



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 865**

51 Int. Cl.:
C07C 263/04 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)
C07C 271/52 (2006.01)
C07C 271/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07831998 .5**
96 Fecha de presentación : **16.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2088137**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **Proceso para producir isocianatos.**

30 Prioridad: **17.11.2006 JP 2006-311048**
17.11.2006 JP 2006-311049
17.11.2006 JP 2006-311054
17.11.2006 JP 2006-311057
30.03.2007 JP 2007-91382
30.03.2007 JP 2007-91403

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2011

73 Titular/es:
ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
1-105, Kanda Jinbocho
Chiyoda-ku, Tokyo 101-8101, JP

72 Inventor/es: **Shinohata, Masaaki y**
Miyake, Nobuhisa

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 357 865 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

Sector técnico

La presente invención se refiere a un proceso para producir isocianato.

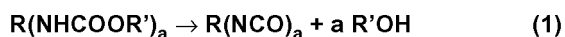
5 Antecedentes técnicos

Los isocianatos se utilizan ampliamente como materias primas en la producción de productos tales como espuma de poliuretano, pinturas y adhesivos. El principal proceso de producción industrial de isocianatos implica hacer reaccionar a 10 aminas con fosgeno (método del fosgeno), y casi toda la cantidad de isocianatos producidos en todo el mundo se producen según el método del fosgeno. Sin embargo, el método del fosgeno presenta numerosos problemas.

En primer lugar, este método requiere la utilización de 15 una gran cantidad de fosgeno como materia prima. El fosgeno es extremadamente tóxico y requiere precauciones especiales de manejo para impedir la exposición de aquellos que lo manipulan, y también requiere aparatos especiales para destoxificar los residuos.

En segundo lugar, dado que se produce cloruro de 20 hidrógeno altamente corrosivo en grandes cantidades como subproducto del método del fosgeno, además de requerir un proceso para destoxificar el cloruro de hidrógeno, en muchos casos el cloro hidrolítico está contenido en los isocianatos producidos, lo que puede tener un efecto perjudicial sobre la resistencia a las 25 inclemencias meteorológicas y la resistencia al calor de los productos de poliuretano en el caso de la utilización de isocianatos producidos utilizando el método del fosgeno.

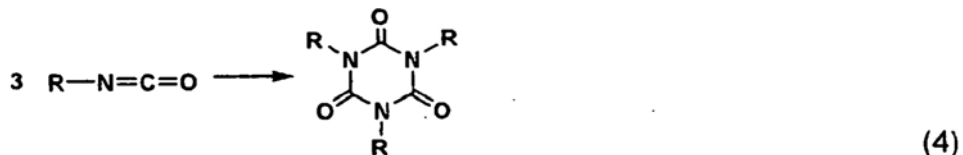
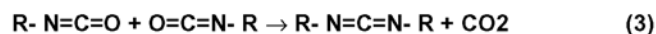
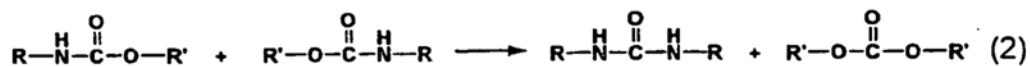
En base a estos antecedentes, se ha buscado un proceso para producir isocianatos que no utilice fosgeno. Un ejemplo de un 30 método para producir compuestos de isocianato sin utilizar fosgeno que se ha propuesto implica la descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico. Se sabe desde hace mucho que los isocianatos y los compuestos hidroxí se obtienen mediante descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico (véase, por ejemplo, Berichte der 35 Deutschen Chemischen Gesellschaft [Informes de la Sociedad Alemana de Química], Vol. 3, pág. 653, 1870). La reacción básica se ilustra mediante la siguiente fórmula:



(en la que R representa un residuo orgánico que tiene una valencia de a, R' representa un residuo orgánico monovalente, y a representa un número entero de 1 o más).

5 La reacción de descomposición térmica representada mediante la fórmula mencionada anteriormente es reversible, y al contrario que el equilibrio de la misma que está desplazado hacia el éster de ácido carbámico en el lado izquierdo a bajas temperaturas, el lado del isocianato y el compuesto hidroxilo se vuelve predominante a temperaturas altas. Por lo tanto, es necesario realizar la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico a temperaturas altas. Además, en el caso de carbamatos de alquilo en particular, dado que la velocidad de la reacción es más rápida para la reacción inversa de descomposición térmica, concretamente la reacción mediante la cual se forma carbamato de alquilo a partir de isocianato y alcohol, el éster de ácido carbámico termina formándose antes de que el isocianato y el alcohol formados mediante descomposición térmica se separen, conduciendo de este modo frecuentemente a una aparente dificultad en la progresión de la reacción de descomposición térmica.

20 Por otro lado, la descomposición térmica de carbamatos de alquilo es susceptible a la aparición simultánea de diversas reacciones secundarias irreversibles, tales como reacciones de desnaturalización térmica no deseables para carbamatos de alquilo o condensación de isocianatos formados mediante la descomposición térmica. Los ejemplos de estas reacciones secundarias incluyen una reacción en la que se forman enlaces urea según se representa mediante la siguiente fórmula (2), una reacción en la que se forman carbodiimidas según se representa mediante la siguiente fórmula (3), y una reacción en la que se forman isocianuratos según se representa mediante la siguiente fórmula (4) (véase, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Informes de la Sociedad Alemana de Química], Vol. 3, pág. 653, 1870 y Journal of American Chemical Society [Diario de la Sociedad Americana de Química], Vol. 81, p. 2138, 1959):



Además de estas reacciones secundarias que conducen a una reducción del rendimiento y la selectividad del isocianato objetivo, en la producción de poliisocianatos en particular, estas reacciones pueden hacer difícil el funcionamiento a largo plazo como resultado de, por ejemplo, causar la precipitación de sólidos poliméricos que obstruyen el recipiente de reacción.

Se han propuesto diversos métodos para resolver estos problemas. Por ejemplo, se ha propuesto un método para producir poliisocianato en el que un policarbamato de alquilo, en el que los grupos éster están compuestos por grupos alcoxi correspondientes a un alcohol primario, se somete a una reacción de transesterificación con un alcohol secundario para producir un policarbamato de alquilo en el que los grupos éster están compuestos por grupos alcoxi correspondientes al alcohol secundario, seguido de descomposición térmica del policarbamato de alquilo (véase, por ejemplo, la Publicación Internacional No. WO 95/23484).

En este método se describe que la temperatura de descomposición térmica del policarbamato de alquilo puede ajustarse a una temperatura más baja pasando por un policarbamato de alquilo en el que los grupos éster están compuestos por grupos alcoxi correspondientes al alcohol secundario, dando como resultado de este modo el efecto de ser capaz de inhibir la precipitación del sólido polimérico. Sin embargo, la velocidad de reacción inversa entre el poliisocianato formado mediante la reacción de descomposición térmica del policarbamato de alquilo y el alcohol secundario sigue siendo rápida, dejando de este modo sin resolver el problema de inhibir la formación de policarbamato de alquilo mediante la reacción inversa.

Se ha dado a conocer un método alternativo mediante el cual, en la producción de isocianatos aromáticos, por ejemplo, un policarbamato de alquilo aromático y un compuesto hidroxilo aromático se someten a una reacción de transesterificación para producir un
5 policarbamato de arilo aromático, seguida de la descomposición térmica del policarbamato de arilo aromático para producir un isocianato aromático (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 3.992.430). Este método describe el efecto de ser capaz de ajustar la temperatura de descomposición térmica a una
10 temperatura más baja pasando por un policarbamato de arilo aromático. Sin embargo, también en el caso de este policarbamato de arilo aromático, a temperaturas como aquellas a las que se realiza la reacción de transesterificación o la reacción de descomposición térmica, existen muchos casos en los que se siguen produciendo
15 reacciones secundarias como las descritas anteriormente, dejando de este modo sin resolver el problema de mejorar el rendimiento de isocianato. Además, se sabe que la descomposición térmica de uretanos aromáticos N-sustituidos en la fase gaseosa o la fase líquida frecuentemente da como resultado la aparición de diversas
20 reacciones secundarias no deseables (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 4.613.466).

El documento EP1640357 da a conocer un proceso para producir diisocianato de hexametileno que comprende hacer reaccionar a 1,6-hexametilendiamina con carbonato de difenilo para
25 formar el intermedio éster difenílico del ácido N,N'-hexanodiilbis-carbámico seguida de una descomposición térmica de este intermedio para dar diisocianato de hexametileno.

Rudolf Leuckart "Über einige Synthesen mittelst Phenylcyanat" Journal fur Praktische Chemie ["Acerca de Síntesis por medio de cianato de fenilo" Diario de Química Práctica], vol.
30 41, 1890, páginas 301-329, da a conocer la descomposición térmica de éster ortotoluílico de ácido fenilcarbámico a cianato de fenilo y orto-cresol y la descomposición térmica parcial de éster timílico de ácido fenilcarbámico en cianato de fenilo y timol.

35 Características de la invención

Problemas a resolver por la invención

Tal como se ha descrito anteriormente, actualmente apenas existen métodos para producir a escala industrial poliisocianatos con un rendimiento favorable sin utilizar el

extremadamente tóxico fosgeno.

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un proceso que permita que los isocianatos se produzcan de forma estable durante un largo periodo de tiempo con alto rendimiento sin la aparición de los diversos problemas que se encuentran en la técnica anterior cuando se producen isocianatos sin utilizar fosgenos.

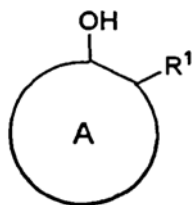
Medios para resolver los problemas

En vista de lo anterior, como resultado de realizar exhaustivos estudios sobre los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención descubrieron que un proceso de producción en el que un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxí aromático específico se someten a una reacción de transesterificación para producir un carbamato de arilo, seguida de someter al carbamato de arilo a una reacción de descomposición térmica para producir isocianato permite resolver los problemas mencionados anteriormente, conduciendo de este modo a la finalización de la presente invención.

Concretamente, la presente invención da a conocer lo siguiente:

[1] un proceso para producir un isocianato, que comprende las etapas de:

hacer reaccionar a un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxí aromático para obtener un carbamato de arilo que tiene un grupo derivado del compuesto hidroxí aromático; y someter al carbamato de arilo a una reacción de descomposición, en la que el compuesto hidroxí aromático es un compuesto hidroxí aromático que se representa mediante la siguiente fórmula (5) y que tiene un sustituyente R^1 , como mínimo, en una posición orto de un grupo hidroxilo:



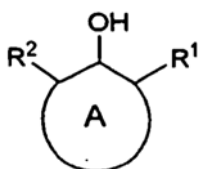
(5)

(en la que el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático en forma de un único o de múltiples anillos que

pueden tener un sustituyente y que tienen de 6 a 20 átomos de carbono;

5 R^1 representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno; y R^1 puede unirse a A para formar una estructura de anillo),

10 [2] el proceso según el punto [1], en el que el compuesto hidroxil aromático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (6):



(6)

(en la que el anillo A y R^1 son iguales a como se han definido anteriormente,

20 R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y R^2 puede unirse a A para formar una estructura de anillo),

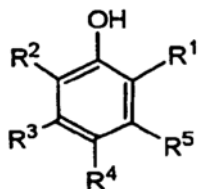
30 [3] el proceso según el punto [2], en el que en la fórmula (6), un número total de los átomos de carbono que constituyen R^1 y R^2 es de 2 a 20,

[4] el proceso según cualquiera de los puntos [1] a [3], en el que el anillo A del compuesto hidroxil aromático comprende una estructura que contiene, como mínimo, una estructura seleccionada

entre el grupo compuesto por un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno,

[5] el proceso según el punto [4], en el que el compuesto hidroxí aromático es un compuesto representado mediante la siguiente

5 fórmula (7):

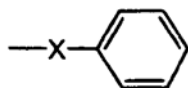


(7)

(en la que R^1 y R^2 son iguales a como se han definido anteriormente,
y

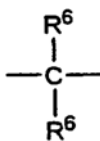
10 cada uno de R^3 , R^4 y R^5 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno),

20 [6] el proceso según el punto [5], en el que el compuesto hidroxí aromático es tal que en la fórmula (7), cada uno de R^1 y R^4 representa independientemente un grupo representado mediante la siguiente fórmula (8), y R^2 , R^3 y R^5 representan un átomo de hidrógeno:

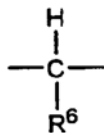


(8)

25 (en la que X representa una estructura ramificada seleccionada entre las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (9) y (10):



(9)



(10)

(en las que R^6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono),

- 5 [7] el proceso según el punto [5], en el que el compuesto hidroxí aromático es tal que en la fórmula (3), R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y cada uno de R^2 y R^4 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,
- 10 [8] el proceso según cualquiera de los puntos [1] a [7], en el que el éster de ácido carbámico es un éster de ácido carbámico alifático, y un componente de bajo punto de ebullición formado con el carbamato de arilo es un alcohol alifático,
- 15 [9] el proceso según el punto [8], en el que el éster de ácido carbámico alifático es un éster de ácido policarbámico alifático,
- [10] el proceso según el punto [8], que comprende además las etapas de:
- 20 suministrar de forma continua el éster de ácido carbámico alifático y el compuesto hidroxí aromático a un recipiente de reacción para hacer reaccionar al éster de ácido carbámico alifático y al compuesto hidroxí aromático dentro del recipiente de reacción;
- recuperar un componente de bajo punto de ebullición formado en forma de un componente gaseoso; y
- 25 extraer de forma continua un líquido de reacción que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxí aromático de una parte inferior del recipiente de reacción,
- [11] el proceso según cualquiera de los puntos [1] a [10], en el que la reacción de descomposición es una reacción de descomposición
- 30 térmica, y es una reacción en la que se forman un isocianato

correspondiente y un compuesto hidroxí aromático a partir del carbamato de arilo,

[12] el proceso según el punto [11] en el que, como mínimo, un compuesto del isocianato y el compuesto hidroxí aromático formados mediante la reacción de descomposición térmica del carbamato de arilo se recupera en forma de un componente gaseoso,

[13] el proceso según el punto [8], en el que el éster de ácido carbámico alifático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (11):

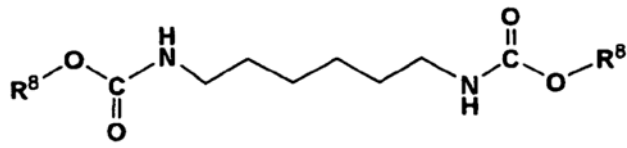


(en la que R^7 representa un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y teniendo una valencia de n ,

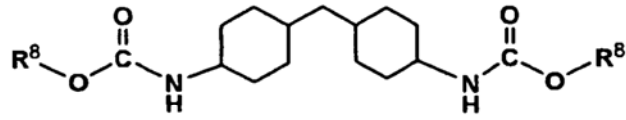
R^8 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y que contiene un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y n representa un número entero de 1 a 10),

[14] el proceso según el punto [13], en el que el éster de ácido carbámico alifático es tal que R^8 en el compuesto representado mediante la fórmula (11) es un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono,

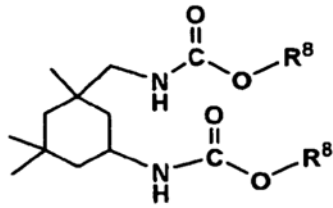
[15] el proceso según el punto [14], en el que el éster de ácido carbámico alifático es, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo compuesto por compuestos representados por las siguientes fórmulas (12), (13) y (14):



(12)

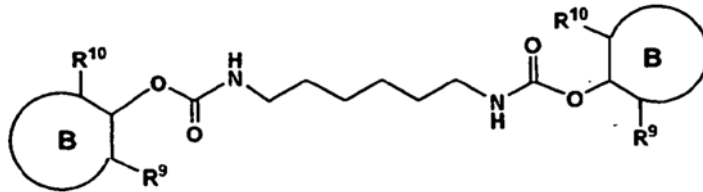


(13)



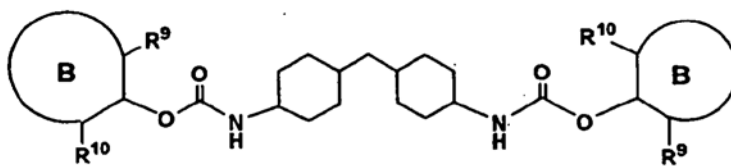
(14)

(en las que R⁸ es igual a como se ha definido anteriormente),
 [16] un policarbamato de arilo representado mediante la siguiente
 fórmula (15), (16) o (17):

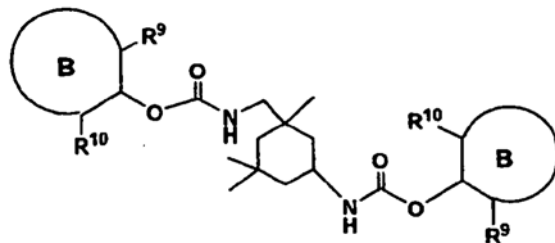


(15)

5



(16)



(17)

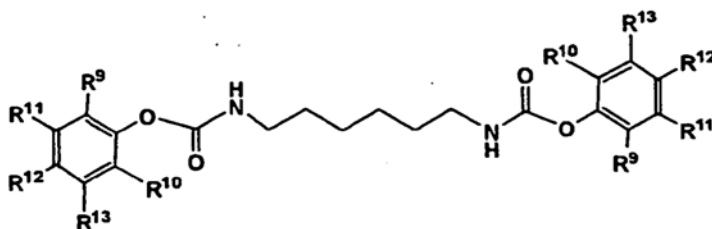
(en las que un anillo B representa una estructura que puede tener

un sustituyente y que contiene, como mínimo, una estructura seleccionada entre el grupo compuesto por un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno,

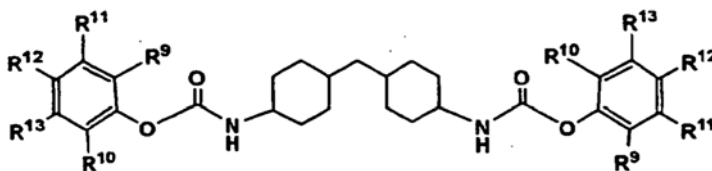
5 R⁹ representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y

10 R¹⁰ representa un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno),

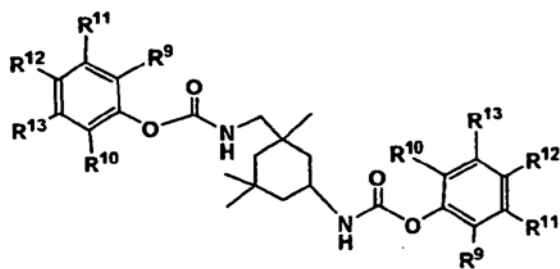
20 [17] el policarbamato de arilo según el punto [16], que se representa mediante la siguiente fórmula (18), (19) o (20):



(18)



(19)



(20)

(en la que R^9 representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y cada uno de R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno).

Efecto ventajoso de la invención

Según la presente invención, puede producirse eficazmente un isocianato sin utilizar fosgeno.

Descripción breve de los dibujos

La figura 1 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato de producción continua para producir éster de ácido carbónico según una realización de la presente invención; la figura 2 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato de reacción de transesterificación según una realización de la presente invención; la figura 3 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato de reacción de descomposición térmica según una realización de

la presente invención;

la figura 4 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato de reacción de descomposición térmica según una realización de la presente invención;

5 la figura 5 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato de producción de isocianato según una realización de la presente invención;

la figura 6 muestra el espectro de ^1H -RMN del éster di(2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico
10 obtenido en la etapa (3-4) del Ejemplo 3 de la presente invención; y,

la figura 7 muestra el espectro de ^{13}C -RMN del éster di(2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico
15 obtenido en la etapa (3-4) del Ejemplo 3 de la presente invención.

Descripción de los números de referencia:

(figura 1)

-101-, -107-: columna de destilación, -102-: recipiente de
reacción de tipo columna, -103-, -106-: evaporador de película
20 fina, -104-: autoclave, -105-: tanque de descarbonización,
-111-, -112-, -117-: hervidor, -121-, -123-, -126-, -127-:
condensador, -1-, -9-: tubería de suministro, -2-, -4-, -5-,
-6-, -7-, -8-, -10-, -11-, -12-, -13-, -14-: tubería de
transferencia, -3-, -15-: tubería de recuperación, -16-:
25 tubería de extracción, -17-: tubería de alimentación.

(figura 2)

-201-: tanque de alimentación, -202-: evaporador de película
fina, -203-: columna de destilación, -204-: condensador, -21-,
-22-, -23-, -24-, -25-, -26-, -27-, -28-, -29-: tubería de
30 transferencia

(figura 3)

-301-: tanque de alimentación, -302-: evaporador de película
fina, -303-: columna de destilación, -304-: hervidor, -305-:
condensador, -31-, -32-, -33-, -34-, -35-, -36-, -37-, -38-,
35 -39-, tubería de transferencia

(figura 4)

-401-: tanque de alimentación, -402-: evaporador de película
fina, -403-, -404-: columna de destilación, -405-, -407-,
condensador, -406-, -408-: hervidor, -41-, -42-, -43-, -44-,

-45-, -46-, -47-, -48-, -49-, -50-, -51-, -52-, -53-: tubería de transferencia

(figura 5)

5 -601-, -604-: tanque de agitación, -602-, -605-, -608-: tanque, -603-, -606-, -609-: evaporador de película fina, -607-, -610-: columna de destilación, -611-, -613-: condensador, -612-: hervidor, -61-, -62-, -63-, -64-, -65-, -66-, -67-, -68-, -69-, -70-, -71-, -72-, -73-, -74-, -75-, -76-, -77-, -78-, -79-, -80-, -81-: tubería de transferencia

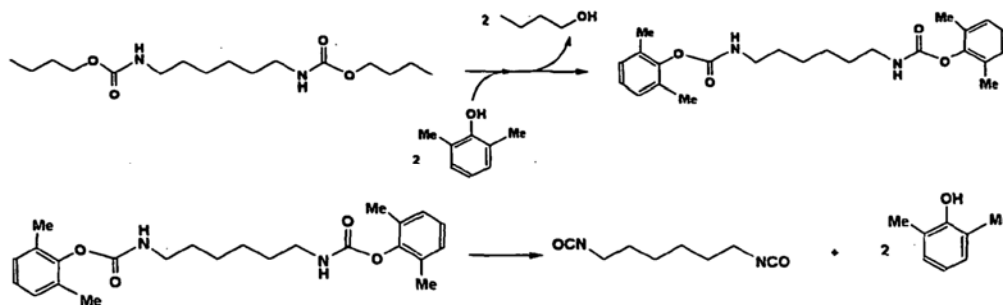
10 Mejor modo de realizar la invención

A continuación se da a conocer una explicación detallada del mejor modo de realizar la presente invención (que se denominará como la presente realización). Además, la presente invención no está limitada a la siguiente presente realización, 15 sino que puede modificarse de diversas maneras dentro del alcance de la esencia de la misma.

El proceso de producción de isocianato de la presente realización es un proceso para producir isocianatos que comprende las etapas de: hacer reaccionar a un éster de ácido carbámico y un 20 compuesto hidroxí aromático para obtener un carbamato de arilo que tiene un grupo derivado del compuesto hidroxí aromático; y someter al carbamato de arilo a una reacción de descomposición; en el que el compuesto hidroxí aromático utiliza un compuesto aromático que tiene una composición específica.

25 A continuación se indica un ejemplo del esquema de reacción detallado de la presente realización. Sin embargo, el proceso de producción de isocianato tal como se reivindica en la presente invención no está limitado al siguiente esquema de reacción.

30 Tabla 1

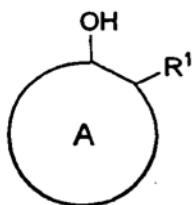


Para comenzar, se da a conocer una explicación de

aquellos compuestos utilizados en el proceso de producción de isocianato de la presente realización.

<Compuestos hidroxí aromáticos>

- 5 Los compuestos hidroxí aromáticos utilizados en el proceso de producción de isocianato de la presente realización son compuestos hidroxí aromáticos que están representados mediante la siguiente fórmula (5) y que tienen un sustituyente, como mínimo, en un sitio orto respecto a un grupo hidroxí:



(5)

- 10 (en la que el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático en forma de un único o de múltiples anillos y que tienen un sustituto y que tienen de 6 a 20 átomos de carbono;

- 15 R^1 representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y R^1 puede unirse a A para formar una estructura de anillo).

- 25 Los ejemplos de R^1 en la fórmula (1) anterior incluyen grupos alquilo alifático en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros), un grupo hexilo (isómeros), un grupo heptilo (isómeros), un grupo octilo (isómeros), un grupo nonilo (isómeros), un grupo decilo (isómeros), un grupo dodecilo (isómeros), un grupo octadecilo (isómeros) o similares; grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un

grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (isómeros), un grupo
 butiloxi (isómeros), un grupo pentiloxi (isómeros), un grupo
 hexiloxi (isómeros), un grupo heptiloxi (isómeros), un grupo
 octiloxi (isómeros), un grupo noniloxi (isómeros), un grupo
 5 deciloxi (isómeros), un grupo dodeciloxi (isómeros), un grupo
 octadeciloxi (incluyendo isómeros) o similares; grupos arilo en los
 que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6
 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (isómeros),
 un grupo etilfenilo (isómeros), un grupo propilfenilo (isómeros),
 10 un grupo butilfenilo (isómeros), un grupo pentilfenilo (isómeros),
 un grupo hexilfenilo (isómeros), un grupo heptilfenilo (isómeros),
 un grupo octilfenilo (isómeros), un grupo nonilfenilo (isómeros),
 un grupo decilfenilo (isómeros), un grupo bifenilo (isómeros), un
 grupo dimetilfenilo (isómeros), un grupo dietilfenilo (isómeros),
 15 un grupo dipropilfenilo (isómeros), un grupo dibutilfenilo
 (isómeros), un grupo dipentilfenilo (isómeros), un grupo
 dihexilfenilo (isómeros), un grupo diheptilfenilo (isómeros), un
 grupo terfenilo (isómeros), un grupo trimetilfenilo (isómeros), un
 grupo trietilfenilo (isómeros), un grupo tripropilfenilo
 20 (isómeros), un grupo tributilfenilo (isómeros) o similares; grupos
 ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen
 el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenoxi, un grupo
 metilfenoxi (isómeros), un grupo etilfenoxi (isómeros), un grupo
 propilfenoxi (isómeros), un grupo butilfenoxi (isómeros), un grupo
 25 pentilfenoxi (isómeros), un grupo hexilfenoxi (isómeros), un grupo
 heptilfenoxi (isómeros), un grupo octilfenoxi (isómeros), un grupo
 nonilfenoxi (isómeros), un grupo decilfenoxi (isómeros), un grupo
 fenilfenoxi (isómeros), un grupo dimetilfenoxi (isómeros), un grupo
 dietilfenoxi (isómeros), un grupo dipropilfenoxi (isómeros), un
 30 grupo dibutilfenoxi (isómeros), un grupo dipentilfenoxi (isómeros),
 un grupo dihexilfenoxi (isómeros), un grupo diheptilfenoxi
 (isómeros), un grupo difenilfenoxi (isómeros), un grupo
 trimetilfenoxi (isómeros), un grupo trietilfenoxi (isómeros), un
 grupo tripropilfenoxi (isómeros), un grupo tributilfenoxi
 35 (isómeros) o similares; grupos aralquilo en los que el número de
 átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como
 un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo (isómeros), un grupo
 fenilpropilo (isómeros), un grupo fenilbutilo (isómeros), un grupo
 fenilpentilo (isómeros), un grupo fenilhexilo (isómeros), un grupo

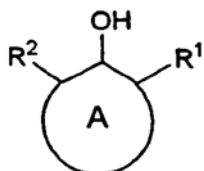
fenilheptilo (isómeros), un grupo feniloctilo (isómeros), un grupo fenilnonilo (isómeros) o similares; y grupos aralquiloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (isómeros), un grupo fenilpropiloxi (isómeros), un grupo fenilbutiloxi (isómeros), un grupo fenilpentiloxi (isómeros), un grupo fenilhexiloxi (isómeros), un grupo fenilheptiloxi (isómeros), un grupo feniloctiloxi (isómeros), un grupo fenilnoniloxi (isómeros) o similares.

Los ejemplos de anillo A en la fórmula (1) anterior incluyen un anillo de benceno, un anillo de naftaleno, un anillo de antraceno, un anillo de fenantreno, un anillo de naptaceno, un anillo de criseno, un anillo de pireno, un anillo de trifenileno, un anillo de pentaleno, un anillo de azuleno, un anillo de heptaleno, un anillo de indaceno, un anillo de bifenileno, un anillo de acenaftileno, un anillo de aceantrileno, un anillo de acefenantrileno o similares, los ejemplos preferentes incluyen anillos seleccionados entre el grupo compuesto por un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno. Además, estos anillos pueden tener un sustituyente diferente del R^1 mencionado anteriormente, cuyos ejemplos incluyen grupos alquilo alifático en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros), un grupo hexilo (isómeros), un grupo heptilo (isómeros), un grupo octilo (isómeros), un grupo nonilo (isómeros), un grupo decilo (isómeros), un grupo dodecilo (isómeros), un grupo octadecilo (isómeros) o similares; grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (isómeros), un grupo butiloxi (isómeros), un grupo pentiloxi (isómeros), un grupo hexiloxi (isómeros), un grupo heptiloxi (isómeros), un grupo octiloxi (isómeros), un grupo noniloxi (isómeros), un grupo deciloxi (isómeros), un grupo dodeciloxi (isómeros), un grupo octadeciloxi (isómeros) o similares; grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (isómeros), un

grupo etilfenilo (isómeros), un grupo propilfenilo (isómeros), un grupo butilfenilo (isómeros), un grupo pentilfenilo (isómeros), un grupo hexilfenilo (isómeros), un grupo heptilfenilo (isómeros), un grupo octilfenilo (isómeros), un grupo nonilfenilo (isómeros), un grupo decilfenilo (isómeros), un grupo bifenilo (isómeros), un grupo dimetilfenilo (isómeros), un grupo dietilfenilo (isómeros), un grupo dipropilfenilo (isómeros), un grupo dibutilfenilo (isómeros), un grupo dipentilfenilo (isómeros), un grupo dihexilfenilo (isómeros), un grupo diheptilfenilo (isómeros), un grupo terfenilo (isómeros), un grupo trimetilfenilo (isómeros), un grupo trietilfenilo (isómeros), un grupo tripropilfenilo (isómeros), un grupo tributilfenilo (isómeros) o similares; grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi (isómeros), un grupo etilfenoxi (isómeros), un grupo propilfenoxi (isómeros), un grupo butilfenoxi (isómeros), un grupo pentilfenoxi (isómeros), un grupo hexilfenoxi (isómeros), un grupo heptilfenoxi (isómeros), un grupo octilfenoxi (isómeros), un grupo nonilfenoxi (isómeros), un grupo decilfenoxi (isómeros), un grupo fenilfenoxi (isómeros), un grupo dimetilfenoxi (isómeros), un grupo dietilfenoxi (isómeros), un grupo dipropilfenoxi (isómeros), un grupo dibutilfenoxi (isómeros), un grupo dipentilfenoxi (isómeros), un grupo dihexilfenoxi (isómeros), un grupo diheptilfenoxi (isómeros), un grupo difenilfenoxi (isómeros), un grupo trimetilfenoxi (isómeros), un grupo trietilfenoxi (isómeros), un grupo tripropilfenoxi (isómeros), un grupo tributilfenoxi (isómeros) o similares; grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo (isómeros), un grupo fenilpropilo (isómeros), un grupo fenilbutilo (isómeros), un grupo fenilpentilo (isómeros), un grupo fenilhexilo (isómeros), un grupo fenilheptilo (isómeros), un grupo feniloctilo (isómeros), un grupo fenilnonilo (isómeros) o similares; y grupos aralquiloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (isómeros), un grupo fenilpropiloxi (isómeros), un grupo fenilbutiloxi (isómeros), un grupo fenilpentiloxi (isómeros), un grupo fenilhexiloxi (isómeros), un grupo fenilheptiloxi (isómeros), un grupo feniloctiloxi (isómeros) y un grupo fenilnoniloxi

(isómeros).

Además, los compuestos hidroxí aromáticos pueden utilizarse preferentemente ya sea un compuesto hidroxí aromático que tiene un sustituyente en una posición orto respecto a un grupo hidroxilo o un compuesto hidroxí aromático que tiene sustituyentes en dos posiciones orto respecto a un grupo hidroxilo, tal como en los compuestos representados mediante la siguiente fórmula (6):



(6)

(en la que el anillo A y R¹ son iguales a como se han definido anteriormente,

R² representa un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi átomos seleccionados entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y R² puede unirse a A para formar una estructura de anillo).

Los ejemplos de R² en la fórmula mencionada anteriormente (6) incluyen un átomo de hidrógeno; grupos alquilo alifático en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros), un grupo hexilo (isómeros), un grupo heptilo (isómeros), un grupo octilo (isómeros), un grupo nonilo (isómeros), un grupo decilo (isómeros), un grupo dodecilo (isómeros), un grupo octadecilo (isómeros) o similares; grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (isómeros), un grupo butiloxi (isómeros), un grupo pentiloxi (isómeros), un grupo

hexiloxi (isómeros), un grupo heptiloxi (isómeros), un grupo octiloxi (isómeros), un grupo noniloxi (isómeros), un grupo deciloxi (isómeros), un grupo dodeciloxi (isómeros), un grupo octadeciloxi (isómeros) o similares; grupos arilo en los que el

5 número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (isómeros), un grupo etilfenilo (isómeros), un grupo propilfenilo (isómeros), un grupo butilfenilo (isómeros), un grupo pentilfenilo (isómeros), un grupo hexilfenilo (isómeros), un grupo heptilfenilo (isómeros), un

10 grupo octilfenilo (isómeros), un grupo nonilfenilo (isómeros), un grupo decilfenilo (isómeros), un grupo bifenilo (isómeros), un grupo dimetilfenilo (isómeros), un grupo dietilfenilo (isómeros), un grupo dipropilfenilo (isómeros), un grupo dibutilfenilo (isómeros), un grupo dipentilfenilo (isómeros), un grupo

15 dihexilfenilo (isómeros), un grupo diheptilfenilo (isómeros), un grupo terfenilo (isómeros), un grupo trimetilfenilo (isómeros), un grupo trietilfenilo (isómeros), un grupo tripropilfenilo (isómeros), un grupo tributilfenilo (isómeros) o similares; grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen

20 el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi (isómeros), un grupo etilfenoxi (isómeros), un grupo propilfenoxi (isómeros), un grupo butilfenoxi (isómeros), un grupo pentilfenoxi (isómeros), un grupo hexilfenoxi (isómeros), un grupo heptilfenoxi (isómeros), un grupo octilfenoxi (isómeros), un grupo

25 nonilfenoxi (isómeros), un grupo decilfenoxi (isómeros), un grupo fenilfenoxi (isómeros), un grupo dimetilfenoxi (isómeros), un grupo dietilfenoxi (isómeros), un grupo dipropilfenoxi (isómeros), un grupo dibutilfenoxi (isómeros), un grupo dipentilfenoxi (isómeros), un grupo dihexilfenoxi (isómeros), un grupo diheptilfenoxi (isómeros), un grupo difenilfenoxi (isómeros), un grupo

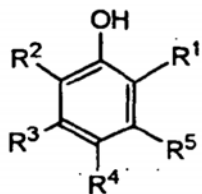
30 trimetilfenoxi (isómeros), un grupo trietilfenoxi (isómeros), un grupo tripropilfenoxi (isómeros), un grupo tributilfenoxi (isómeros) o similares; grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como

35 un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo (isómeros), un grupo fenilpropilo (isómeros), un grupo fenilbutilo (isómeros), un grupo fenilpentilo (isómeros), un grupo fenilhexilo (isómeros), un grupo fenilheptilo (isómeros), un grupo feniloctilo (isómeros), un grupo fenilnonilo (isómeros) o similares; y grupos aralquiloxi en los que

el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (isómeros), un grupo fenilpropiloxi (isómeros), un grupo fenilbutiloxi (isómeros), un grupo fenilpentiloxi (isómeros), un grupo fenilhexiloxi (isómeros), un grupo fenilheptiloxi (isómeros), un grupo feniloctiloxi (isómeros), un grupo fenilnoniloxi (isómeros) o similares.

En el caso en que los compuestos hidroxí aromáticos utilizados en el proceso de producción de isocianato de la presente realización sean compuestos hidroxí aromáticos que tienen sustituyentes en dos posiciones orto respecto a un grupo hidroxilo, se utilizan preferentemente compuestos hidroxí aromáticos en los que el número total de átomos de carbono que constituyen R^1 y R^2 sea de 2 a 20 entre los compuestos representados mediante la fórmula mencionada anteriormente (6). No existen limitaciones particulares a las combinaciones de R^1 y R^2 siempre que el número total de átomos de carbono que constituyen R^1 y R^2 sea de 2 a 20.

Los ejemplos de dichos compuestos hidroxí aromáticos incluyen compuestos representados mediante la siguiente fórmula (7):

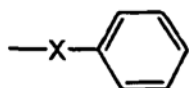


(7)

(en la que R^1 y R^2 son iguales a como se han definido anteriormente, y cada uno de R^3 , R^4 y R^5 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno).

En particular, se utilizan preferentemente compuestos

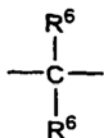
hidroxi aromáticos en los que cada uno de R^1 y R^4 en la fórmula mencionada anteriormente (7) representa independientemente un grupo representado mediante la siguiente fórmula (8) y R^2 , R^3 y R^5 representan átomos de hidrógeno, o compuestos hidroxi aromáticos en los que R^1 en la fórmula mencionada anteriormente (7) es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y cada uno de R^2 y R^4 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono:



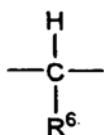
(8)

10

(en la que X representa una estructura ramificada seleccionada entre las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (9) y (10):



(9)



(10)

15 (en las que R^6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono).

Los ejemplos de dichos compuestos hidroxi aromáticos incluyen 2-etilfenol, 2-propilfenol (isómeros), 2-butilfenol (isómeros), 2-pentilfenol (isómeros), 2-hexilfenol (isómeros), 2-heptilfenol (isómeros), 2,6-dimetilfenol, 2,4-dietilfenol, 2,6-dietilfenol, 2,4-dipropilfenol (isómeros), 2,6-dipropilfenol (isómeros), 2,4-dibutilfenol (isómeros), 2,4-dipentilfenol (isómeros), 2,4-dihexilfenol (isómeros), 2,4-diheptilfenol (isómeros), 2-metil-6-etilfenol, 2-metil-6-propilfenol (isómeros), 2-metil-6-butilfenol (isómeros), 2-metil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-6-propilfenol (isómeros), 2-etil-6-butilfenol (isómeros), 2-etil-6-pentilfenol (isómeros), 2-propil-6-butilfenol (isómeros), 2-

etil-4-metilfenol (isómeros), 2-etil-4-propilfenol (isómeros), 2-
 etil-4-butilfenol (isómeros), 2-etil-4-pentilfenol (isómeros), 2-
 etil-4-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4-heptilfenol (isómeros), 2-
 5 etil-4-octilfenol (isómeros), 2-etil-4-fenilfenol (isómeros), 2-
 etil-4-cumilfenol (isómeros), 2-propil-4-metilfenol (isómeros), 2-
 propil-4-etilfenol (isómeros), 2-propil-4-butilfenol (isómeros), 2-
 propil-4-pentilfenol (isómeros), 2-propil-4-hexilfenol (isómeros),
 2-propil-4-heptilfenol (isómeros), 2-propil-4-octilfenol
 (isómeros), 2-propil-4-fenilfenol (isómeros), 2-propil-4-cumilfenol
 10 (isómeros), 2-butil-4-metilfenol (isómeros), 2-butil-4-etilfenol
 (isómeros), 2-butil-4-propilfenol (isómeros), 2-butil-4-pentilfenol
 (isómeros), 2-butil-4-hexilfenol (isómeros), 2-butil-4-heptilfenol
 (isómeros), 2-butil-4-octilfenol (isómeros), 2-butil-4-fenilfenol
 (isómeros), 2-butil-4-cumilfenol (isómeros), 2-pentil-4-metilfenol
 15 (isómeros), 2-pentil-4-etilfenol (isómeros), 2-pentil-4-propilfenol
 (isómeros), 2-pentil-4-butilfenol (isómeros), 2-pentil-4-hexilfenol
 (isómeros), 2-pentil-4-heptilfenol (isómeros), 2-pentil-4-
 octilfenol (isómeros), 2-pentil-4-fenilfenol (isómeros), 2-pentil-
 4-cumilfenol (isómeros), 2-hexil-4-metilfenol (isómeros), 2-hexil-
 20 4-etilfenol (isómeros), 2-hexil-4-propilfenol (isómeros), 2-hexil-
 4-butilfenol (isómeros), 2-hexil-4-pentilfenol (isómeros), 2-hexil-
 4-heptilfenol (isómeros), 2-hexil-4-octilfenol (isómeros), 2-hexil-
 4-fenilfenol (isómeros), 2-hexil-4-cumilfenol (isómeros), 2-heptil-
 4-metilfenol (isómeros), 2-heptil-4-etilfenol (isómeros), 2-heptil-
 25 4-propilfenol (isómeros), 2-heptil-4-butilfenol (isómeros), 2-
 heptil-4-pentilfenol (isómeros), 2-heptil-4-hexilfenol (isómeros),
 2-heptil-4-octilfenol (isómeros), 2-heptil-4-fenilfenol (isómeros),
 2-heptil-4-cumilfenol (isómeros), 2,4,6-trimetilfenol, 2,6-dimetil-
 4-etilfenol, 2,6-dimetil-4-propilfenol (isómeros), 2,6-dimetil-4-
 30 butilfenol (isómeros), 2,6-dimetil-4-pentilfenol (isómeros), 2,6-
 dimetil-4-hexilfenol (isómeros), 2,6-dimetil-4-fenilfenol
 (isómeros), 2,6-dimetil-4-cumilfenol (isómeros), 2,4,6-
 trietilfenol, 2,6-dietil-4-metilfenol, 2,6-dietil-4-propilfenol
 (isómeros), 2,6-dietil-4-butilfenol (isómeros), 2,6-dietil-4-
 35 pentilfenol (isómeros), 2,6-dietil-4-hexilfenol (isómeros), 2,6-
 dietil-4-fenilfenol (isómeros), 2,6-dietil-4-cumilfenol (isómeros),
 2,4,6,-tripropilfenol (isómeros), 2,6-dipropil-4-etilfenol
 (isómeros), 2,6-dipropil-4-metilfenol (isómeros), 2,6-dipropil-4-
 butilfenol (isómeros), 2,6-dipropil-4-pentilfenol (isómeros), 2,6-

dipropil-4-hexilfenol (isómeros), 2,6-dipropil-4-fenilfenol
 (isómeros), 2,6-dipropil-4-cumilfenol (isómeros), 2,4-dimetil-6-
 etilfenol, 2-metil-4,6-dietilfenol, 2-metil-4-propil-6-etilfenol
 (isómeros), 2-metil-4-butyl-6-etilfenol (isómeros), 2-metil-4-
 5 pentil-6-etilfenol (isómeros), 2-metil-4-hexil-6-etilfenol
 (isómeros), 2-metil-4-fenil-6-etilfenol (isómeros), 2-metil-4-
 cumil-6-etilfenol (isómeros), 2,4-dimetil-6-propilfenol (isómeros),
 2-metil-4,6-dipropilfenol (isómeros), 2-metil-4-etil-6-propilfenol
 (isómeros), 2-metil-4-butyl-6-propilfenol (isómeros), 2-metil-4-
 10 pentil-6-propilfenol (isómeros), 2-metil-4-hexil-6-propilfenol
 (isómeros), 2-metil-4-fenil-6-propilfenol (isómeros), 2-metil-4-
 cumil-6-propilfenol (isómeros), 2,4-dimetil-6-butylfenol
 (isómeros), 2-metil-4,6-dibutylfenol (isómeros), 2-metil-4-propil-
 6-butylfenol (isómeros), 2-metil-4-etil-6-butylfenol (isómeros), 2-
 15 metil-4-pentil-6-butylfenol (isómeros), 2-metil-4-hexil-6-
 butylfenol (isómeros), 2-metil-4-fenil-6-butylfenol (isómeros), 2-
 metil-4-cumil-6-butylfenol (isómeros), 2,4-dimetil-6-pentilfenol,
 2-metil-4,6-dipentilfenol, 2-metil-4-propil-6-pentilfenol
 (isómeros), 2-metil-4-butyl-6-pentilfenol (isómeros), 2-metil-4-
 20 etil-6-pentilfenol (isómeros), 2-metil-4-hexil-6-pentilfenol
 (isómeros), 2-metil-4-fenil-6-pentilfenol (isómeros), 2-metil-4-
 cumil-6-pentilfenol (isómeros), 2,4-dimetil-6-hexilfenol, 2-metil-
 4,6-dihexilfenol, 2-metil-4-propil-6-hexilfenol (isómeros), 2-
 metil-4-butyl-6-hexilfenol (isómeros), 2-metil-4-pentil-6-
 25 hexilfenol (isómeros), 2-metil-4-etil-6-hexilfenol (isómeros), 2-
 metil-4-fenil-6-hexilfenol (isómeros), 2-metil-4-cumil-6-hexilfenol
 (isómeros), 2-etil-4-metil-6-propilfenol (isómeros), 2,4-dietil-6-
 propilfenol (isómeros), 2-etil-4,6-dipropilfenol (isómeros), 2-
 etil-4-butyl-6-propilfenol (isómeros), 2-etil-4-pentil-6-
 30 propilfenol (isómeros), 2-etil-4-hexil-6-propilfenol (isómeros), 2-
 etil-4-heptil-6-propilfenol (isómeros), 2-etil-4-octil-6-
 propilfenol (isómeros), 2-etil-4-fenil-6-propilfenol (isómeros), 2-
 etil-4-cumil-6-propilfenol (isómeros), 2-etil-4-metil-6-butylfenol
 (isómeros), 2,4-dietil-6-butylfenol (isómeros), 2-etil-4,6-
 35 dibutylfenol (isómeros), 2-etil-4-propil-6-butylfenol (isómeros),
 2-etil-4-pentil-6-butylfenol (isómeros), 2-etil-4-hexil-6-
 butylfenol (isómeros), 2-etil-4-heptil-6-butylfenol (isómeros), 2-
 etil-4-octil-6-butylfenol (isómeros), 2-etil-4-fenil-6-butylfenol
 (isómeros), 2-etil-4-cumil-6-butylfenol (isómeros), 2-etil-4-metil-

6-pentilfenol (isómeros), 2,4-dietil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4,6-dipentilfenol (isómeros), 2-etil-4-butil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4-propil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4-hexil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4-heptil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4-octil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4-fenil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4-cumil-6-pentilfenol (isómeros), 2-etil-4-metil-6-hexilfenol (isómeros), 2,4-dietil-6-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4,6-dihexilfenol (isómeros), 2-etil-4-propil-6-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4-pentil-6-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4-butil-6-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4-heptil-6-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4-octil-6-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4-fenil-6-hexilfenol (isómeros), 2-etil-4-cumil-6-hexilfenol (isómeros), 2-propil-4-metil-6-butilfenol (isómeros), 2,4-dipropil-6-butilfenol (isómeros), 2-propil-4,6-dibutilfenol (isómeros), 2-propil-4-etil-6-butilfenol (isómeros), 2-propil-4-pentil-6-butilfenol (isómeros), 2-propil-4-hexil-6-butilfenol (isómeros), 2-propil-4-heptil-6-butilfenol (isómeros), 2-propil-4-octil-6-butilfenol (isómeros), 2-propil-4-fenil-6-butilfenol (isómeros) y 2-propil-4-cumil-6-butilfenol (isómeros) o similares.

Los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que al utilizar los compuestos hidroxí aromáticos específicos como se han descrito anteriormente, ésteres de ácido carbámico aromático, que convencionalmente se consideraba que eran inestables, son capaces de inhibir reacciones secundarias como las descritas anteriormente en una reacción de transesterificación y/o reacción de descomposición térmica que se describirá más adelante. Aunque el mecanismo mediante el cual el compuesto hidroxí aromático inhibe las reacciones secundarias no está claro, los inventores de la presente invención supusieron que en el caso en que, por ejemplo, R' es un grupo derivado del compuesto hidroxí aromático en la reacción mediante la cual se forma un enlace urea representado mediante la fórmula mencionada anteriormente (2), el sustituyente en la posición orto con respecto al grupo hidroxilo protege estéricamente al enlace uretano, obstaculizando de este modo la reacción entre un éster de ácido carbámico diferente y el enlace uretano.

Los compuestos hidroxí aromáticos son preferentemente compuestos hidroxí aromáticos que tienen un punto de ebullición estándar más alto que el punto de ebullición estándar de un

compuesto hidroxilo correspondiente a un grupo alcoxi alifático, grupo ariloxi o grupo aralquilolxi que compone el grupo éster del éster de ácido carbámico descrito a continuación. La expresión "punto de ebullición estándar", tal como se denomina en la presente invención, indica el punto de ebullición a 1 atmósfera.

<Ésteres de ácido carbámico>

No existen limitaciones particulares respecto al éster de ácido carbámico utilizado en el proceso de producción de isocianato de la presente realización, y preferentemente se utiliza un éster de ácido carbámico alifático. Los ejemplos de ésteres de ácido carbámico alifático incluyen compuestos representados mediante la siguiente fórmula (11):



(en la que R^7 representa un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono y un átomo de oxígeno, y teniendo un número de átomos igual a n ,

R^8 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono que contiene un átomo seleccionado entre un átomo de carbono y un átomo de oxígeno, y n representa un número entero de 1 a 10).

En la fórmula (11) anterior, n es preferentemente un número seleccionado entre números enteros de 2 o más, y más preferentemente un éster de ácido policarbámico alifático en el que n es 2.

Los ejemplos de R^7 en la fórmula (11) incluyen grupos hidrocarburo lineales tales como metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno o similares; grupos hidrocarburo acíclicos no sustituidos tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, bis(ciclohexil)alcano o similares; ciclohexanos alquil-sustituidos tales como metilciclopentano, etilciclopentano, metilciclohexano

(isómeros), etilciclohexano (isómeros), propilciclohexano (isómeros), butilciclohexano (isómeros), pentilciclohexano (isómeros), hexilciclohexano (isómeros) o similares; ciclohexanos dialquil-sustituidos tales como dimetilciclohexano (isómeros), dietilciclohexano (isómeros), dibutilciclohexano (isómeros) o similares; ciclohexanos trialquil-sustituidos tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (isómeros), 1,5,5-tributilciclohexano (isómeros) o similares; bencenos monoalquil-sustituidos tales como tolueno, etilbenceno, propilbenceno o similares; bencenos dialquil-sustituidos tales como xileno, dietilbenceno, dipropilbenceno o similares; e hidrocarburos aromáticos tales como difenilalcano, benceno o similares. En particular, se utilizan preferentemente hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xileno, metilciclohexano, isoforona y diciticlohexilmetano.

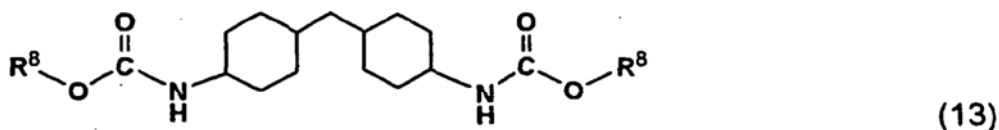
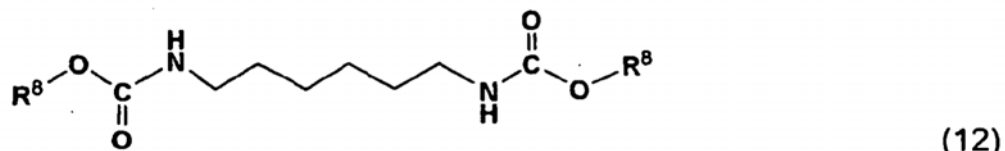
Los ejemplos de R^8 incluyen grupos alquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo se selecciona entre un número entero de 1 a 8, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros), un grupo hexilo (isómeros), un grupo heptilo (isómeros), un grupo octilo (isómeros) o similares; y grupos cicloalquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo se selecciona entre un número entero de 5 a 14, tal como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo diciticlohexilo (isómeros), un grupo diciticlohexilo (isómeros), un grupo ciclohexil-ciclopentilo o similares.

Los ejemplos de policarbamatos de alquilo representados mediante la fórmula mencionada anteriormente (11) incluyen carbamatos de alquilo tales como éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster dietílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster dipentílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster dihexílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster dioctílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), carbamato de dimetil-4,4'-metilen-diciticlohexilo, carbamato de dietil-4,4'-metilen-diciticlohexilo, carbamato de dipropil-4,4'-metilen-

diciclohexilo (isómeros), carbamato de dibutil-4,4'-metilendiciclohexilo (isómeros), carbamato de dipentil-4,4'-metilendiciclohexilo (isómeros), carbamato de dihexil-4,4'-metilendiciclohexilo (isómeros), carbamato de diheptil-4,4'-metilendiciclohexilo (isómeros), carbamato de dioctil-4,4'-metilendiciclohexilo (isómeros), éster metílico del ácido 3-(metoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster etílico del ácido 3-(etoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster propílico del ácido 3-(propiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster pentílico del ácido 3-(pentiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster hexílico del ácido 3-(hexiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster heptílico del ácido 3-(heptiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster octílico del ácido 3-(octiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster dimetílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster dietílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster dipropílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster dibutílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster dipentílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster dihexílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster diheptílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster dioctílico del ácido toluen-dicarbámico (isómeros), éster dimetílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dietílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dipropílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dibutílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dipentílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dihexílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster diheptílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dioctílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico o similares.

Entre estos, se utilizan preferentemente carbamatos de alquilo en los que R⁷ en la fórmula (11) anterior es un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo alquilo que

tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, mientras que se utilizan de forma particularmente preferente carbamatos de alquilo representados por cualquiera de las siguientes fórmulas (12) a (14):



5

(en las que R^8 es igual a como se ha definido anteriormente).

Los ejemplos de polycarbamatos de alquilo representados mediante la fórmula (12) incluyen éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster dietílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster dipentílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster dihexílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros) y éster dioctílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros).

Además, los ejemplos de polycarbamatos de alquilo representados mediante la fórmula (13) incluyen carbamato de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de dietil-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de dipropil-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de dipentil-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de dihexil-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de diheptil-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros) y carbamato de dioctil-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros). Además, los ejemplos de polycarbamatos de alquilo

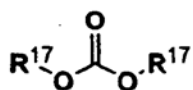
20

representados mediante la fórmula (14) incluyen policarbamatos de alquilo tales como éster metílico del ácido 3-(metoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster etílico del ácido 3-(etoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, 5 éster propílico del ácido 3-(propiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster pentílico del ácido 3-(pentiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster hexílico 10 del ácido 3-(hexiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster heptílico del ácido 3-(heptiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster octílico del ácido 3-(octiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros) o similares.

15 Puede utilizarse un método conocido para producir los ésteres de ácido carbámico. Por ejemplo, pueden producirse ésteres carbámicos haciendo reaccionar a compuestos de amina con monóxido de carbono, oxígeno y alcoholes alifáticos o compuestos hidroxil aromáticos, o haciendo reaccionar a compuestos de amina con urea y 20 alcoholes alifáticos o compuestos hidroxil aromáticos. En la presente realización, los ésteres de ácido carbámico se producen preferentemente haciendo reaccionar a ésteres de ácido carbónico y compuestos de amina.

A continuación se da a conocer una explicación de la 25 producción de carbamatos de alquilo haciendo reaccionar a carbonatos de dialquilo y compuestos de amina.

Los carbonatos de dialquilo representados mediante la siguiente fórmula (21) pueden utilizarse como carbonatos de dialquilo:



(21)

30 (en la que R¹⁷ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono).

Los ejemplos de R¹⁷ incluyen grupos alquilo en forma de grupos hidrocarburo alifáticos en los que el número de átomos de 35 carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre un número entero de 1 a 8, tales como un grupo metilo, un grupo etilo,

un grupo propilo (isómeros), un grupo butilo (isómeros), un grupo pentilo (isómeros), un grupo hexilo (isómeros), un grupo heptilo (isómeros), un grupo octilo (isómeros) o similares. Los ejemplos de dichos carbonatos de dialquilo incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo (isómeros), carbonato de dibutilo (isómeros), carbonato de dipentilo (isómeros), carbonato de dihexilo (isómeros), carbonato de diheptilo (isómeros) y carbonato de dioctilo (isómeros). Entre estos, se utiliza de forma particularmente preferente un carbonato de dialquilo en el que el número de átomos de carbono que constituyen los grupos alquilo es un número seleccionado entre un número entero de 4 a 6.

Los compuestos de amina representados mediante la siguiente fórmula (22) se utilizan preferentemente como compuestos de amina:



(en la que R^7 representa un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono y un átomo de oxígeno, y teniendo una valencia de n , y n representa un número entero de 1 a 10).

En la fórmula (22) anterior, se utiliza un compuesto de poliamina en el que n es preferentemente de 1 a 3 y, más preferentemente, n es 2.

Los ejemplos de dichos compuestos de poliamina incluyen diaminas alifáticas tales como hexametildiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (isómeros), ciclohexandiamina (isómeros), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isómeros) o similares; y diaminas aromáticas tales como fenilendiamina (isómeros), toluendiamina (isómeros), 4,4'-metilendianilina (isómeros) o similares. Entre éstas, se utilizan preferentemente diaminas alifáticas tales como hexametildiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (isómeros), ciclohexandiamina (isómeros), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isómeros) o similares, mientras que se utilizan más preferentemente, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 3-aminometil-3,5,5-

trimetilciclohexilamina.

Las condiciones de reacción varían según los compuestos que reaccionan y, aunque el carbonato de dialquilo está preferentemente en exceso en base a los grupos amino del compuesto de amina para acelerar la velocidad de reacción y completar la reacción rápidamente a una proporción estequiométrica del carbonato de dialquilo con respecto a grupos amino del compuesto de amina en un intervalo de 2 a 1000 veces, el intervalo varía preferentemente entre 2 y 100 veces y más preferentemente entre 2,5 y 30 veces considerando el recipiente de reacción. La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de temperatura normal (20°C) a 300°C, y aunque son preferentes temperaturas más altas para acelerar la velocidad de reacción, dado que, a la inversa, pueden producirse reacciones no deseables a temperaturas altas, la temperatura de reacción está preferentemente en el intervalo de 50 a 150°C. Un aparato refrigerador o aparato calentador conocido puede instalarse en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque variable según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser una presión reducida, presión normal o presión aumentada, y la reacción se realiza generalmente a una presión en el intervalo entre 20 y 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares respecto al tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un método continuo), y es generalmente de 0,001 a 50 horas, preferentemente de 0,01 a 10 horas y más preferentemente de 0,1 a 5 horas. Además, la reacción también puede completarse confirmando que una cantidad deseada de carbamato de alquilo se ha formado mediante, por ejemplo, cromatografía de líquidos después de muestrear el líquido de reacción. En la presente realización, puede utilizarse un catalizador según sea necesario, y los ejemplos de catalizadores que pueden utilizarse incluyen compuestos de metales orgánicos y compuestos de metales inorgánicos de estaño, plomo, cobre o titanio, y catalizadores básicos tales como alquilatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos en forma de metilatos, etilatos y butiratos (isómeros) de litio, sodio, potasio, calcio o bario. Aunque la utilización de un disolvente de reacción no se requiere necesariamente en la presente realización, un disolvente inerte adecuado se utiliza preferentemente como disolvente de reacción con

el fin de facilitar el procedimiento de la reacción, cuyos ejemplos incluyen alcanos tales como hexano (isómeros), heptano (isómeros), octano (isómeros), nonano (isómeros), decano (isómeros) o similares; hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos alquil-sustituídos tales como benceno, tolueno, xileno (isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (isómeros), dibutilbenceno (isómeros), naftaleno o similares; compuestos aromáticos sustituidos por un halógeno o un grupo nitro tales como clorobenceno, diclorobenceno (isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno, nitronaftaleno o similares; compuestos de hidrocarburos policíclicos tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno, dibenciltolueno o similares; hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano, etilciclohexano o similares; cetonas tales como metiletilcetona, acetofenona o similares; ésteres tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de bencilbutilo o similares; éteres y tioéteres tales como éter difenílico, sulfuro de difenilo o similares; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, difenilsulfóxido o similares. Estos disolventes pueden utilizarse solos o pueden utilizarse dos o más tipos en forma de una mezcla. Además, el carbonato de dialquilo utilizado en exceso en base a los grupos amino del compuesto de amina también se utiliza preferentemente como disolvente en la reacción.

Un reactor de tanque, reactor de columna o columna de destilación conocida puede utilizarse como recipiente de reacción, y aunque pueden utilizarse materiales conocidos para el recipiente de reacción y las tuberías provistas, estos no tienen ningún efecto perjudicial sobre las sustancias o reactivos de partida, SUS304, SUS316 o SUS316L y similares pueden utilizarse preferentemente, dado que son económicos.

<Reacción de transesterificación>

En el proceso de producción de isocianato de la presente realización, ésteres de ácido carbámico y compuestos hidroxí aromáticos se hacen reaccionar en primer lugar para obtener carbamatos de arilo que tienen un grupo derivado de los compuestos hidroxí aromáticos. Esta reacción implica un intercambio entre un grupo alcoxi alifático o grupo aralquiloxi que constituye el grupo

éster del éster de ácido carbámico y un grupo arilo derivado de los compuestos hidroxilo aromáticos que da como resultado la formación del carbamato de arilo correspondiente y un compuesto hidroxilo derivado del éster de ácido carbámico (y se denomina como una reacción de transesterificación en la presente descripción).

Aunque variables según los compuestos que se hicieron reaccionar, las condiciones de reacción de esta reacción de transesterificación son tales que el compuesto hidroxilo aromático se utiliza en el intervalo de 2 a 1000 veces el grupo éster del éster de ácido carbámico cuando se expresa como la proporción estequiométrica. Como resultado de la realización de estudios exhaustivos, los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que al utilizar los compuestos hidroxilo aromáticos que tienen un sustituyente, como mínimo, en una posición orto con respecto al grupo hidroxilo en esta reacción de transesterificación, tal como se ha descrito anteriormente, las reacciones secundarias, tal como se han descrito anteriormente atribuibles al éster de ácido carbámico y/o producto en forma del carbamato de arilo pueden inhibirse en la reacción de transesterificación. En la reacción de transesterificación, aunque el compuesto hidroxilo aromático se utiliza preferentemente en exceso en base al grupo éster del éster de ácido carbámico para inhibir reacciones secundarias atribuibles al éster de ácido carbámico y/o producto en forma del carbamato de arilo, así como para permitir que la reacción se complete rápidamente, el compuesto hidroxilo aromático se utiliza preferentemente en el intervalo de 2 a 100 veces y preferentemente en el intervalo de 5 a 50 veces considerando el tamaño del recipiente de reacción. La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de 100 a 300°C, y aunque son preferentes temperaturas más altas para aumentar la velocidad de reacción, dado que, a la inversa, puede haber una mayor susceptibilidad a la aparición de reacciones secundarias a temperaturas altas, la temperatura de reacción está preferentemente en el intervalo de 150 a 250°C. Un aparato refrigerador o aparato calentador conocido puede instalarse en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque variable según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser presión reducida, presión normal o presión aumentada, y la reacción se realiza

generalmente a una presión en el intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares respecto al tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un método continuo) y es generalmente de 0,001 a 100 horas, preferentemente de 0,01 a 50
5 horas y más preferentemente de 0,1 a 30 horas. Además, la reacción también puede completarse confirmando que una cantidad deseada de carbamato de arilo se ha formado mediante, por ejemplo, cromatografía de líquidos después de muestrear el líquido de reacción. En la presente realización, el catalizador se utiliza del
10 0,01 al 30% en peso y preferentemente del 0,5 al 20% en peso en base al peso del éster de ácido carbámico. Por ejemplo, catalizadores de metal orgánico tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato ferroso u octoato estanoso, o aminas tales como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, trietilendiamina o trietilamina
15 son adecuados para su utilización, mientras que catalizadores de metal orgánico tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato ferroso u octoato estanoso son particularmente preferentes. Estos compuestos pueden utilizarse solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla. Aunque la utilización de un disolvente de
20 reacción no se requiere necesariamente en la presente realización, un disolvente inerte adecuado se utiliza preferentemente como un disolvente de reacción con el fin de facilitar el procedimiento de reacción, ejemplos de los cuales incluyen alcanos tales como hexano (isómeros), heptano (isómeros), octano (isómeros), nonano
25 (isómeros), decano (isómeros) o similares; hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos alquil-sustituidos tales como benceno, tolueno, xileno (isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (isómeros), dibutilbenceno (isómeros), naftaleno o similares; compuestos aromáticos sustituidos por un halógeno o un grupo nitro
30 tales como clorobenceno, diclorobenceno (isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno, nitronaftaleno o similares; compuestos de hidrocarburo policíclicos tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno, dibenciltolueno (isómeros) o
35 similares; hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano, etilciclohexano o similares; cetonas tales como metiletilcetona, acetofenona o similares; ésteres tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de bencilbutilo o similares; éteres y tioéteres tales como

éter difenílico, sulfuro de difenilo o similares; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, difenilsulfóxido o similares; y aceite de silicona. Estos disolventes pueden utilizarse solos o dos o más tipos pueden utilizarse como una mezcla.

5 Tal como se ha descrito anteriormente, aunque la reacción de transesterificación en la presente realización implica el intercambio entre el grupo alcoxi alifático que constituye el grupo éster del éster de ácido carbámico y el grupo arilo derivado del compuesto hidroxilo aromático que da como resultado la
10 formación de los carbamatos de arilo correspondientes y los alcoholes, la reacción de transesterificación es una reacción en equilibrio. De este modo, para producir eficazmente los carbamatos de arilo mediante esta reacción de transesterificación, es preferente retirar los productos del sistema de reacción. Dado que
15 los compuestos que tienen el punto de ebullición estándar más bajo en el sistema de reacción son los alcoholes formados mediante la reacción de transesterificación, los alcoholes se retiran preferentemente del sistema de reacción mediante un método tal como separación por destilación.

20 Además, la reacción de transesterificación se realiza preferentemente con un método continuo para permitir que la reacción de transesterificación discorra eficazmente. Concretamente, se utiliza preferentemente un método en el que los ésteres de ácido carbámico y los compuestos hidroxilo aromáticos se
25 suministran de forma continua al recipiente de reacción para realizar la reacción de transesterificación, los alcoholes formados se retiran del recipiente de reacción en forma de los componentes gaseosos, y los líquidos de reacción que contienen los carbamatos de arilo formados y los compuestos hidroxilo aromáticos se retiran de
30 forma continua de la parte inferior del recipiente de reacción. En el caso de realizar la reacción de transesterificación según este método, además de promover la reacción de transesterificación, también existe el sorprendente efecto de ser capaces de mejorar el rendimiento final de isocianatos inhibiendo reacciones secundarias
35 como se han descrito anteriormente.

Aunque pueden utilizarse materiales conocidos para el recipiente de reacción y las tuberías utilizadas para realizar la reacción de transesterificación, siempre que no tengan ningún efecto perjudicial sobre las sustancias o reactivos de partida,

SUS304, SUS316 o SUS316L y similares pueden utilizarse preferentemente, dado que son económicos. No existen limitaciones particulares respecto al tipo de recipiente de reacción, y puede utilizarse un reactor de tanque o reactor de columna conocido.

5 Preferentemente se utiliza un recipiente de reacción que está provisto de tuberías para extraer una mezcla de reacción de bajo punto de ebullición que contiene alcohol formado en la reacción de transesterificación del recipiente de reacción en forma de los componentes gaseosos, y para retirar líquidos mezclados que

10 contienen los carbamatos de arilo y compuestos hidroxí aromáticos producidos de la parte inferior del recipiente de reacción en forma de un líquido. Se utilizan diversos métodos conocidos para dicho recipiente de reacción, ejemplos de los cuales incluyen tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de

15 agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna rellena, un evaporador de película fina, un reactor provisto de un soporte en su interior, un reactor

20 de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de gotas descendentes, un reactor de flujo por goteo, una columna de burbujas, y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los métodos que utilizan el evaporador de película fina o el reactor en columna son preferentes desde el punto de vista de

25 desplazar eficazmente el equilibrio al lado de los productos, mientras que una estructura que tiene una gran área de contacto gas-líquido es preferente para ser capaz de transferir rápidamente el alcohol formado a la fase gaseosa.

La columna de destilación de múltiples etapas se

30 refiere a una columna de destilación que tiene múltiples etapas en las que el número de placas de destilación teóricas es de 2 o más, y cualquier columna de destilación de múltiples etapas puede utilizarse siempre que permita la destilación continua. Puede utilizarse cualquier columna de destilación de múltiples etapas

35 como columna de destilación de múltiples etapas, siempre que se utilice de forma ordinaria como una columna de destilación de múltiples etapas, ejemplos de las cuales incluyen tipos de columna de platos que utilizan un plato de borboteo, un plato de placa porosa, un plato de válvula, un plato a contracorriente o

similares, y tipos de columna rellena, rellenos de diversos tipos de materiales de relleno tales como un anillo de Raschig, un anillo de Lessing, un anillo de pieza polar, una silla de montar de Berl, una silla de montar Interlock, un relleno Dixon, un relleno
5 McMahan, Helipack, un relleno Sulzer, Mellapak o similares. Puede utilizarse cualquier columna rellena, siempre que la columna esté rellena de materiales de relleno conocidos como se han descrito anteriormente. Además, también se utiliza preferentemente un tipo de columna de platos-rellena de combinación, que combina una parte
10 de platos con la parte rellena con los materiales de relleno. El recipiente de reacción está provisto preferentemente de una tubería para suministrar una mezcla que contiene los ésteres de ácido carbámico y los compuestos hidroxí aromáticos, una tubería para retirar los componentes de la fase gaseosa que contienen alcoholes
15 formados mediante la reacción de transesterificación, y una tubería para extraer líquidos mezclados que contienen los ésteres de ácido carbámico y compuestos hidroxí aromáticos, y la tubería para retirar los componentes de la fase gaseosa que contienen los alcoholes está preferentemente en una ubicación que permite que se
20 retiren los componentes de la fase gaseosa en el recipiente de reacción, y la tubería para extraer los líquidos mezclados que contienen los carbamatos de arilo y los compuestos hidroxí aromáticos está de forma particularmente preferente ubicada debajo de ésta.

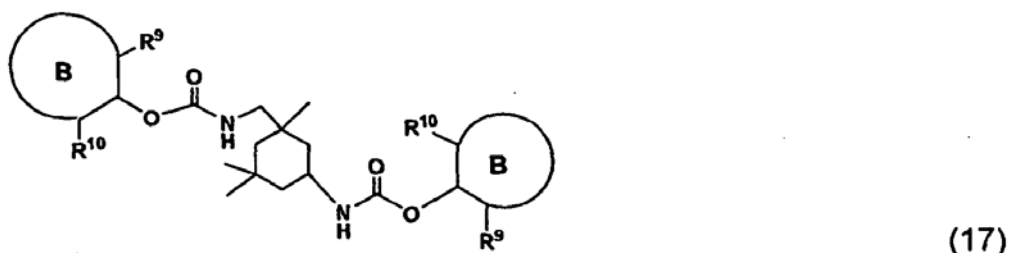
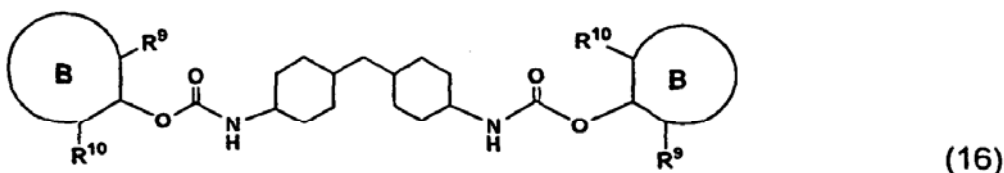
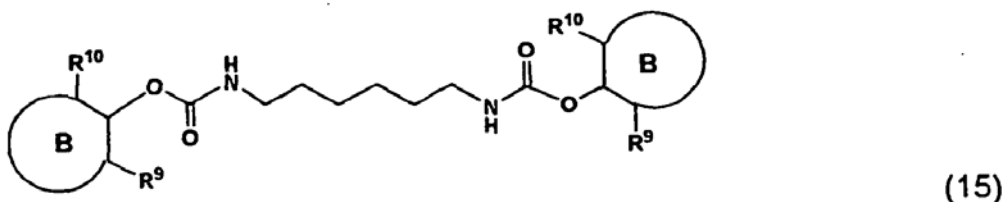
25 Una tubería para suministrar gas inerte y/o disolvente inerte líquido a partir de la parte inferior del recipiente de reacción puede unirse por separado y, en el caso en que los líquidos mezclados que contienen los carbamatos de arilo formados y los compuestos hidroxí aromáticos contengan ésteres de ácido
30 carbámico sin reaccionar, puede unirse una tubería para hacer recircular a todos o a una parte de los líquidos mezclados al recipiente de reacción. Véase que, en el caso de utilización del disolvente inerte mencionado anteriormente, el disolvente inerte puede estar en forma de un gas y/o un líquido.

35 Los componentes gaseosos que contienen alcoholes extraídos del recipiente de reacción pueden purificarse utilizando un método conocido, tal como una columna de destilación, y el compuesto hidroxí azeotrópico y/o aromático adjunto y similares pueden reciclarse. Puede añadirse a cada tubería un equipo para

templar, enfriar o calentar, considerando la obstrucción y similares.

<Carbamatos de arilo>

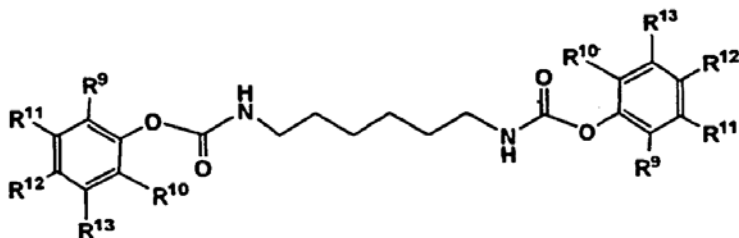
- 5 Los carbamatos de arilo preferentemente producidos mediante la reacción de transesterificación son carbamatos de arilo representados mediante cualquiera de las siguientes fórmulas (15) a (17):



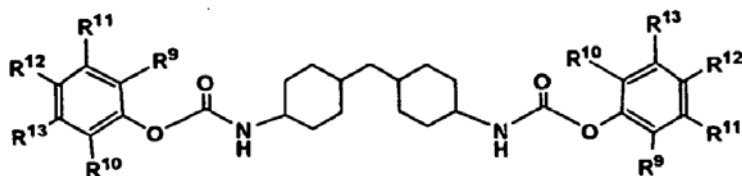
- 10 (en las que el anillo B representa una estructura que puede tener un sustituyente y que contiene, como mínimo, una estructura seleccionada entre el grupo compuesto por un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno,
- 15 R⁹ representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo el
- 20 grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y

R^{10} representa un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno).

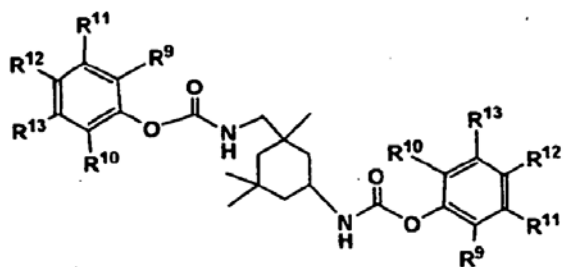
Entre estos, los carbamatos de arilo producidos más preferentemente son carbamatos de arilo representados mediante cualquiera de las siguientes fórmulas (18) a (20):



(18)



(19)



(20)

(en las que R^9 representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que

tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y

5 cada uno de R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo
10 aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno).

Los ejemplos de policarbamatos de arilo representados
15 mediante la fórmula (18) incluyen éster bis(2-etilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster bis(2-propilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2-pentilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico
20 (isómeros), éster bis(2-hexilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2-octilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2-cumilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster bis(2,4-dietilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico,
25 éster bis(2,4-dipropilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,4-dibutilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,4-dipentilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,4-dihexilfenílico) del ácido N,N'-
30 hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,4-dioctilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,4-dicumilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,6-dimetilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster bis(2,6-dietilfenílico) del ácido
35 N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,6-dipropilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (isómeros), éster bis(2,4,6-trimetilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster bis(2,3,6-trimetilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, éster bis(2,4,6-

trietilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, y éster
 bis(2,4,6-tripropilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-
 carbámico (isómeros). Además, los ejemplos de polycarbamatos de
 alquilo representados mediante la fórmula (19) incluyen carbamato
 5 de bis(2-etilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de bis(2-
 propilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de
 bis(2-butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato
 de bis(2-pentilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros),
 carbamato de bis(2-hexilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo
 10 (isómeros), carbamato de bis(2-heptilfenil)-4,4'-metilen-
 diciclohexilo (isómeros), carbamato de bis(2-octilfenil)-4,4'-
 metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de bis(2-cumilfenil)-
 4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de bis(2,4-
 dietilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de bis(2,4-
 15 dipropilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de
 bis(2,4-dibutilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros),
 carbamato de bis(2,4-dipentilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo
 (isómeros), carbamato de bis(2,4-dihexilfenil)-4,4'-metilen-
 diciclohexilo (isómeros), carbamato de bis(2,4-diheptilfenil)-4,4'-
 20 metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de bis(2,4-
 dioctilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de
 bis(2,4-dicumilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de
 bis(2,6-dimetilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros),
 carbamato de bis(2,6-dietilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo
 25 (isómeros), carbamato de bis(2,6-dipropilfenil)-4,4'-metilen-
 diciclohexilo (isómeros), carbamato de bis(2,4,6-trimetilfenil)-
 4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros), carbamato de bis(2,4,6-
 trietilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros) y carbamato de
 bis(2,4,6-tripropilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo (isómeros).
 30 Además, los ejemplos de polycarbamatos de alquilo representados
 mediante la fórmula (20) incluyen éster (2-etilfenílico) del ácido
 3-((2-etilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-
 trimetilciclohexilcarbámico, éster (2-propilfenílico) del ácido 3-
 ((2-propilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-
 35 trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2-butilfenílico) del
 ácido 3-((2-butilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-
 trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2-pentilfenílico)
 del ácido 3-((2-pentilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-
 trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2-hexilfenílico) del

- ácido 3-((2-hexilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2-heptilfenílico) del ácido 3-((2-heptilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2-octilfenílico) del
- 5 ácido 3-((2-octilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2-cumilfenílico) del ácido 3-((2-cumilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4-dietilfenílico) del
- 10 ácido 3-((2,4-dietilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster (2,4-dipropilfenílico) del ácido 3-((2,4-dipropilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4-dibutilfenílico) del
- 15 ácido 3-((2,4-dibutilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4-dipentilfenílico) del ácido 3-((2,4-dipentilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4-dihexilfenílico) del ácido 3-((2,4-dihexilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4-diheptilfenílico) del ácido 3-((2,4-diheptilfenoxi)carbonilamino-
- 20 metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4-dioctilfenílico) del ácido 3-((2,4-dioctilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4-dicumilfenílico) del ácido 3-((2,4-dicumilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster (2,6-
- 25 dimetilfenílico) del ácido 3-((2,6-dimetilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster (2,6-dietilfenílico) del ácido 3-((2,6-dietilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster (2,6-
- 30 dipropilfenílico) del ácido 3-((2,6-dipropilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros), éster (2,4,6-trimetilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-trimetilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster (2,4,6-
- 35 trietilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-trietilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, y éster (2,4,6-tripropilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-tripropilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (isómeros).

Los carbamatos de arilo producidos en la reacción de transesterificación pueden someterse a la posterior reacción de

descomposición térmica mientras sigue siendo un líquido mezclado que contiene carbamatos de arilo y compuestos hidroxilo aromáticos que se retiran del reactor, o los carbamatos de arilo pueden someterse a la reacción de descomposición térmica después de
5 purificarlos del líquido mezclado. Puede utilizarse un método conocido para purificar el carbamato de arilo del líquido de reacción, ejemplos del cual incluyen la retirada de los compuestos hidroxilo aromáticos mediante destilación, lavado con disolventes y purificación de los carbamatos de arilo mediante cristalización.

10 Dado que los carbamatos de arilo de la presente realización son ésteres de ácido carbámico compuestos por compuestos hidroxilo aromáticos e isocianatos, la temperatura de descomposición térmica es baja como se conoce generalmente. Además, los carbamatos de arilo de la presente realización son,
15 sorprendentemente, extremadamente resistentes a la aparición de reacciones secundarias (tales como una reacción que da como resultado la formación de un enlace urea tal como se ha descrito anteriormente) a temperaturas altas (tales como 180°C) a las que se realiza la descomposición térmica. Aunque el mecanismo mediante el cual se inhiben las reacciones secundarias no está claro, tal como
20 se describió anteriormente, se supone que un sustituyente en la posición orto con respecto al grupo hidroxilo protege estéricamente a un enlace uretano, obstaculizando de este modo la reacción entre un éster de ácido carbámico diferente y el enlace uretano.

25 Además, aunque los compuestos hidroxilo aromáticos formados mediante la reacción de descomposición térmica de los carbamatos de arilo de la presente realización son compuestos hidroxilo aromáticos que tienen un sustituyente en la posición orto con respecto a un grupo hidroxilo, dado que la velocidad de
30 reacción entre los compuestos hidroxilo aromáticos e isocianatos es sorprendentemente lenta, concretamente la velocidad de reacción inversa en la reacción de descomposición térmica es lenta, cuando se realiza la reacción de descomposición térmica en los carbamatos de arilo, existe la ventaja de poder separar fácilmente los
35 compuestos hidroxilo aromáticos y los isocianatos.

<Reacción de descomposición térmica de carbamatos de arilo>

A continuación se da a conocer una explicación de la reacción de descomposición de carbamato de arilo de la presente realización.

La reacción de descomposición de la presente realización es una reacción de descomposición térmica mediante la cual se forman isocianatos y compuestos hidroxí aromáticos correspondientes a partir de los carbamatos de arilo.

5 La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de 100 a 300°C, y aunque una alta temperatura es preferente para aumentar la velocidad de reacción, dado que, reacciones secundarias, tal como se han descrito anteriormente, pueden ser causadas a la inversa por los carbamatos de arilo y/o

10 los productos de reacción en forma de los isocianatos, la temperatura de reacción está preferentemente en el intervalo de 150 a 250°C. Un aparato refrigerador o un aparato calentador conocido puede instalarse en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque variable según

15 los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser presión reducida, presión normal o presión aumentada, y la reacción se realiza normalmente a una presión en el intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares respecto al tiempo de reacción (tiempo de residencia

20 en el caso de un método continuo) y es generalmente de 0,001 a 100 horas, preferentemente de 0,01 a 50 horas y más preferentemente de 0,1 a 30 horas. Puede utilizarse un catalizador en la presente realización, y el catalizador se utiliza del 0,01 al 30% en peso y preferentemente del 0,5 al 20% en peso en base al peso de los

25 carbamatos de arilo. Por ejemplo, catalizadores de metal orgánico tales como dilaurato de dibutilestano, octoato ferroso, octoato estano o similares, o aminas tales como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, trietilendiamina, trietilamina o similares son adecuados para su utilización como catalizadores

30 mientras que catalizadores de metal orgánico tales como dilaurato de dibutilestano, octoato ferroso, octoato estano o similares son particularmente preferentes. Estos compuestos pueden utilizarse solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla. En el caso de utilización de los catalizadores en la reacción de

35 transesterificación mencionada anteriormente, los catalizadores contenidos en el líquido mezclado después de la reacción de transesterificación pueden utilizarse como catalizador en la reacción de descomposición térmica o pueden añadirse de nuevo catalizadores a los carbamatos de arilo cuando se realiza la

reacción de descomposición térmica. Aunque la utilización de un disolvente de reacción no se requiere necesariamente en la presente realización, puede utilizarse un disolvente inerte adecuado como disolvente de reacción con el fin de facilitar el procedimiento de la reacción, ejemplos del cual incluyen alcanos tales como hexano (isómeros), heptano (isómeros), octano (isómeros), nonano (isómeros), decano (isómeros) o similares; hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos alquil-sustituidos tales como benceno, tolueno, xileno (isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (isómeros), dibutilbenceno (isómeros), naftaleno o similares; compuestos aromáticos sustituidos por un halógeno o un grupo nitro tales como clorobenceno, diclorobenceno (isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno, nitronaftaleno o similares; compuestos de hidrocarburo policíclico tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno, dibenciltolueno (isómeros) o similares; hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano, etilciclohexano o similares; cetonas tales como metiletilcetona, acetofenona o similares; ésteres tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de bencilbutilo o similares; éteres y tioéteres tales como éter difenílico, sulfuro de difenilo o similares; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, difenilsulfóxido o similares; y, aceite de silicona. Estos disolventes pueden utilizarse solos o dos o más tipos pueden utilizarse como una mezcla.

Como se describió anteriormente, aunque la reacción de descomposición térmica de la presente realización es una reacción mediante la cual los isocianatos correspondientes y los compuestos hidroxil aromáticos se forman a partir de los carbamatos de arilo, la reacción de descomposición térmica es una reacción en equilibrio. De este modo, para obtener eficazmente isocianatos en esta reacción de descomposición térmica, es preferente retirar, como mínimo, uno de los productos de esta reacción de descomposición térmica en forma de los isocianatos y los compuestos hidroxil aromáticos del sistema de reacción de descomposición térmica en forma de un componente gaseoso mediante un método tal como destilación. Si los isocianatos o los compuestos hidroxil aromáticos se retiran como los componentes gaseosos, puede determinarse de forma arbitraria según los compuestos utilizados,

y, por ejemplo, los puntos de ebullición estándar respectivos de los isocianatos y los compuestos hidroxí aromáticos se comparan, seguido de la retirada de los compuestos que tienen el punto de ebullición estándar más bajo en forma de los componentes gaseosos.

5 Los carbamatos de arilo también son susceptibles a la aparición de reacciones secundarias como se han descrito anteriormente, en el caso en el que se mantienen a alta temperatura durante un largo periodo de tiempo, aunque en mucho menor grado que los ésteres de ácido carbámico. Además, las reacciones secundarias
10 mencionadas anteriormente también pueden ser inducidas por los isocianatos formados mediante la reacción de descomposición térmica. De este modo, el tiempo durante el cual los carbamatos de arilo y los isocianatos se mantienen a alta temperatura es preferentemente lo más corto posible, y la reacción de
15 descomposición térmica se realiza preferentemente mediante el método continuo. El método continuo se refiere a un método en el que los carbamatos de arilo se suministran de forma continua a un recipiente de reacción donde se someten a una reacción de descomposición térmica y, como mínimo, los isocianatos o los
20 compuestos hidroxí aromáticos formados se retiran del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso.

Aunque pueden utilizarse materiales conocidos para el recipiente de reacción y las tuberías utilizadas para realizar la reacción de descomposición térmica, siempre que no tengan ningún
25 efecto perjudicial sobre el carbamato de arilo o los productos en forma de los compuestos hidroxí aromáticos e isocianatos, SUS304, SUS316 o SUS316L y similares pueden utilizarse preferentemente dado que son económicos. No existen limitaciones particulares respecto al tipo de recipiente de reacción, y puede utilizarse un reactor de
30 tanque o reactor de columna conocido. Preferentemente se utiliza un recipiente de reacción que está provisto de tuberías para extraer una mezcla de bajo punto de ebullición que contiene, como mínimo, los isocianatos o los compuestos hidroxí aromáticos formados en la reacción de descomposición térmica del recipiente de reacción en
35 forma de los componentes gaseosos, y para retirar líquidos mezclados que contienen carbamatos de arilo sin reaccionar y los compuestos no extraídos en forma de los componentes gaseosos de la parte inferior del recipiente de reacción. Se utilizan diversos métodos conocidos para dichos recipientes de reacción, cuyos

ejemplos incluyen tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una
5 columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna rellena, un evaporador de película fina, un reactor provisto de un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de gotas descendentes, un reactor de flujo por goteo o una columna de
10 borboteo, y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los métodos que utilizan el evaporador de película fina o el reactor de columna son preferentes, desde el punto de vista de retirar rápidamente componentes de bajo punto de ebullición del sistema de reacción, mientras que una estructura que tiene una gran área de
15 contacto gas-líquido es preferente para transferir rápidamente los componentes de bajo punto de ebullición formados a la fase gaseosa.

El recipiente de reacción está provisto preferentemente de una tubería para suministrar los carbamatos de arilo, una tubería para retirar un componente gaseoso que contiene, como
20 mínimo, los isocianatos o los compuestos hidroxí aromáticos formados mediante la reacción de descomposición térmica, y una tubería para retirar un líquido mezclado que contiene los compuestos no retirados como un componente gaseoso y carbamatos de arilo sin reaccionar, la tubería para retirar los componentes
25 gaseosos que contienen, como mínimo, los isocianatos o los compuestos hidroxí aromáticos está ubicada preferentemente en una ubicación que permite que los componentes gaseosos en el recipiente de reacción sean retirados, y la tubería para extraer los líquidos mezclados que contienen los compuestos no retirados como
30 componentes gaseosos y los carbamatos de arilo sin reaccionar está ubicada de forma particularmente preferente debajo de ésta.

Además, una tubería para suministrar gas inerte y/o disolvente inerte líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción puede unirse por separado, y también puede unirse una
35 tubería para hacer recircular todo o una parte del líquido mezclado que contiene los carbamatos de arilo sin reaccionar y los compuestos no retirados como componentes gaseosos al recipiente de reacción. Puede añadirse equipo para templar, enfriar o calentar a cada tubería, considerando la obstrucción y similares. Además, en

el caso de utilización del disolvente inerte mencionado anteriormente, el disolvente inerte puede estar en forma de un gas y/o un líquido.

5 El isocianato obtenido mediante el proceso de producción mencionado anteriormente puede utilizarse preferentemente como materia prima para la producción de espuma de poliuretano, pinturas, adhesivos y similares. Dado que este proceso permite que se produzcan eficazmente isocianatos sin utilizar fosgeno extremadamente tóxico, la presente invención es
10 extremadamente significativa desde el punto de vista industrial.

EJEMPLOS

Aunque a continuación se da a conocer una explicación detallada de la presente invención en base a ejemplos de la misma, el alcance de la presente invención no está limitado por estos
15 ejemplos.

<Métodos analíticos>

1) Análisis de RMN

Aparato: sistema JNM-A400 FT-NMR, JEOL Ltd., Japón

(1) Preparación de muestras de análisis de ^1H y ^{13}C -RMN

20 Se pesaron aproximadamente 0,3 g de solución de muestra, seguido de la adición de aproximadamente 0,7 g de cloroformo pesado (99,8%, Aldrich Corp., Estados Unidos) y aproximadamente 0,05 g de patrón interno en forma de tetrametilestaño (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical
25 Industries, Ltd., Japón) y mezclado hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis de RMN.

(2) Análisis cuantitativo

Se realizaron análisis para cada patrón y se realizaron análisis cuantitativos en las soluciones de muestra de análisis en
30 base a la curva de calibración resultante.

2) Cromatografía de líquidos

Aparato: sistema LC-10AT, Shimadzu Corp., Japón

Columna: columna Silica-60, Tosoh Corp., Japón, dos columnas conectadas en serie

35 Disolvente de desarrollo: Líquido mezclado de hexano/tetrahidrofurano (80/20) (v/v)

Caudal de disolvente: 2 ml/minuto

Temperatura de la columna: 35°C

Detector: R.I. (refractómetro)

(1) Muestras de análisis por cromatografía de líquidos

Se pesaron aproximadamente 0,1 g de muestra, seguido de la adición de aproximadamente 1 g de tetrahidrofurano (deshidratado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; Japón) y
5 aproximadamente 0,02 g de patrón interno en forma de bisfenol A (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y mezclado hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis por cromatografía de líquidos.

(2) Análisis cuantitativo

10 Se realizaron análisis para cada patrón y se realizaron análisis cuantitativos en las soluciones de muestra de análisis en base a la curva de calibración resultante.

3) Cromatografía de gases

Aparato: GC-2010, Shimadzu Corp., Japón
15 Columna: columna DB-1, Agilent Technologies Corp., Estados Unidos, longitud: 30 m, diámetro interno: 0,250 mm, grosor de la película: 1,00 µm

Temperatura de la columna: Mantenido a 50°C durante 5 minutos, seguido de un aumento a la velocidad de 10°C/minuto a
20 200°C; mantenida a 200°C durante 5 minutos, seguido por aumento a la velocidad de 10°C/minuto hasta 300°C

Detector: FID

(1) Muestras de análisis por cromatografía de gases

Se pesaron aproximadamente 0,05 g de muestra, seguido
25 de la adición de aproximadamente 1 g de acetona (deshidratada, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y aproximadamente 0,02 g de patrón interno en forma de tolueno (deshidratado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y mezclado hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis por
30 cromatografía de gases.

(2) Análisis cuantitativo

Se realizaron análisis para cada patrón y se realizaron análisis cuantitativos en las soluciones de muestra de análisis en base a la curva de calibración resultante.

35 [Ejemplo de referencia 1] Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Etapas (I-1): Producción de catalizador de dialquilestaño

Se colocaron 625 g (2,7 moles) de óxido de di-n-

butilestaño (Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd., Japón) y 2020 g (22,7 moles) de 3-metil-1-butanol (Kuraray Co., Ltd., Japón) en un matraz volumétrico en forma de pera de 5000 ml. El matraz se conectó a un evaporador (R-144, Shibata Co., Ltd., Japón) al que estaba conectado un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío (G-50A, Ulvac Inc., Japón) y un controlador de vacío (VC-10S, Okano Seisakusho Co., Ltd., Japón). La salida de la válvula de purga de este evaporador estaba conectada a una tubería que contenía nitrógeno gaseoso fluyendo a una presión normal. Después de cerrar la válvula de purga del evaporador para reducir la presión dentro del sistema, la válvula de purga se abrió gradualmente para permitir que el nitrógeno fluyera al interior del sistema y el retorno a presión normal. La temperatura del baño de aceite se ajustó a aproximadamente 145°C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. Después de calentar durante aproximadamente 40 minutos en presencia de nitrógeno a presión atmosférica dejando la válvula de purga del evaporador abierta, comenzó la destilación de 3-metil-1-butanol que contenía agua. Después del mantenimiento en este estado durante 7 horas, la válvula de purga se cerró, la presión dentro del sistema se redujo gradualmente, y el exceso de 3-metil-1-butanol se destiló con la presión dentro del sistema de 74 a 35 kPa. Cuando ya no aparecía la fracción, se sacó el matraz del baño de aceite. Después de dejar enfriar al matraz aproximadamente a temperatura ambiente (25°C), el matraz se sacó del baño de aceite, la válvula de purga se abrió gradualmente y la presión dentro del sistema se devolvió a presión atmosférica. Se obtuvieron 1173 g de líquido de reacción en el matraz. En base a los resultados de análisis de ^{119}Sn -, ^1H - y ^{13}C -RMN, se confirmó que se había obtenido 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a un rendimiento del 99% en base al óxido de di-n-butilestaño. El mismo procedimiento se repitió a continuación 12 veces para obtener un total de 10335 g de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano.

35 Etapa (I-2): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) en un aparato de producción continua como el mostrado en la figura 1. El 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano producido de la manera descrita anteriormente se suministró a la velocidad de

4388 g/h desde una tubería de transferencia -4- al interior de un recipiente de reacción de tipo columna -102- relleno con el relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y que tenía un diámetro interno de 151 mm y una longitud efectiva de 5040 mm, y se

5 suministró 3-metil-1-butanol purificado con una columna de destilación -101- a la velocidad de 14953 g/h desde una tubería de transferencia -2-. La temperatura del líquido dentro del recipiente de reacción -102- se controló a 160°C mediante un calentador y un hervidor -112-, y la presión se ajustó a aproximadamente 120 kPa-G

10 con una válvula de control de la presión. El tiempo de residencia en el recipiente de reacción era de aproximadamente 17 minutos. Se bombearon 3-metil-1-butanol que contenía agua a la velocidad de 15037 g/h desde la parte superior del recipiente de reacción mediante una tubería de transferencia -6-, y 3-metil-1-butanol a la

15 velocidad de 825 g/h mediante la tubería de alimentación -1-, a la columna de destilación -101- rellena con el relleno Metal Gauze CY y provista de un hervidor -111- y un condensador -121- para realizar la purificación por destilación. En la parte superior de la columna de destilación -101-, se condensó una fracción que

20 contenía una alta concentración de agua mediante el condensador -121- y se recuperó de una tubería de recuperación -3-. Se bombeó 3-metil-1-butanol purificado al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante la tubería de transferencia -2- situada en la parte inferior de la columna de destilación -101-. Una

25 composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño que contenía di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi) estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano se obtuvo de la parte inferior del recipiente de reacción de tipo columna -102-, y se suministró a un evaporador de película fina -103- (Kobelco Eco-Solutions Co.,

30 Ltd., Japón) mediante una tubería de transferencia -5-. El 3-metil-1-butanol se retiró por destilación en el evaporador de película fina -103- y se devolvió al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante un condensador -123-, una tubería de transferencia -8- y la tubería de transferencia -4-. La composición de

35 catalizador de alcóxido de alquilestaño se bombeó desde la parte inferior del evaporador de película fina -103- mediante una tubería de transferencia -7- y se suministró a un autoclave -104- mientras se ajustaba el caudal de di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi) estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a

aproximadamente 5130 g/h. Se suministró dióxido de carbono al autoclave mediante una tubería de transferencia -9- a la velocidad de 973 g/h, y la presión dentro del autoclave se mantuvo a 4 MPa-G. La temperatura dentro del autoclave se ajustó a 120°C, el tiempo de residencia se ajustó a aproximadamente 4 horas, y se realizó una reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño para obtener un líquido de reacción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Este líquido de reacción se transfirió a un tanque de descarbonización -105- mediante una tubería de transferencia -10- y una válvula de control para retirar dióxido de carbono residual, y el dióxido de carbono se recuperó de una tubería de transferencia -11-. Posteriormente, el líquido de reacción se transfirió a un evaporador de película fina (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) -106- ajustado a aproximadamente 142°C y aproximadamente 0,5 kPa mediante una tubería de transferencia -12- y se suministró mientras se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4388 g/h para obtener una fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Por otro lado, el residuo de evaporación se hizo circular hasta el recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante la tubería de transferencia -13- y la tubería de transferencia -4- mientras se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4388 g/h. La fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) se suministró a una columna de destilación -107- rellena con el relleno Metal Gauze CY y equipada con un hervidor -117- y un condensador -127- mediante un condensador -126- y una tubería de transferencia -14- a la velocidad de 959 g/h seguido de purificación por destilación para obtener el 99% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) a partir de una tubería de recuperación -16- a la velocidad de 944 g/h. Cuando la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño de una tubería de transferencia -13- se analizó mediante análisis de ^{119}Sn -, ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que contenía 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano pero no contenía di-n-butyl-bis(3-metilbutiloxi) estaño. Después de realizar la operación continua mencionada anteriormente durante aproximadamente 240 horas, se extrajo la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño de una tubería de extracción -16- a la velocidad de 18

g/h, mientras que el 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano producido según el proceso anterior se suministró desde una tubería de alimentación -17- a la velocidad de 18 g/h.

[Ejemplo de referencia 2] Producción de carbonato de dibutilo

5 Etapa (II-1): Producción de catalizador de dialquilestaño

Se colocaron 692 g (2,78 moles) de óxido de di-n-butilestaño y 2000 g (27 moles) de 1-butanol (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en un matraz volumétrico en forma de pera de 3000 ml. El matraz que contenía la mezcla blanca similar a una
10 suspensión se unió a un evaporador al que se conectó un baño de aceite equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío y un controlador de vacío. La salida de la válvula de purga de este evaporador se conectó a una tubería que contenía nitrógeno gaseoso fluyendo a presión normal. Después de cerrar la válvula de purga
15 del evaporador para reducir la presión dentro del sistema, la válvula de purga se abrió gradualmente para permitir que el nitrógeno fluyera al interior del sistema y volviera a presión normal. La temperatura del baño de aceite se ajustó a aproximadamente 126°C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y
20 se inició la rotación del evaporador. Después de rotación y calentamiento durante aproximadamente 30 minutos a presión normal dejando abierta la válvula de purga del evaporador, la mezcla entró en ebullición y comenzó la destilación del componente de bajo punto de ebullición. Después de mantenerlo en este estado durante 8
25 horas, la válvula de purga se cerró, la presión dentro del sistema se redujo gradualmente, y el componente de bajo punto de ebullición residual se retiró por destilación con la presión dentro del sistema a de 76 a 54 kPa. Cuando el componente de bajo punto de ebullición ya no aparecía, el matraz se sacó del baño de aceite. El
30 líquido de reacción estaba en forma de un líquido transparente. El matraz se sacó posteriormente del baño de aceite, la válvula de purga se abrió gradualmente y la presión dentro del sistema se devolvió a la presión normal. Se obtuvieron 952 g de líquido de reacción en el matraz. En base a los resultados de los análisis de
35 ^{119}Sn -, ^1H - y ^{13}C -RMN, se obtuvo un producto en forma de 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a un rendimiento del 99% en base al óxido de di-n-butilestaño. El mismo procedimiento se repitió a continuación 12 veces para obtener un total de 11480 g de 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(butiloxi) diestanoxano.

Etapa (II-2): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo éster de ácido carbónico en un aparato de producción continua como el mostrado en la figura 1. Se suministró 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano producido en la etapa (II-1) a la velocidad de 4201 g/h a partir de la tubería de transferencia -4- al interior de un recipiente de reacción de tipo columna relleno con el relleno Mellapak 750Y (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y que tenía un diámetro interno de 151 mm y una longitud efectiva de 5040 mm, y se suministró 1-butanol purificado con la columna de destilación -101- a un recipiente de reacción de tipo columna -102- a la velocidad de 24717 g/h desde la tubería de alimentación 2. La temperatura del líquido dentro del recipiente de reacción se controló a 160°C mediante un calentador y un hervidor -112-, y la presión se ajustó a aproximadamente 250 kPa-G con una válvula de control de la presión. El tiempo de residencia en el recipiente de reacción era de aproximadamente 10 minutos. Se bombearon 1-butanol que contenía agua a la velocidad de 24715 g/h desde la parte superior del recipiente de reacción mediante la tubería de transferencia -6-, y 1-butanol a la velocidad de 824 g/h mediante la tubería de alimentación 1, a la columna de destilación -101- rellena con el relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y provista del hervidor -111- y el condensador -121- para realizar la purificación por destilación. En la parte superior de la columna de destilación -101-, se condensó una fracción que contenía una alta concentración de agua mediante el condensador -121- y se recuperó de la tubería de transferencia -3-. Se bombeó 1-butanol purificado mediante la tubería de transferencia -2- situada en la parte inferior de la columna de destilación -101-. Una composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño que contenía di-n-butóxido de di-n-butilestaño y 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano se obtuvo a partir de la parte inferior del recipiente de reacción de tipo columna -102-, y se suministró al evaporador de película fina -103- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) mediante una tubería de transferencia -5-. El 1-butanol se retiró por destilación en el evaporador de película fina -103- y se devolvió al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante el condensador -123-, la tubería de transferencia -8- y la tubería de transferencia -4-. La composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se bombeó

desde la parte inferior del evaporador de película fina -103- mediante la tubería de transferencia -7- y se suministró al autoclave -104- mientras se ajustaba el caudal de los componentes activos en forma de dibutóxido de dibutilestano y 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4812 g/h. Se suministró dióxido de carbono al autoclave mediante la tubería de alimentación -9- a la velocidad de 973 g/h, y la presión dentro del autoclave se mantuvo a 4 MPa-G. La temperatura dentro del autoclave se ajustó a 120°C, el tiempo de residencia se ajustó a aproximadamente 4 horas, y se realizó una reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquilestano para obtener un líquido de reacción que contenía carbonato de dibutilo. Este líquido de reacción se transfirió al tanque de descarbonización -105- mediante la tubería de transferencia -10- y una válvula de control para retirar dióxido de carbono residual, y el dióxido de carbono se recuperó de la tubería de transferencia -11-. Posteriormente, el líquido de reacción se bombeó al evaporador de película fina -106- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) ajustado a aproximadamente 140°C y aproximadamente 1,4 kPa mediante la tubería de transferencia -12- y se suministró mientras se ajustaba el caudal del 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4201 g/h para obtener una fracción que contenía carbonato de dibutilo. Por otro lado, el residuo de evaporación se hizo circular al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante la tubería de transferencia -13- y la tubería de transferencia -4- mientras se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4201 g/h. La fracción que contenía carbonato de dibutilo se suministró a la columna de destilación -107- rellena con el relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y equipada con el hervidor -117- y el condensador -127- mediante el condensador -126- y una tubería de transferencia -14- a la velocidad de 830 g/h, seguido de purificación por destilación para obtener el 99% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) de la tubería de recuperación -16- a la velocidad de 814 g/h. Cuando la composición de catalizador de alcóxido de alquilestano de la tubería de transferencia -13- se analizó mediante análisis de ^{119}Sn -, ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que contenía 1,1,3,3-tetra-n-butyl-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano pero no contenía di-n-

butóxido de di-n-butilestaño. Después de realizar la operación continua mencionada anteriormente durante aproximadamente 600 horas, se extrajo la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño de la tubería de extracción -16- a la velocidad de 16 g/h, mientras se suministraba el 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano producido en la etapa (II-1) desde la tubería de alimentación -17- a la velocidad de 16 g/h.

[Ejemplo 1]

Etapa (1-1): Producción de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se colocaron 1818 g (9,0 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 208,8 g (1,8 moles) de hexametildiamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se unieron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir el interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 80°C seguido de la adición de 3,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el punto en el que ya no se detectaba hexametildiamina. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 29,9% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (1-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

La solución obtenida en la etapa (1-1) se colocó en un matraz volumétrico de 5 l equipado con una válvula de tres vías, un condensador, un colector de destilado y un termómetro, y el interior del matraz se sustituyó por nitrógeno al vacío. El matraz se sumergió en un baño de aceite calentado a aproximadamente 130°C. La destilación se realizó mientras se reducía gradualmente la presión en el matraz a una presión final de 0,02 kPa. Se obtuvieron 1410 g de destilado. Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 78,3% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 21,4% en peso de alcohol isoamílico. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación resultante en el

matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,0% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

5 Etapa (1-3): Producción de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se realizó una reacción de transesterificación en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 2.

Se añadieron 111 g de dilaurato de dibutilestaño (calidad química, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y
10 4119 g de 2,4-di-tert-amilfenol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) a 618 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2) y se agitaron para obtener una solución homogénea que se colocó a continuación en un tanque de alimentación -201-. Un aparato de destilación en película fina -202- (Kobelco
15 Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 240°C, y el interior del aparato de destilación en película fina se sustituyó por una atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica. La solución se suministró al aparato de destilación en película fina mediante la
20 tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h. Un gas mezclado que contenía 3-metil-1-butanol y 2,4-di-tert-amilfenol se extrajo de una tubería -25- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -202-, y se suministró a una columna de destilación -203- rellena con el
25 relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). El 3-metil-1-butanol y el 2,4-di-tert-amilfenol se separaron en la columna de destilación -203-, y el 2,4-di-tert-amilfenol se devolvió a la parte superior del aparato de destilación en película fina -202- mediante una tubería -26- provista en la parte inferior de la
30 columna de destilación -203-. El líquido de reacción se extrajo de una tubería -22- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -202- y se devolvió al tanque de alimentación -201- mediante una tubería -23-.

Después de realizar esta etapa durante 62 horas, el
35 líquido de reacción se extrajo de una tubería -24-. Se extrajeron 4532 g de líquido extraído, y se recuperaron 304 g de solución de una tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203-.

Como resultado del análisis del líquido de reacción

extraído mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 24,2% en peso de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, como resultado del análisis de la solución recuperada de la tubería -27- mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de 3-metil-1-butanol.

Etapa (1-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica del éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

10 Se realizó una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 2.

Un aparato de destilación en película fina -302- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de $0,2\text{ m}^2$ se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución obtenida en la etapa (1-3) se colocó en un tanque de alimentación -301- y se suministró al aparato de destilación en película fina a la velocidad de aproximadamente 980 g/h mediante una tubería -31-. Un componente líquido se extrajo de una tubería -33- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -302- y se devolvió al tanque de alimentación -301- mediante una tubería -34-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,4-di-tert-amilfenol se extrajo de una tubería -32- provista en la parte superior de un aparato de destilación en película fina -302-. El componente gaseoso se introdujo en una columna de destilación -303- seguido de separación en diisocianato de hexametileno y 2,4-di-tert-amilfenol, y una parte del 2,4-di-tert-amilfenol se devolvió al tanque de alimentación -301- a través de la tubería -34- mediante una tubería -36- provista en la parte inferior de la columna de destilación -303-. Cuando esta reacción se realizó durante 13 horas, se recuperaron 266 g de una solución de una tubería -35-, y como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 88%.

[Ejemplo 2]

Etapa (2-1): Producción de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Una solución que contenía el 12,8% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 2230 g de 3-metil-1-butanol a un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l y a continuación la adición de 1515 g (7,5 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 174 g (1,5 moles) de hexametildiamina a esto y la utilización de 28,9 g de metóxido sódico. La solución se hizo pasar a través de una columna rellena con una resina de intercambio iónico (Amberlyst 15 Dry, Rohm and Haas Co., Estados Unidos) y se recuperaron 3919 g de solución.

Etapa (2-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición
Se obtuvieron 3373 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (2-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 27,0% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 72,9% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 92,1% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (2-3): Producción de éster di(2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación
Se extrajeron 3351 g de un líquido de reacción de la tubería -24- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 544 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (2-2) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 92 g de dilaurato de dibutilestaño, utilizando 2999 g de 2,4-di-tert-butilfenol (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en lugar de 2,4-di-tert-amilfenol, y realizando la reacción durante 70 horas. Además, se recuperaron 246 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203-. El líquido de reacción extraído contenía el 24,2% en peso de éster di(2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (2-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante

descomposición térmica de éster di(2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se recuperaron 225 g de una solución de la tubería -35- realizando el mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 2 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -302- a 200°C, ajustando la presión dentro del aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, suministrando la solución obtenida en la etapa (2-3) al aparato de destilación en película fina a la velocidad de aproximadamente 980 g/h mediante la tubería -31-, y realizando la reacción durante 11 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 89%.

[Ejemplo 3]

Etapa (3-1): Producción de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se obtuvieron 2754 g de una solución que contenía el 21,6% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2545 g (12,6 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 209 g (1,8 moles) de hexametildiamina junto con el agitador, y utilizando 3,5 g de metóxido sódico.

Etapa (3-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 2150 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (3-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis del destilado mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 85,6% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 14,0% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,4% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (3-3): Producción de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4834 g de un líquido de reacción de la tubería -24- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 602 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (3-2) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 109 g de dilaurato de dibutilestaño, utilizando 4431 g de 2,4-di-tert-amilfenol y realizando la reacción durante 70 horas. Además, se recuperaron 297 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203-. El líquido de reacción extraído contenía el 22,2% en peso de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (3-4): Destilación de 2,4-di-tert-amilfenol

Una bomba de vacío y un controlador de vacío se unieron a un aparato de destilación molecular que tenía una unidad de calentamiento encamisada accionada por circulación de aceite (aparato de destilación molecular $\phi 80$, Asahi Seisakusho Co., Ltd., Japón), y la tubería de purga del controlador de vacío se conectó a una tubería de nitrógeno gaseoso. El aire dentro del aparato de destilación molecular se sustituyó por nitrógeno y la unidad de calentamiento se calentó a 150°C con un circulador de aceite. La presión en el aparato de destilación molecular se redujo a 0,3 kPa, y la solución obtenida en la etapa (3-3) se introdujo en el aparato de destilación molecular a la velocidad de aproximadamente 5 g/minuto mientras se hacía girar el rascador del aparato de destilación molecular a aproximadamente 300 rpm para retirar por destilación el 2,4-di-tert-amilfenol. Se recuperaron 1291 g de una sustancia de alto punto de ebullición en un colector de muestras de alto punto de ebullición mantenido a 120°C y como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que contenía el 83,1% en peso de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (3-5): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se realizó una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 2.

Se recuperaron 290 g de una solución de la tubería -35- realizando el mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con

la excepción de la introducción de un líquido mezclado en forma de una suspensión que comprende una mezcla de 1289 g de la sustancia que contiene el éster de ácido carbámico obtenida en la etapa (3-4) y 3422 g de ftalato de bencilbutilo (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en el tanque de alimentación -301-, suministrándolo al aparato de destilación en película fina a la velocidad de aproximadamente 980 g/h y haciéndolo reaccionar durante 14 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 83%.

[Ejemplo 4]

Etapla (4-1): Producción de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Una solución que contenía el 30,8% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1479 g (8,5 moles) de carbonato de dibutilo producido según el método del Ejemplo de referencia 2 y 197 g (1,7 moles) de hexametilendiamina (Aldrich Corp., Estados Unidos), y utilizando 3,3 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l.

Etapla (4-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1156 g de un destilado, realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (4-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 78,5% en peso de carbonato de dibutilo y el 20,8% en peso de n-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,8% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapla (4-3): Producción de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4929 g de un líquido de reacción de la tubería -24- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización del residuo de

destilación obtenido en la etapa (4-2) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 82 g de dilaurato de dibutilestaño, añadiendo 4566 g de 2,4-di-tert-amilfenol seguido de agitación para obtener una solución homogénea que a continuación se introdujo en el tanque de alimentación -201-, calentando el aparato de destilación en película fina -202- que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² a 240°C y haciendo reaccionar durante 86 horas. Se recuperaron 233 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203-.

Cuando el líquido de reacción extraído se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 20,4% en peso de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99,9% en peso de 1-butanol.

Etapa (4-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se realizó una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 2.

Se recuperaron 248 g de una solución de la tubería -35- realizando el mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución extraída de la tubería -24- en la etapa (4-3) en lugar de la solución extraída de la tubería -24- en la etapa (1-3) y haciendo reaccionar durante 14 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 87%.

[Ejemplo 5]

Etapa (5-1): Producción de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se obtuvieron 2091 g de una solución que contenía el 26,2% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1879 g (10,8 moles) de carbonato de dibutilo y 209 g (1,8 moles) de hexametildiamina,

añadiendo un agitador y añadiendo 3,5 g de metóxido sódico.

Etapa (5-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1537 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (5-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 82,9% en peso de carbonato de dibutilo y el 16,6% en peso de n-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99,0% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (5-3): Producción de éster di(2,6-dimetilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 3554 g de un líquido de reacción de la tubería -24- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 548 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (5-2) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 3142 g de 2,6-dimetilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 2,4-di-tert-amilfenol, utilizando 109 g de dilaurato de dibutilestaño, ajustando la temperatura del aparato de destilación en película fina -202- a 200°C y realizando la reacción durante 225 horas. Además, se recuperaron 239 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203-. El líquido de reacción extraído contenía el 18,7% en peso de éster di(2,6-dimetilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (5-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2,6-dimetilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se realizó una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 4.

Un aparato de destilación en película fina -402- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución obtenida en la etapa (5-3) se colocó en un tanque de alimentación -401- y se suministró al aparato de destilación en película fina a la velocidad de

aproximadamente 680 g/h mediante una tubería -41-. Se extrajo un componente líquido de una tubería -43- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -402- y se devolvió al tanque de alimentación -401- mediante una tubería -44-.

5 Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,6-dimetilfenol se extrajo de una tubería -42- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -402-. El componente gaseoso se introdujo en una columna de destilación -403- seguido de la separación en diisocianato de hexametileno y

10 2,6-dimetilfenol, el 2,6-dimetilfenol se extrajo de una tubería -45- mediante la parte superior de la columna de destilación -403-, y un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno se extrajo de una tubería -47- provista en la columna de destilación -403-. Por otro lado, una sustancia de alto punto de

15 ebullición se extrajo de una tubería -46- provista en la parte inferior de la columna de destilación, y se devolvió una parte al tanque de alimentación -401- a través de la tubería -44-. El componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno extraído de la tubería -47- se bombeó a una columna de destilación

20 -404-, y el diisocianato de hexametileno se retiró por destilación y se separó en la columna de destilación -404-. Una sustancia de alto punto de ebullición se extrajo de una tubería -48- provista en la columna de destilación -404-, y una parte se devolvió al tanque de alimentación -401- a través de la tubería -44-. Por otro lado,

25 un componente gaseoso se extrajo de una tubería -49-, y se extrajo diisocianato de hexametileno de una tubería -52- mediante un condensador. Después de hacer reaccionar durante 11 horas, se recuperaron 249 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno de la tubería -47-. El rendimiento en

30 base a hexametildiamina fue del 82%.

[Ejemplo 6]

Etapa (6-1): Producción de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Una solución que contenía el 39,0% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico en su interior se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del

35 Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 765 g (8,5 moles) de carbonato de dimetilo (Aldrich Corp., Estados Unidos) y 197 g (1,7 moles) de hexametildiamina, y utilizando 3,3 g de metóxido

sódico en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 2 l.

Etapa (6-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 582 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (6-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 80,8% en peso de carbonato de dimetilo y el 17,9% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,9% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (6-3): Producción de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4517 g de un líquido de reacción de la tubería -24- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 376 g del residuo de destilación en el matraz obtenido en la etapa (6-2) en lugar del residuo de destilación en el matraz obtenido en la etapa (1-2), utilizando 82 g de dilaurato de dibutilestano, utilizando 4161 g de 2,4-di-tert-amilfenol y realizando la reacción durante 86 horas. Se recuperaron 100 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203-.

Cuando el líquido de reacción extraído se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 22,1% en peso de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99,4% en peso de metanol.

Etapa (6-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se recuperaron 242 g de una solución de la tubería -35- realizando el mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución extraída de la tubería -24- en la etapa (6-3) en lugar de la solución extraída de la tubería -24- en la etapa (1-3), y realizando la reacción durante 13 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante

análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 85%.

[Ejemplo 7]

- 5 Etapa (7-1): Producción de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se obtuvieron 934 g de una solución que contenía el 42,4% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del
10 Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 729 g (8,1 moles) de carbonato de dimetilo y 209 g (1,8 moles) de hexametildiamina, y utilizando 0,35 g de metóxido sódico.

Etapa (7-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 533 g de un destilado realizando el mismo
15 método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (7-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 77,8% en peso de carbonato de dimetilo y el 20,6% en
20 peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99,7% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- 25 Etapa (7-3): Producción de éster di(2,6-di-metilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 3537 g de un líquido de reacción de la tubería -24- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del
Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 395 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (7-2) en lugar del residuo de
30 destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 108 g de dilaurato de dibutilestaño, utilizando 3133 g de 2,6-dimetilfenol en lugar de 2,4-di-tert-amilfenol, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 200°C y realizando la reacción durante 250 horas. Además, se recuperaron 100 g de una solución de
35 la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203-. El líquido de reacción extraído contenía el 18,3% en peso de éster di(2,6-di-metilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (7-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante

descomposición térmica de éster di(2,6-di-metilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se recuperaron 243 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción de la utilización del líquido de reacción obtenido de la tubería -24- en la etapa (7-3) en lugar de la solución obtenida en la etapa (5-3), y realizando la reacción durante 16 horas. El rendimiento con respecto a hexametildiamina fue del 81%.

10 [Ejemplo 8]

Etapa (8-1): Producción de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxycarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se colocaron 1980 g (9,8 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 239 g (1,8 moles) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se unieron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir el interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 100°C seguido de la adición de 2,7 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el punto en que ya no se detectaba 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 23,9% en peso de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxycarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

Etapa (8-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1683 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (8-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 85,4% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 13,8% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99,4% en peso de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

Etapa (8-3): Producción de éster (2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido 3-((2,4-di-tert-amilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 5034 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 221 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 530 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (8-2) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 84 g de dilaurato de dibutilestaño, utilizando 4645 g de 2,4-di-tert-amilfenol, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de alimentación -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h, y realizando la reacción durante 75 horas.

Cuando el líquido de reacción extraído se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 17,2% en peso de éster (2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido 3-((2,4-di-tert-amilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 3-metil-1-butanol.

Etapa (8-4): Producción de diisocianato de isofoforona mediante descomposición térmica de éster (2,4-di-tert-amilfenil) pentílico

del ácido 3-((2,4-di-tert-amilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se recuperaron 257 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 200°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (8-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y realizando la reacción durante 11 horas. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 83%.

15 [Ejemplo 9]

Etapa (9-1): Producción de éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

El mismo método que en la etapa (8-1) del Ejemplo 8 se realizó con la excepción de la utilización de 2349 g (13,5 moles) de carbonato de dibutilo, 255 g (1,5 moles) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 2,9 g de metóxido sódico. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 20,0% en peso de éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico en su interior.

Etapa (9-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 2075 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (9-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 89,2% en peso de carbonato de dibutilo y el 10,0% en peso de n-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,7% en peso de éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

Etapa (9-3): Producción de éster (2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido 3-((2,4-di-tert-butilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-

trimetilciclohexilcarbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4077 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 197 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 525 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (9-2), utilizando 89 g de dilaurato de dibutilestaño, utilizando 3751 g de 2,4-di-tert-butilfenol para obtener una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 84 horas.

Cuando el líquido de reacción recuperado se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 20,7% en peso de éster (2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido 3-((2,4-di-tert-butilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de 1-butanol.

Etapa (9-4): Producción de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de éster (2,4-di-tert-butilfenílico) del ácido 3-((2,4-di-tert-butilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se recuperaron 271 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 200°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (9-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y realizando la reacción durante 11 horas. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 82%.

[Ejemplo 10]

Etapa (10-1): Producción de éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Una solución que contenía el 25,1% en peso de éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (8-1) del Ejemplo 8 con la excepción de la utilización de 1949 g (11,2 moles) de carbonato de dibutilo, 272 g (1,6 moles) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 3,1 g de metóxido sódico.

Etapa (10-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1657 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (10-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 85,7% en peso de carbonato de dibutilo y el 13,4% en peso de n-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,9% en peso de éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

Etapa (10-3): Producción de éster (2,4,6-tri-metilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-tri-metilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 3067 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 208 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 76 g de dilaurato de dibutilestaño a 560 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (10-2), añadiendo 2645 g de 2,4,6-trimetilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 220°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 120

g/h y realizando la reacción durante 180 horas.

Cuando el líquido de reacción extraído se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 22,7% en peso de éster (2,4,6-trimetilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-trimetilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 1-butanol.

5
10 Etapa (10-4): Producción de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de éster (2,4,6-trimetilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-trimetilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

15 Se recuperaron 286 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 200°C , ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (10-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y realizando la reacción durante 14 horas. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 81%.

[Ejemplo 11]

Etapa (11-1): Producción de éster metílico del ácido 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

20 Una solución que contenía el 33,6% en peso de éster metílico del ácido 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (8-1) del Ejemplo 8 con la excepción de la utilización de 1323 g (14,7 moles) de carbonato de dimetilo, 357 g (2,1 moles) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 4,1 g de metóxido sódico.

35 Etapa (11-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1111 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción

de la utilización de la solución obtenida en la etapa (11-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 86,7% en peso de carbonato de dimetilo y el 11,3% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99,1% en peso de éster metílico del ácido 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

10 Etapa (11-3): Producción de éster (2,4,6-tri-metilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-tri-metilfenil)oxicarbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico mediante transesterificación

Se realizó una reacción de transesterificación en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 2.

15 Se extrajeron 4457 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 118 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 99 g de dilaurato de dibutilestaño y 4006 g de 2,4,6-trimetilfenol a 567 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (11-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 220°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 90 horas.

30 Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 20,5% en peso de éster (2,4,6-trimetilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-tri-metilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de metanol.

35 Etapa (11-4): Producción de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de éster (2,4,6-trimetilfenílico) del ácido 3-((2,4,6-trimetilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se recuperaron 368 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona de la tubería -47- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 200°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (11-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 900 g/h, y realizando la reacción durante 13 horas. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 79%.

[Ejemplo 12]

Etapa (12-1): Producción de carbamato de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilo

Se colocaron 1313 g (6,5 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 273 g (1,3 moles) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se unieron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir el interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 100°C seguido de la adición de 2,5 g de metóxido sódico para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el punto en el que ya no se detectaba 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina). Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 34,3% en peso de carbamato de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilo.

Etapa (12-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1034 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (12-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 77,8% en peso de carbonato de bis(3-

metilbutilo) y el 21,2% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99,0% en peso de carbamato de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilendiciclohexilo.

5

Etapa (12-3): Producción de carbamato de bis(2,4-di-tert-amilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilo mediante transesterificación

Se extrajeron 4702 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 210 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 79 g de dilaurato de dibutilestaño y 4358 g de 2,4-di-tert-amilfenol a 547 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (12-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 260°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 58 horas.

10

15

20

Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 18,2% en peso de carbamato de bis(2,4-di-tert-amilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilo. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 3-metil-1-butanol.

25

Etapa (12-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de carbamato de bis(2,4-di-tert-amilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilo

30

35

Se recuperaron 287 g de una sustancia que contenía el 99% en peso de 4,4'-metilendi(ciclohexilisocianato) de la tubería -47- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 210°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 0,13 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (12-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en

película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y realizando la reacción durante 11 horas. El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 84%.

5 [Ejemplo 13]

Etapa (13-1): Producción de carbamato de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilo

Una solución que contenía el 29,4% en peso de carbamato de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilo se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (12-1) del Ejemplo 12 con la excepción de la utilización de 1818 g (9,0 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 315 g (1,5 moles) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 2,9 g de metóxido sódico.

10 Etapa (13-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1490 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (13-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 82,6% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 16,8% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,0% en peso de carbamato de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilo.

20 Etapa (13-3): Producción de carbamato de bis(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo mediante transesterificación

Se extrajeron 4987 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 238 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 90 g de dilaurato de dibutilestaño y 4511 g de 2,4-di-tert-butilfenol a 633 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (13-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de

destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 78 horas.

5 Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 18,3% en peso de carbamato de bis(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 3-
10 metil-1-butanol.

Etapa (13-4): Producción de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de carbamato de bis(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo

15 Se recuperaron 325 g de una sustancia que contenía el 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 210°C , ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 0,13 kPa,
20 introduciendo la solución obtenida en la etapa (13-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y realizando la reacción durante 14 horas. El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del
25 83%.

[Ejemplo 14]

Etapa (14-1): Producción de Carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo

30 Una solución que contenía el 29,0% en peso de carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (12-1) del Ejemplo 12 con la excepción de la utilización de 1696 g (9,8 moles) de carbonato de dibutilo, 315 g (1,5 moles) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 2,9 g de metóxido sódico.

35 Etapa (14-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1409 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (14-1) en

lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 84,0% en peso de carbonato de dibutilo y el 14,9% en peso de n-butanol. Además, como resultado del análisis

5 mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 97,3% en peso de carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo.

Etapa (14-3): Producción de carbamato de bis(2,6-dimetilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo mediante transesterificación

10 Se extrajeron 3923 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 194 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 89 g de dilaurato de

15 dibutilestaño y 3447 g de 2,6-dimetilfenol a 595 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (14-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 200°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión

20 atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 350 horas.

Cuando el líquido de reacción se analizó mediante

25 cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 16,8% en peso de carbamato de bis(2,6-dimetilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 97% en peso de 1-butanol.

30 Etapa (14-4): Producción de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de carbamato de bis(2,6-dimetilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo

Se recuperaron 313 g de una solución que contenía el

35 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 210°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 0,13 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (14-3) en el tanque

de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 700 g/h, y realizando la reacción durante 15 horas. El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del

5 80%.

[Ejemplo 15]

Etapas (15-1): Producción de carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo

Una solución que contenía el 27,0% en peso de carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (12-1) del Ejemplo 12 con la excepción de la utilización de 1705 g (9,8 moles) de carbonato de dibutilo, 294 g (1,4 moles) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 0,27 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical

10 Industries, Ltd.).

Etapas (15-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1643 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (15-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 87,7% en peso de carbonato de dibutilo y el 11,7% en peso de n-butanol. Además, como resultado del análisis

20 mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99% en peso de carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo.

Etapas (15-3): Producción de carbamato de bis(2-tert-butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo mediante transesterificación

Se extrajeron 4256 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 181 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 84 g de dilaurato de dibutilestaño y 3980 g de 2-tert-butilfenol a 562 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (15-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 220°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión

30

35

atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 180 horas.

5 Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 15,5% en peso de carbamato de bis(2-tert-butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se
10 descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 1-butanol.

Etapa (15-4): Producción de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de carbamato de bis(2-tert-butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo

Se recuperaron 287 g de una solución que contenía el
15 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 210°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 0,13 kPa,
20 introduciendo la solución obtenida en la etapa (15-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 710 g/h, y realizando la reacción durante 14 horas. El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del
25 78%.

[Ejemplo 16]

Etapa (16-1): Producción de carbamato de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilo

Una solución que contenía el 28,2% en peso de carbamato
30 de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilo se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1440 g (16,0 moles) de carbonato de dimetilo, 336 g (1,6 moles) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 1,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries,
35 Ltd.).

Etapa (16-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1271 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción

de la utilización de la solución obtenida en la etapa (16-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 91,3% en peso de carbonato de dimetilo y el 7,7% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99,4% en peso de carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo.

Etapa (16-3): Producción de carbamato de bis(2,4-di-tert-amilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo mediante transesterificación

Se extrajeron 5151 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 88 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 97 g de dilaurato de dibutilestaño y 4645 g de 2,4-di-tert-amilfenol a 501 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (16-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 80 horas.

Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 19,5% en peso de carbamato de bis(2,4-di-tert-amilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de metanol.

Etapa (16-4): Producción de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de carbamato de bis(2,4-di-tert-amilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilo

Se realizó el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción de calentar el aparato de destilación en película fina -402- a 210°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 0,13 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (16-3) en el tanque

de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y realizando la reacción durante 16 horas. Se recuperaron 323 g de una solución que contenía el 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) de la tubería -52-. El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 77%. [Ejemplo 17]

Etapas (17-1): Producción de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico

10 Se colocaron 1818 g (9,0 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 220 g (1,8 moles) de 2,4-toluendiamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se unieron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después
15 de sustituir el interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 80°C, seguido de la adición de 0,35 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) para iniciar la reacción. Las muestras del
20 líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el punto en el que ya no se detectaba 2,4-toluendiamina. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 29,7% en peso de éster bis(3-
25 metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

Etapas (17-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1422 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción
30 de la utilización de la solución obtenida en la etapa (17-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 78,2% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 21,2% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como
35 resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,0% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

Etapas (17-3): Producción de éster bis(2,4-di-tert-amilfenílico) del

ácido toluen-2,4-dicarbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 5258 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 289 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 109 g de dilaurato de dibutilestaño y 4835 g de 2,4-di-tert-amilfenol a 615 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (17-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 70 horas.

Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 20,0% en peso de éster bis(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de 3-metil-1-butanol.

Etapa (17-4): Producción de toluen-2,4-diisocianato mediante descomposición térmica de éster bis(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se realizó el mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -302- a 200°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (17-3) en el tanque de alimentación -301-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -31- a la velocidad de aproximadamente 1000 g/h, y realizando la reacción durante 15 horas. Se recuperaron 267 g de una solución de la tubería -35-, y como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de toluen-2,4-diisocianato. El rendimiento en base a 2,4-toluendiamina fue del 85%.

[Ejemplo 18]

Etapa (18-1): Producción de éster dibutílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se colocaron 1774 g (10,2 moles) de carbonato de dibutilo y 336 g (1,7 moles) de 4,4'-metilendianilina (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se unieron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir el interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 80°C seguido de la adición de 3,3 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el punto en el que ya no se detectaba 4,4'-metilendianilina. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 30,8% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

Etapa (18-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1452 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (18-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 82,7% en peso de carbonato de dibutilo y el 16,6% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,5% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

Etapa (18-3): Producción de éster bis(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4322 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 226 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 103 g de dilaurato de

dibutilestaño y 3799 g de 2,4-di-tert-amilfenol a 656 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (18-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 62 horas.

10 Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 25,3% en peso de éster bis(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó
15 mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 1-butanol.

Etapa (18-4): Producción de diisocianato de 4,4'-difenilmetano mediante descomposición térmica de éster bis(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

20 Cuando el aparato de destilación en película fina -402- se calentó a 210°C, la presión en el aparato de destilación en película fina se ajustó a aproximadamente 0,1 kPa, la solución obtenida en la etapa (18-3) se introdujo en el tanque de alimentación -401-, se suministró al aparato de destilación en
25 película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y la reacción se realizó durante 11 horas, Se recuperaron 351 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano de la tubería -52-. El rendimiento en base a 4,4'-metilendianilina fue del 83%.

30 [Ejemplo 19]

Etapa (19-1): Producción de éster dibutílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Una solución que contenía el 26,7% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico se
35 obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (18-1) del Ejemplo 18 con la excepción de la utilización de 1583 g (9,1 moles) de carbonato de dibutilo, 257 g (1,3 moles) de 4,4'-metilendianilina y 2,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

Etapa (19-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1342 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (19-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 85,5% en peso de carbonato de dibutilo y el 13,6% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,6% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

Etapa (19-3): Producción de éster bis(2,6-dimetilfenílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 2824 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 160 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 74 g de dilaurato de dibutilestaño y 2441 g de 2,6-dimetilfenol a 475 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (19-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 200°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 662 horas.

Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 18,9% en peso de éster bis(2,6-dimetilfenílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 1-butanol.

Etapa (19-4): Producción de diisocianato de 4,4'-difenilmetano mediante descomposición térmica de éster bis(2,6-dimetilfenílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se recuperaron 244 g de una solución que contenía el

99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano de la tubería -52- realizando el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -402- a 210°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 0,1 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (19-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 700 g/h, y realizando la reacción durante 13 horas.

5

10 El rendimiento en base a 4,4'-metilendianilina fue del 75%.

[Ejemplo 20]

Etapa (20-1): Producción de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Una solución que contenía el 22,7% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2192 g (12,6 moles) de carbonato de dibutilo, 209 g (1,8 moles) de hexametildiamina y 3,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

15

20

Etapa (20-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1845 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (20-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 85,9% en peso de carbonato de dibutilo y el 13,6% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,6% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-(hexanodiil)-bis-carbámico.

25

30

Etapa (20-3): Producción de éster di(2,6-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 5395 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 206 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de obtener una solución homogénea de 550 g del

35

residuo de destilación obtenido en la etapa (20-3), 109 g de dilaurato de dibutilestano y 4950 g de 2,6-di-tert-butilfenol, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, y realizando la reacción durante 86 horas.

5 Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 14,9% en peso de éster di(2,6-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ¹H- y
10 ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 1-butanol.

Etapa (20-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2,6-di-tert-butilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

15 El mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 se realizó con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -302- que se calentó a 200°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la
20 etapa (20-3) que se introdujo en el tanque de alimentación -301-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -31- a la velocidad de aproximadamente 980 g/h, y realizando la reacción durante 13 horas. Se recuperaron 210 g de una solución de la tubería -35-. Como resultado del análisis de la
25 solución mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 70%.

[Ejemplo 21]

30 Etapa (21-1): Producción de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Una solución que contenía el 24,0% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2290 g (11,3 moles) de
35 carbonato de bis(3-metilbutilo), 208,8 g (1,8 moles) de hexametildiamina y 3,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

Etapa (21-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1891 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (21-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 83,6% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 16,1% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,6% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (21-3): Producción de éster di(2-fenilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 3977 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 276 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 110 g de dilaurato de dibutilestaño y 3545 g de 2-fenilfenol a 606 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (21-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 80 horas.

Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 20,0% en peso de éster di(2-fenilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 3-metil-1-butanol.

Etapa (21-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2-fenilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se recuperaron 241 g de una solución de la tubería -35- realizando el mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con

la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -302- a 200°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (21-3) en el tanque de alimentación -301-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -31- a la velocidad de aproximadamente 980 g/h, y realizando la reacción durante 13 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 80%.

[Ejemplo 22]

Etapa (22-1): Producción de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Una solución que contenía el 23,8% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2163 g (10,7 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 197 g (1,7 moles) de hexametildiamina y 3,3 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).

Etapa (22-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1783 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (22-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 83,5% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 16,0% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 97,1 % en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (22-3): Producción de éster di(2,4-bis(α,α-dimetilbencil)fenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4689 g de un líquido de reacción de la

tubería -24- y se recuperaron 259 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la adición de 103 g de dilaurato de dibutilestaño y 4385 g de 2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) a 575 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (22-2) y utilizándolos en forma de una solución homogénea, calentando el aparato de destilación en película fina -202- a 240°C, sustituyendo el interior del aparato de destilación en película fina por nitrógeno a presión atmosférica, suministrando la solución al aparato de destilación en película fina mediante la tubería de suministro -21- a la velocidad de aproximadamente 1200 g/h y realizando la reacción durante 80 horas.

Cuando el líquido de reacción se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 25,8% en peso de éster di(2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 3-metil-1-butanol.

Etapa (22-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se recuperaron 220 g de una solución de la tubería -35- realizando el mismo método que en la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con la excepción del calentamiento del aparato de destilación en película fina -302- a 200°C, ajustando la presión en el aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (22-3) en el tanque de alimentación -301-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -31- a la velocidad de aproximadamente 980 g/h, y realizando la reacción durante 18 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 77%.

[Ejemplo 23]

Se produjo diisocianato de hexametileno en un aparato

de reacción como el mostrado en la figura 5.

Etapa (23-1): Proceso de producción de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Un tanque de agitación -601- (volumen interno: 5 l) se calentó a 80°C. Se transfirió carbonato de bis(3-metilbutilo) al tanque de agitación -601- desde una tubería -60- a la velocidad de 678 g/h con una tubería -62- cerrada, y una solución mezclada de hexametildiamina, 3-metil-1-butanol y metóxido sódico (solución en metanol al 28%) (proporción de mezclado: hexametildiamina 50 partes/3-metil-1-butanol 50 partes/metóxido sódico 0,42 partes) se transfirió simultáneamente desde una tubería -61- a la velocidad de 112 g/h. Después de 4 horas, la tubería -62- se abrió con una tubería -63- cerrada, y se inició la transferencia del líquido de reacción a un tanque -602- a la velocidad de 790 g/h. La tubería -62- se mantuvo a 80°C para impedir la precipitación de sólidos desde el líquido de reacción.

Cuando el líquido de reacción transferido a una tubería -602- se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 20,3% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (23-2): Proceso de destilación del componente de bajo punto de ebullición

Un aparato de destilación en película fina -603- (área superficial conductora del calor de 0,2 m², Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) se calentó a 150°C y la presión dentro del aparato se ajustó a aproximadamente 0,02 kPa.

La solución almacenada en el tanque -602- se transfirió al aparato de destilación en película fina -603- de la tubería -63- a la velocidad de 790 g/h donde un componente de bajo punto de ebullición contenido en la solución se retiró por destilación. El componente de bajo punto de ebullición que se había retirado por destilación se extrajo del aparato de destilación en película fina -603- mediante una tubería -64-. Por otro lado, un componente de alto punto de ebullición se extrajo del aparato de destilación en película fina -603- mediante una tubería -65- mantenida a 150°C, y se transfirió a un tanque de agitación -604- mantenido a 120°C. Al mismo tiempo, se transfirió 2,4-di-tert-amilfenol mediante una tubería -66- al tanque de agitación -604- a la velocidad de 1306 g/h, y se transfirió dilaurato de dibutilestaño a un tanque de

agitación -604- mediante una tubería -67- a la velocidad de 29 g/h.

El líquido mezclado preparado en el tanque de agitación -604- se transfirió a un tanque -605- mediante una tubería 68 con una tubería -69- cerrada, y se almacenó en el tanque -605-. Cuando la solución almacenada en el tanque -605- se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 10,7% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (23-3): Proceso de producción de éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Un aparato de destilación en película fina -606- (área superficial conductora del calor de 0,2 m², Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) se calentó a 240°C.

Se realizó una reacción de transesterificación transfiriendo un líquido mezclado de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, 2,4-di-tert-amilfenol y dilaurato de dibutilestaño almacenando en el tanque -605- al aparato de destilación en película fina -606- mediante una tubería -69- a la velocidad de 1496 g/h con una tubería -72- cerrada. Un gas mezclado que contenía 3-metil-1-butanol y 2,4-di-tert-amilfenol se extrajo de una tubería -73- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -606-, y se suministró a una columna de destilación -607-. El 3-metil-1-butanol y el 2,4-di-tert-amilfenol se separaron en la columna de destilación -607-, y el 2,4-di-tert-amilfenol se devolvió a la parte superior del aparato de destilación en película fina -606- mediante una tubería -74- provista en la parte inferior de la columna de destilación -607-. Un líquido de reacción se extrajo de una tubería -70- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -606-, y se suministró al aparato de destilación en película fina -606- mediante una tubería -71-. Cuando el éster di(2,4-di-tert-amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico en el líquido de reacción extraído de la tubería -70- alcanzó el 20,3% en peso, la tubería -72- se abrió con la tubería -75- cerrada y el líquido de reacción se transfirió a un tanque -608-.

Etapa (23-4): Proceso de producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(2,4-di-tert-

amilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

La solución almacenada en el tanque -608- se suministró a un aparato de destilación en película fina -609- (área superficial conductora del calor de 0,2 m², Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) calentado a 200°C y ajustado a una presión interna de aproximadamente 1,3 kPa mediante la tubería -75- a la velocidad de 1395 g/h. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno se extrajo de una tubería -77- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -609- y se suministró a una columna de destilación -610-. La separación por destilación se realizó en la columna de destilación -610-, y se recuperó diisocianato de hexametileno de una tubería -79- a la velocidad de 72 g/h.

[Ejemplo comparativo 1]

15 Etapa (A-1): Producción de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se obtuvieron 1044 g de una solución que contenía el 29,6% en peso de éster metílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 882 g (9,8 moles) de carbonato de dimetilo y 162 g (1,4 moles) de hexametildiamina, añadiendo un agitador, y utilizando 2,7 g de metóxido sódico.

Etapa (A-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 729 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (A-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 87,5% en peso de carbonato de dimetilo y el 11,7% en peso de metanol. Como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,2% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

35 Etapa (A-3): Producción de éster difenílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4101 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 65 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo

1 con la excepción de la utilización de 316 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (A-2) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 85 g de dilaurato de dibutilestano y 3770 g de fenol (para extracción de
5 ácido nucleico, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón), ajustando la unidad de calentamiento del aparato de destilación en película fina a 180°C y realizando la reacción durante 430 horas. El líquido de reacción extraído contenía el 8,7% en peso de éster difenílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

10 Etapa (A-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster difenílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se realizó el mismo método que en la etapa (5-4) del Ejemplo 5 con la excepción del calentamiento del aparato de
15 destilación en película fina -402- a 200°C, ajustando la presión dentro del aparato de destilación en película fina a aproximadamente 1,3 kPa, introduciendo la solución obtenida en la etapa (A-3) en el tanque de alimentación -401-, suministrando al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a
20 la velocidad de aproximadamente 680 g/h, y realizando la reacción durante 11 horas. Se recuperaron 134 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno de la tubería -47-. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 57%. Además, un sólido de color negro se adhirió a las paredes laterales del
25 aparato de destilación en película fina -402- una vez completada la etapa (A-4).

[Ejemplo comparativo 2]

Etapa (B-1): Producción de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

30 Se obtuvieron 2146 g de una solución que contenía el 23,1% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1970 g (9,8 moles) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 174 g (1,5 moles)
35 de hexametilendiamina, añadiendo un agitador, y utilizando 2,9 g de metóxido sódico.

Etapa (B-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1631 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción

de la utilización de la solución obtenida en la etapa (B-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 84,2% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 15,4% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 96,7% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

10 Etapa (B-3): Producción de éster di(4-metilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4978 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 185 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 510 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (B-2) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), utilizando 91 g de dilaurato de dibutilestaño y 4645 g de 4-metilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos), y realizando la reacción durante 58 horas. El líquido de reacción extraído contenía el 8,1% en peso de éster di(4-metilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

20 Etapa (B-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(4-metilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se realizó una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 4.

30 El aparato de destilación en película fina -402- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución obtenida en la etapa (B-3) se introdujo en el tanque de alimentación -401- y se suministró al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h. Un componente líquido se extrajo de la tubería -43- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -402-, y se devolvió al tanque de alimentación -401- mediante la tubería -44-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de

hexametileno y 4-metilfenol se extrajo de la tubería -42- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -402-. El componente gaseoso se introdujo en la columna de destilación -403- donde el diisocianato de hexametileno y el 4-metilfenol se separaron, el 4-metilfenol se extrajo de la tubería -45- conectada a la parte superior de la columna de destilación -403-, el diisocianato de hexametileno se extrajo de la tubería -47- provista en una fase intermedia de la columna de destilación -403-, una sustancia de alto punto de ebullición se extrajo de la tubería -46- provista en la parte inferior de la columna de destilación -403-, y una parte se devolvió al tanque de alimentación -401- mediante la tubería -44-. Cuando la reacción se realizó durante 11 horas, se recuperaron 114 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno de la tubería -47-. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 57%. Además, un sólido de color negro se adhirió a las paredes laterales del aparato de destilación en película fina -402- una vez completada la etapa (B-4).

[Ejemplo comparativo 3]

20 Etapa (C-1): Producción de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se colocaron 1818 g (10,5 moles) de carbonato de dibutilo producido utilizando el método del Ejemplo de referencia 2 y 220 g (1,9 moles) de hexametildiamina en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se unieron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir el interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp.) calentado a 80°C, seguido de la adición de 3,7 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el punto en el que ya no se detectaba hexametildiamina. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 28,3% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (C-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1444 g de un destilado realizando el

mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (C-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 80,9% en peso de carbonato de dibutilo y el 18,6% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 98,0% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

5
10 Etapa (C-3): Producción de éster di(4-octilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 6122 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 182 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 594 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (6-3) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), añadiendo 114 g de dilaurato de dibutilestaño y 5611 g de 4-octilfenol y utilizándolos en forma de una solución homogénea, introduciéndola en el tanque de alimentación -201-, calentando el aparato de destilación en película fina -202- que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² a 240°C, y realizando la reacción durante 86 horas.

15
20
25 Cuando el líquido de reacción extraído se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 11,5% en peso de éster di(4-octilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99,0% en peso de 1-butanol.

30 Etapa (C-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(4-octilfenílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se realizó una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción como el mostrado en la figura 3.

35 El aparato de destilación en película fina -302- que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución obtenida en

la etapa (C-3) se introdujo en el tanque de alimentación -301- y se suministró al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -31- a la velocidad de aproximadamente 980 g/h. Un componente líquido se extrajo de la tubería -33- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -302-, y se devolvió al tanque de alimentación -301- mediante la tubería -34-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 4-octilfenol se extrajo de la tubería -32- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -302-. El componente gaseoso se introdujo en la columna de destilación -303- donde el diisocianato de hexametileno y el 4-octilfenol se separaron, y una parte de 4-octilfenol se devolvió al tanque de alimentación -301- a través de la tubería -34- mediante la tubería -36- provista en la parte inferior de la columna de destilación -303-. Cuando la reacción se realizó durante 13 horas, se recuperaron 167 g de una solución de la tubería -35-, y como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^1H - y ^{13}C -RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametildiamina fue del 53%. Además, un sólido de color negro se adhirió a las paredes laterales del aparato de destilación en película fina -302- una vez completada la etapa (C-4).

[Ejemplo comparativo 4]

Etapa (D-1): Producción de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se colocaron 1914 g (11,0 moles) de carbonato de dibutilo producido utilizando el método del Ejemplo de referencia 2 y 232 g (2,0 moles) de hexametildiamina en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se unieron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir el interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite calentado a 80°C seguido de la adición de 0,37 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el punto en el que ya no se detectaba hexametildiamina. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la

solución contenía el 28,3% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapas (D-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1532 g de un destilado realizando el mismo método que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (D-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 80,9% en peso de carbonato de dibutilo y el 18,5% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 99,5% en peso de éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapas (D-3): Producción de éster di(3-octiloxílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico mediante transesterificación

Se extrajeron 4203 g de un líquido de reacción de la tubería -24- y se recuperaron 250 g de una solución de la tubería -27- provista en la parte superior de la columna de destilación -203- realizando el mismo método que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 605 g del residuo de destilación obtenido en la etapa (6-3) en lugar del residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2), añadiendo 120 g de dilaurato de dibutilestaño y 3727 g de 3-octanol (Aldrich Corp., Estados Unidos) y utilizándolo en forma de una solución homogénea, introduciéndola en el tanque de alimentación -201-, calentando el aparato de destilación en película fina -202- que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² a 175°C, y realizando la reacción durante 180 horas.

Cuando el líquido de reacción extraído se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 17,1% en peso de éster di(3-octiloxílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando la solución recuperada de la tubería -27- se analizó mediante análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99,0% en peso de 1-butanol.

Etapas (D-4): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(3-octiloxílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se realizó una reacción de descomposición térmica en un

aparato de reacción como el mostrado en la figura 4.

El aparato de destilación en película fina -402- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución obtenida en la etapa (D-3) se introdujo en el tanque de alimentación -401- y se suministró al aparato de destilación en película fina mediante la tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 680 g/h. Un componente líquido se extrajo de la tubería -43- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -402-, y se devolvió al tanque de alimentación -401- mediante la tubería -44-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 3-octanol se extrajo de la tubería -42- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -402-. El componente gaseoso se introdujo en la columna de destilación -403- donde el diisocianato de hexametileno y el 3-octanol se separaron, el 3-octanol se extrajo de la tubería -45- conectada a la parte superior de la columna de destilación -403-, se extrajo diisocianato de hexametileno de la tubería -47- provista en una fase intermedia de la columna de destilación -403-, se extrajo una sustancia de alto punto de ebullición de la tubería -46- provista en la parte inferior de la columna de destilación -403-, y una parte se devolvió al tanque de alimentación -401- mediante la tubería -44-. Cuando la reacción se realizó durante 11 horas, se recuperaron 149 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno de la tubería -47-. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 45%. Además, un sólido de color negro se adhirió a las paredes laterales del aparato de destilación en película fina -402- una vez completada la etapa (D-4).

Aplicabilidad industrial

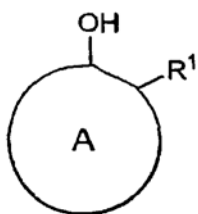
Dado que el proceso de producción de isocianato según la presente invención permite producir eficazmente isocianatos sin utilizar el extremadamente tóxico fosgeno, el proceso de producción de la presente invención es extremadamente útil desde el punto de vista industrial y tiene un alto valor comercial.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir un isocianato, que comprende las etapas de:

5 hacer reaccionar a un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxí aromático para obtener un carbamato de arilo que tiene un grupo derivado del compuesto hidroxí aromático; y someter al carbamato de arilo a una reacción de descomposición, en el que el compuesto hidroxí aromático es un compuesto hidroxí aromático que se representa mediante la siguiente fórmula (1) y que tiene un sustituyente R^1 , como mínimo, en una posición orto de un grupo hidroxilo:

10



(1)

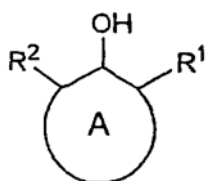
15 en la que el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático en forma de un único o de múltiples anillos que pueden tener un sustituyente y que tienen de 6 a 20 átomos de carbono;

R^1 representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno; y R^1 puede unirse a A para formar una estructura de anillo.

20

25

2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el compuesto hidroxí aromático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (2):



(2)

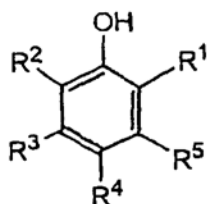
en la que el anillo A y R¹ son iguales a como se han definido anteriormente,

R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos, 5
10
conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y R² puede unirse a A para formar una estructura de anillo.

3. Proceso, según la reivindicación 2, en el que en la 15
fórmula (2), un número total de los átomos de carbono que constituyen R¹ y R² es de 2 a 20.

4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el anillo A del compuesto hidroxí aromático comprende una estructura que contiene, como mínimo, una estructura 20
seleccionada entre el grupo compuesto por un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno.

5. Proceso, según la reivindicación 4, en el que el compuesto hidroxí aromático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (3):



(3)

25

en la que R¹ y R² son iguales a como se han definido anteriormente,

y

cada uno de R³, R⁴ y R⁵ representa independientemente un átomo de

5 hidrógeno o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno.

10 6. Proceso, según la reivindicación 5, en el que el compuesto hidroxil aromático es tal que en la fórmula (3), cada uno de R^1 y R^4 representa independientemente un grupo representado mediante la siguiente fórmula (4), y R^2 , R^3 y R^5 representan un átomo de hidrógeno:



en la que X representa una estructura ramificada seleccionada entre las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (5) y (6):



20 en las que R^6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

25 7. Proceso, según la reivindicación 5, en el que el compuesto hidroxil aromático es tal que en la fórmula (3), R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y cada uno de R^2 y R^4 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el éster de ácido carbámico es un éster de ácido carbámico alifático, y un componente de bajo punto de ebullición formado con el carbamato de arilo es un alcohol alifático.

5 9. Proceso, según la reivindicación 8, en el que el éster de ácido carbámico alifático es un éster de ácido policarbámico alifático.

10. Proceso, según la reivindicación 8, que comprende además las etapas de:

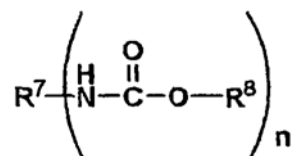
10 suministrar de forma continua el éster de ácido carbámico alifático y el compuesto hidroxí aromático a un recipiente de reacción para hacer reaccionar al éster de ácido carbámico alifático y al compuesto hidroxí aromático dentro del recipiente de reacción;

15 recuperar un componente de bajo punto de ebullición formado en forma de un componente gaseoso; y
extraer de forma continua un líquido de reacción que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxí aromático de una parte inferior del recipiente de reacción.

20 11. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la reacción de descomposición es una reacción de descomposición térmica, y es una reacción en la que se forman un isocianato correspondiente y un compuesto hidroxí aromático a partir del carbamato de arilo.

25 12. Proceso, según la reivindicación 11, en el que, como mínimo, un compuesto del isocianato y el compuesto hidroxí aromático formados mediante la reacción de descomposición térmica del carbamato de arilo se recupera en forma de un componente gaseoso.

30 13. Proceso, según la reivindicación 8, en el que el éster de ácido carbámico alifático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (7):



(7)

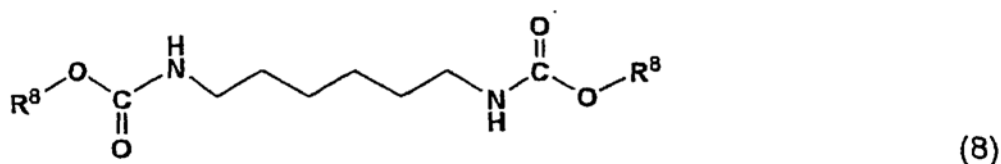
en la que R⁷ representa un grupo seleccionado entre el grupo

compuesto por un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y teniendo una valencia de n,

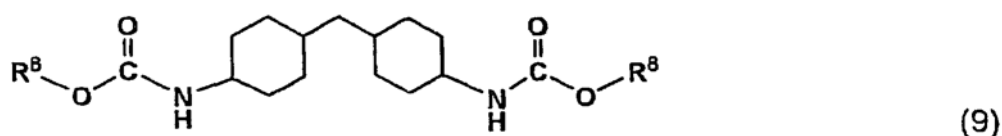
R^8 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y que contiene un átomo seleccionado entre un átomo de carbono, un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno, y n representa un número entero de 1 a 10.

14. Proceso, según la reivindicación 13, en el que el éster de ácido carbámico alifático es tal que R^8 en el compuesto representado mediante la fórmula (7) es un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

15. Proceso, según la reivindicación 14, en el que el éster de ácido carbámico alifático es, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo compuesto por compuestos representados por las siguientes fórmulas (8), (9) y (10):



20



en las que R^8 es un grupo seleccionado entre el grupo compuesto por un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

FIG. 1

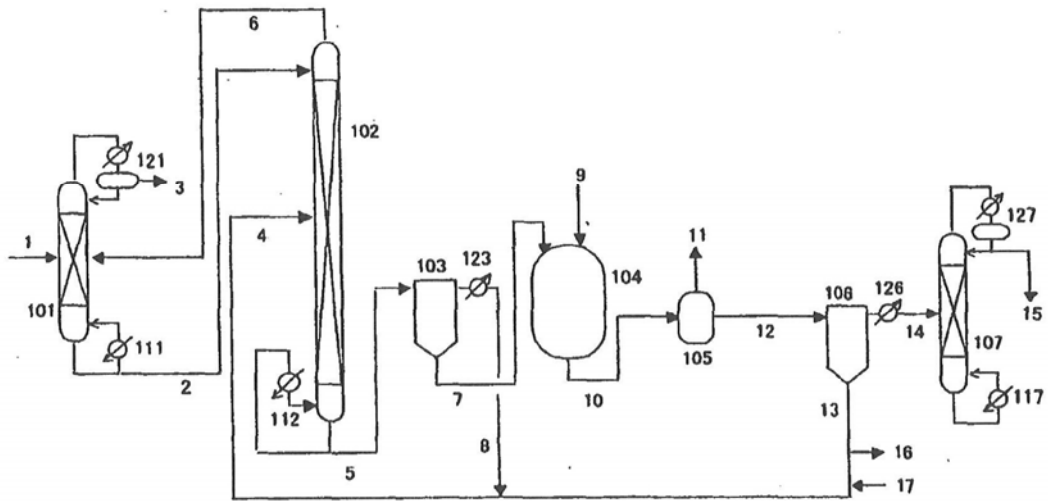


FIG. 2

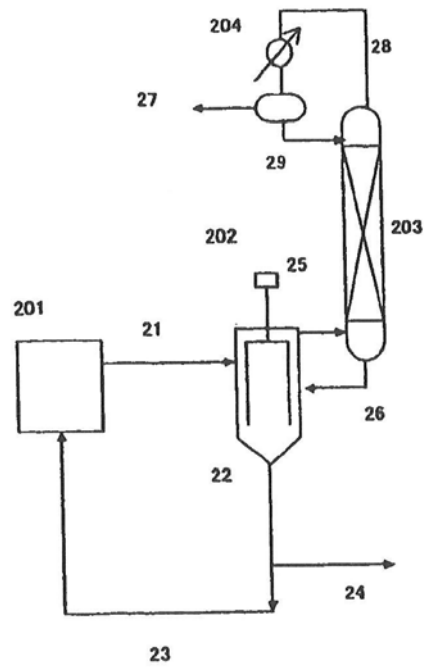


FIG. 3

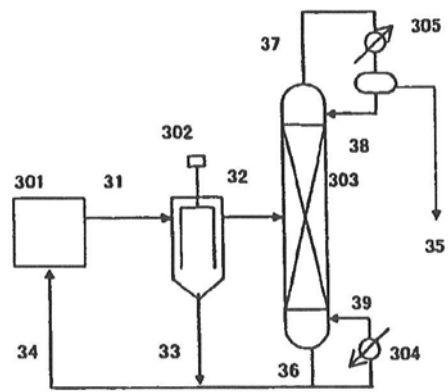


FIG. 4

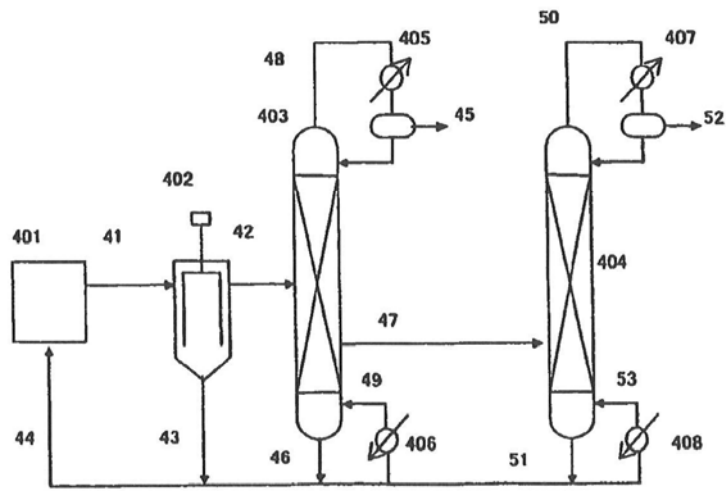


FIG. 5

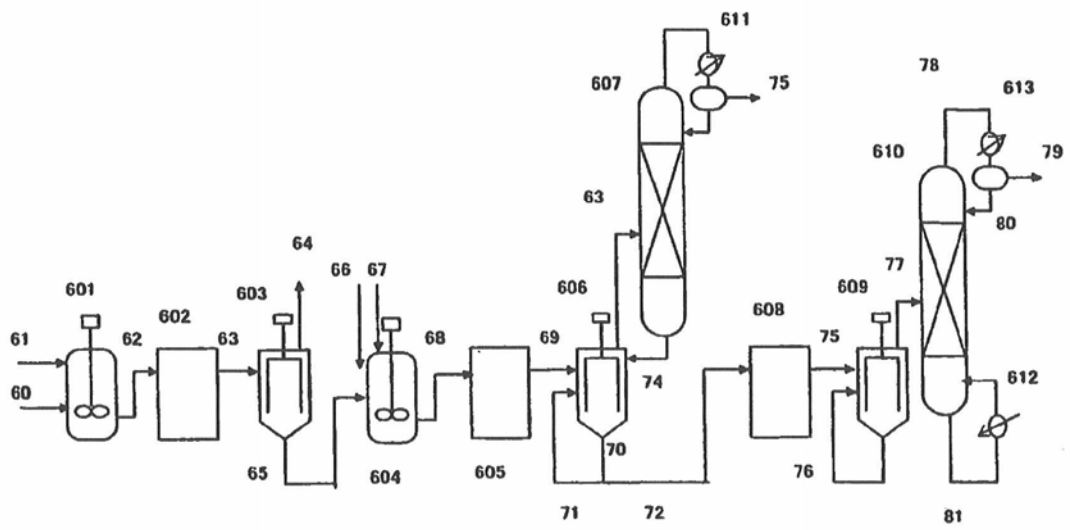


FIG. 6

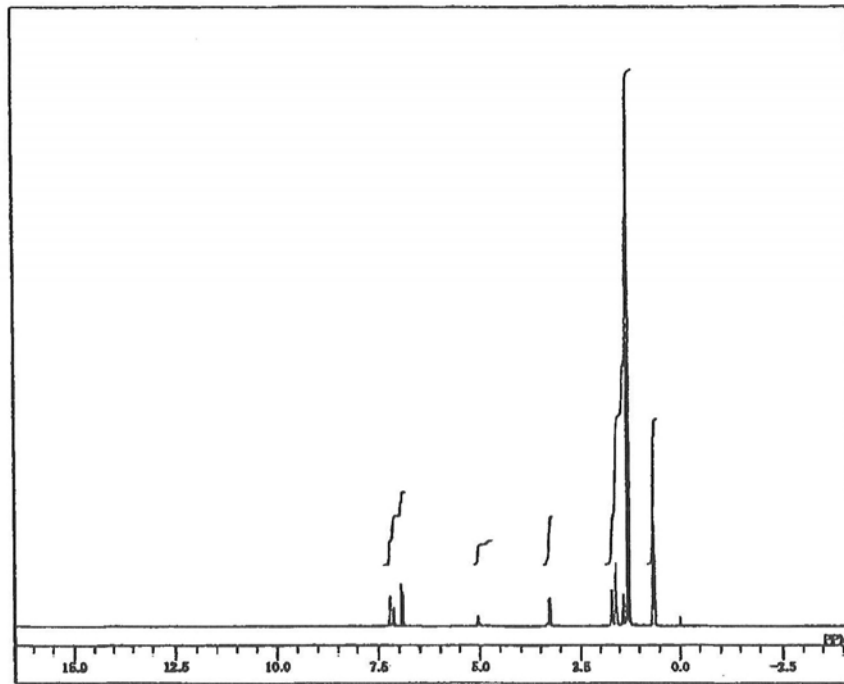


FIG. 7

