma especialmente preferente elastómeros de colada a base de poliol de poliéster.

El componente de isocianato además puede contener coadyuvantes y aditivos habituales como, por ejemplo, mejoradores de reología (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, éster dibásico, ácido cítrico), estabilizadores (por ejemplo, ácidos de Broenstedt y de Lewis como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, cloruro de benzoilo, ácidos de mineral-orgánico como fosfato dibutílico, además, ácido adípico, ácido málico, ácido succínico, ácido racémico o ácido cítrico), protectores UV (por ejemplo, 2,6-dibutil-4-metilfenol), agentes protectores contra la hidrólisis (por ejemplo, carbodiimidas estéricamente impedidas), emulsionantes así como catalizadores (por ejemplo, trialcilaminas, diazabiciclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, N-alquilmorfolina, octoato de plomo, de cinc, de estaño, de calcio, de magnesio, los correspondientes naftenatos y p-nitrofenolatos y/o también fenilneodecanoato de mercurio) y cargas (por ejemplo, creta), dado el caso en el colorante que se puede introducir después en el poliuretano/poliurea que se forma (que disponen así de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff) y/o pigmentos de color.

Como compuestos NCO reactivos se pueden emplear todos los compuestos conocidos por el experto.

Como compuestos NCO reactivos pueden ser polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato y polieteraminas, que presentan una funcionalidad OH o NH media de al menos 1,5, así como poliaminas y polioles de cadena corta (agentes de extensión de cadena o reticulantes), como se conocen suficientemente por el estado de la técnica. Estos pueden ser, por ejemplo, dioles de bajo peso molecular (por ejemplo, 1,2-etandiol, 1,3- o 1,2-propandiol, 1,4-butandiol), trioles (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (por ejemplo, pentaeritrita), pero también compuestos polihidroxi de alto contenido molecular como polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de polisiloxalano, poliaminas y poliaminas de poliéter así como polioles de polibutadieno.

Los polioles de poliéter de manera conocida en sí se pueden conseguir por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas bajo catálisis de base o empleando compuestos de cianuro de doble metal (compuestos de DMC). Por ejemplo, moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de polioles de poliéter son polioles simples de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-Ho cualquier mezcla de tales moléculas iniciadoras. Moléculas iniciadoras preferentes para la preparación de polioles de poliéter por alcoxilación, en particular, según el procedimiento DMC, son en particular polioles simples como etilenglicol, propilenglicol-1,3 y butandiol-1,4, hexandiol-1,6, neopentilglicol, 2-etilhexandiol-1,3, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita así como ésteres que presentan grupos de hidroxilo de bajo peso molecular de tales polioles con ácidos dicarboxílicos del tipo mencionado a continuación a modo de ejemplo o productos de etoxilación o propoxilación de tales polioles simples o cualquier mezcla de tales alcoholes modificados o no modificados. Óxidos de alquileno adecuados para la alcoxilación son en particular óxido de etileno y/u óxido de propileno, que se pueden emplear en un orden cualquiera o también en la mezcla durante la alcoxilación.

Los polioles de poliéster se pueden producir de manera conocida por policondensación de derivados de ácido policarboxílico de bajo peso molecular como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dímero, ácido graso trímero, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido trimelítico, con polioles de bajo peso molecular como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexandiol, butandiol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol, o por polimerización por apertura de anillo de ésteres carboxílicos cíclicos, como ε-caprolactona. Además de esto, también se pueden policondensar derivados de ácido hidroxicarboxílico como, por ejemplo, ácido láctico, ácido cinámico o ácido ω-hidroxicaproico para dar lugar a polioles de poliéster. Sin embargo, también se pueden usar polioles de poliéster de origen oleoquímico. Tales polioles de poliéster, por ejemplo, se pueden producir por aperturas anulares completas de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasa que contiene ácido graso al menos olefínicamente insaturado en parte con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y una posterior transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para dar lugar a polioles de éster de alquilo con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

El compuesto reactivo de NCO puede contener como componente reticulante o agente de extensión de cadena polioles o poliaminas de cadena corta. Agentes de extensión de cadena típicos son dietilentoluenodiamina (DETDA),

4,4'-metilenbis-(2,6-dietil)-anilina (MDEA), 4,4'-metilenbis-(2,6-diisopropil)-anilina (MDIPA), 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietil)-anilina (MCDEA), dimetiltiotoluenodiamina (DMTDA, Ethacure® 300), N,N'-di(sec-butil)-amino-bifenilmetano (DBMDA, Unilink® 4200) o N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina (Unilink® 4100), 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MBOCA), di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol (Polacure 740M). También se pueden emplear o usar agentes de extensión de cadena amínicos alifáticos: 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 2,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol y HQEE (éter de (hidroquinona-di(β-hidroxietilo), así como agua. De forma especialmente preferente se usa 1,4-butandiol para elastómeros de colada masivos y agua para elastómeros de colada celulares.

Una visión general sobre poliuretanos, sus capacidades y usos se indica, por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, tomo 7, Polyurethane, 3", nueva edición actualizada, tomo 193, publicado por Prof. Dr. G.W. Becker y Prof. Dr. D. Braun (editorial Carl-Hanser, Múnich, Viena).

Es preferente emplear prepolímeros terminados en NCO con un contenido de NCO del 2 al 15 % en peso, especialmente preferente del 2-10 % en peso. El diisocianato de acuerdo con la invención preferentemente con polioles de la funcionalidad de 2 a 3, preferentemente 2, y un índice de OH de 28-112 mg KOH/g de sustancia se hace reaccionar para dar lugar a prepolímeros. Preferentemente se emplean polioles a base de éster. Los prepolímeros de NCO producidos de esta manera o bien se siguen haciendo reaccionar directamente o se almacenan como prepolímeros estables al almacenamiento en, por ejemplo, barriles hasta suuso final. Preferentemente se emplean prepolímeros basados en 1,5-NDI. La preparación de elastómeros de colada (piezas moldeadas) se lleva a cabo de manera ventajosa en una relación de NCO/OH de 0,7 a 1,30. En el caso de elastómeros celulares, la cantidad de la mezcla introducida en la herramienta de moldeo habitualmente se mide de tal manera que los cuerpos de moldeo que se obtienen presentan la densidad ya representada. Los componentes iniciales habitualmente se introducen con una temperatura de 30 a 110 °C en la herramienta de moldeo. Los grados de compresión se encuentran entre 1,1 y 8, preferentemente entre 2 y 6. Los elastómeros celulares de manera adecuada se preparan con una técnica de baja presión o, en particular, la técnica de inyección de reacción (RIM, por sus siglas en inglés) en herramientas de moldeo abiertas, preferentemente cerradas.

La técnica de moldeo por inyección de reacción, por ejemplo, se describe por H. Piechota y H. Röhr en "Integral Schaumstoffe", editorial Carl Hanser, Múnich, Viena 1975; D.J. Prepelka y J.L. Wharton en "Journal of Cellular Plastics", marzo/abril 1975, páginas 87 a 98 y U. Knipp en "Journal of CellularPlastics", marzo/abril 1973, páginas 76-84.

Los aditivos como aceite de ricino o carbodiimidas (por ejemplo, los Stabaxoles de la empresa Rheinchemie como agente protector contra la hidrólisis, 2,2',6,6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida es un representante conocido) se pueden añadir tanto al poliol como al prepolímero. El agua, emulsionantes, catalizadores y/o coadyuvantes y/o aditivos forman con el poliol generalmente el componente de poliol.

Para mejorar el desmoldeo es habitual proveer las herramientas de moldeo de agentes desmoldeadores externos, por ejemplo, compuestos a base de cera o de silicona o soluciones de jabón acuosas. Los cuerpos de moldeo desmoldeados habitualmente se templan posteriormente de 1 a 48 horas a temperaras de 70 a 120 °C.

Como emulsionante, por ejemplo, se emplean ácidos grasos sulfonados así como otros emulsionantes generalmente conocidos como, por ejemplo, éster de poliglicol de ácidos grasos, éter de alquilarilpoliglicol, alcoxilatos de ácidos grasos, preferentemente éster de polietilenglicol, éster de polipropilenglicol, éster de polietilenpolipropilenglicol, etoxilatos y/o propoxilatos del ácido linoleico, ácido linolénico, ácido oleico, ácido araquidónico, de forma especialmente preferente etoxilatos de ácido oleico. Como alternativa también se pueden usar polisiloxanos. También se prefieren las sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina de ácido oelico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales de álcali o de amonio de ácido dodecilbenceno- o dinaftilmetandisulfónico.

Los ácidos grasos sulfonados preferentemente se pueden emplear como soluciones acuosas, por ejemplo, como soluciones al 50 %. Los productos típicamente conocidos son aditivos SV y SM de la empresa Rheinchemie, así como el aditivo emulsionante no acuoso WM de la empresa Rheinchemie.

El procedimiento para la preparación de elastómeros de colada de PUR se lleva a cabo en presencia de agua. El agua actúa tanto como reticulante formando grupos urea como también como propulsor debido a la reacción con grupos isocianato formando dióxido de carbono. Las cantidades de agua que se pueden usar de manera adecuada ascienden del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,3 al 3,0 % en peso, con respecto al peso del componente (b). El agua se puede emplear completa o parcialmente en forma de la solución acuosa de los ácidos grasos sulfonados.

Los catalizadores se pueden añadir individualmente, como también mezclando uno con otro. Preferentemente, estos son compuestos organometálicos, como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, dioctoato de estaño(II), dilaurato de estaño(II), diacetato de dibutiestaño y dilaurato de dibutilestaño y aminas terciarias como tetrametiletilendiamina, N-metilmorfolina, dietilbenzilamina, trietilamina, dimetilciclohexilamina, diazabiciclooctano, N,N'-dimetil-piperazina, N-metil-N'-(4-N-dimetilamino-)butilpiperazina, N,N,N',N",N"-pentametildietilentriamina o similares. Además, se consideran como catalizadores: amidinas como, por ejemplo, 2,3-dimetil-3,4,5,6-

tetrahidropirimidina, tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotriazinas, en particular tris-(N,N-dimetilamino-propil)-s-hexahidrotriazina, tetraalquilamoniohidróxidos como, por ejemplo, tetrametilamoniohidróxido, alcalihidróxidos como, por ejemplo, hidróxido de sodio, y alcoholatos de álcali como, por ejemplo, metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales. Dependiendo de la reactividad que se debe ajustar, los catalizadores (b4) se emplean en cantidades del 0,001 al 0,5 % en peso, con respecto al componente (a).

Se usan tales elastómeros de colada de PUR celulares, también denominados cuerpos moldeados, como elementos de amortiguación en la construcción de vehículos, por ejemplo, en la construcción de automóviles, por ejemplo, como resorte adicional, tope de rebote, cojinete de brazo transversal articulado, cojinete tren delantero del eje trasero, cojinete estabilizador, cojinete de travesaño longitudinal, cojinete de apoyo del tubo amortiguador portarruedas, cojinete de amortiguador de choques, cojinete para guía triangular y como rueda de repuesto que se encuentra sobre la llanta que, por ejemplo, en caso se dañe la rueda, provoca que el vehículo se mueva por el elastómero celular y siga siendo manejable. Los elastómeros de colada masivos también se pueden usar para el recubrimiento de roldanas, ruedas y rodillos, rasquetas, cribas o hidrociclones.

Ejemplos:

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo): Preparación de una suspensión de 1,5-naftalendiamina (1,5-NDA) usando un agitador de paletas planas

Bajo atmósfera de nitrógeno se produjo una suspensión a partir de 50 g de 1,5-NDA sólido en forma de polvo y 150 g de clorobenceno (MCB) seco por agitación durante 10 minutos con un agitador de paletas planas a 400 revoluciones por minuto. Esta distribución de tamaños de partícula resultante está documentada en la tabla 1 (medición del tamaños de partícula mediante difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320).

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención): Preparación de una suspensión de 1,5-NDA usándose un Ultra-TURRAX

Bajo atmósfera de nitrógeno se produjo una suspensión a partir de 50 g de 1,5-NDA sólido en forma de polvo y 150 g de clorobenceno (MCB) seco por agitación durante 1 minuto con un Ultra-TURRAX (un sistema de rotor-estator, es decir, una máquina de dispersión dentada) a 10 000 revoluciones por minuto. Esta distribución de tamaños de partícula resultante está documentada en la tabla 1 (medición del tamaños de partícula mediante difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320).

Tabla 1: Distribución de tamaños de partícula en los ejemplos 1 y 2

Distribución	Ejemplo 1: Agitador de paletas planas [µm]	Ejemplo 2: Ultra-TURRAX [µm]	Reducción del tamaño de partícula en el ejemplo 2 con respecto al ejemplo 1 aproximadamente
D(0,06)	40,7	30,9	24 %
D (0,10)	52,8	40,4	23 %
D (0,15)	64,9	50,4	22 %
D(0,20)	75,9	59,7	21 %
D(0,30)	97,1	78,1	20 %
D(0,50)	144,9	121,6	16 %
D(0,85)	321,0	291,9	9 %
D(0,90)	383,5	352,3	8 %

Con ello la reducción del tamaño de partícula promedio se encuentra en aproximadamente del 8 al 24 %, dependiendo del tamaño de partícula.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo): Fosgenación de una suspensión de 1,5-NDA que se preparó usando un agitador de paletas planas

En un aparato de fosgenación se preparó a 0 °C una solución de 120 g de fosgeno en 300 g de clorobenceno, condensándose fosgeno de una botella de aire comprimido a clorobenceno. Por agitación se añadió a la solución de fosgeno en una colada una suspensión preparada de acuerdo con el ejemplo 1 de 50 g de 1,5-diaminonaftaleno técnico (pureza del 99,2 % según CG) en 150 g de clorobenceno. Posteriormente, por arrastre continuado de fosgeno gaseoso de la botella de gas comprimida (aproximadamente 5-10 l/h), se calentó la mezcla de reacción en el transcurso de 120 min al reflujo y se mantuvo 10 h en reflujo. A continuación de esto, se eliminó el fosgeno

excedente, eliminándose por destilación en el vacío por chorro de agua el fosgeno y una parte del clorobenceno. Después, la mezcla se destiló al vacío de manera fraccionada. El rendimiento de 1,5-naftalindiisocianato (1,5-NDI) ascendió al 75,6 % del teórico.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención): Fosgenación de una suspensión de 1,5-NDA que se preparó usando un Ultra-TURRAX

En un aparato de fosgenación se preparó a 0 °C una solución de 120 g de fosgeno en 300 g de clorobenceno, condensándose fosgeno de una botella de aire comprimido a clorobenceno. Por agitación se añadió a la solución de fosgeno en una colada una suspensión producida de acuerdo con el ejemplo 2 de 50 g de 1,5-diaminonaftaleno técnico (pureza del 99,2 % según CG) en 150 g de clorobenceno. Posteriormente, por arrastre continuado de fosgeno gaseoso de la botella de gas comprimida (aproximadamente 5-10 l/h), se calentó la mezcla de reacción en el transcurso de 120 min al reflujo y se mantuvo 10 h en reflujo. A continuación de esto, se eliminó el fosgeno excedente, eliminándose por destilación en el vacío por chorro de agua el fosgeno y una parte del clorobenceno. Después, la mezcla se destiló al vacío de manera fraccionada. El rendimiento de 1,5-NDI ascendió al 82,8 % del teórico.

Una comparación de los ejemplos 3 y 4 aclara que el uso de un mezclador altamente efectivo para la preparación de la suspensión de 1,5-NDA en clorobenceno da como resultado una notable mejora del rendimiento de 1,5-NDI.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un diisocianato seleccionado del grupo que se compone de diisocianato de naftalina, diisocianato de fenileno, diisocianato de tetralina, diisocianato de o-tolidina y diisocianato de durol, que comprende las siguientes etapas:

(i) preparación de una suspensión de la correspondiente diamina en un disolvente inerte, distribuyéndose la diamina en el disolvente mediante un mezclador dinámico,
(ii) fosgenación de la diamina suspendida en el disolvente inerte manteniendo el respectivo diisocianato,

caracterizado porque
el mezclador dinámico en la etapa (i) está seleccionado del grupo que se compone de discos de dispersión y sistemas de rotor-estator.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el mezclador dinámico de la etapa (i) es un sistema de rotor-estator.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el sistema de rotor-estator está seleccionado del grupo que se compone de molinos de coloides, máquinas de dispersión dentada y molinos de tres cilindros.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el sistema de rotor-estator es una máquina de dispersión dentada.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la distribución de la diamina en el disolvente en la etapa (i) se lleva a cabo de tal manera que el diámetro de partícula promedio D(0,50) respecto al volumen de la diamina suspendida obtenida en la etapa (i) asciende como máximo a 140 µm y como máximo el 1,0 % en volumen de todas las partículas de diamina suspendidas, con respecto al volumen total de todas las partículas de diamina, tienen un diámetro de partícula respecto al volumen mayor de 1500 µm.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 150 °C y una presión absoluta de 1,0 bar a 20 bar.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 350 °C y una presión absoluta de 1,0 bar a 5,0 bar.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el fosgeno necesario en la etapa (ii) está presente al menos parcialmente a una temperatura de -40 °C a +10 °C y una presión absoluta de 1,0 bar a 20 bar en el disolvente inerte antes de la adición de la diamina y la fosgenación se completa mediante el aumento de la temperatura a un valor de 0 °C a 350 °C con una presión absoluta de 1,0 bar a 20 bar después de la preparación de la suspensión.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el diisocianato es diisocianato de naftalina.