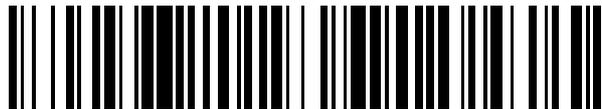


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 731**

51 Int. Cl.:

C07C 263/04 (2006.01)
C07C 37/055 (2006.01)
C07C 271/58 (2006.01)
C08G 64/12 (2006.01)
C08G 64/42 (2006.01)
C07C 39/16 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2008 E 08851982 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2213658**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de isocianatos y compuestos hidroxí aromáticos**

30 Prioridad:

19.11.2007 JP 2007299703
19.11.2007 JP 2007299497
19.11.2007 JP 2007299504

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2015

73 Titular/es:

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105, KANDA JINBOCHO, CHIYODA-KU
TOKYO 101-8101, JP

72 Inventor/es:

SHINOHATA, MASAOKI y
MIYAKE, NOBUHISA

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 551 731 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de isocianatos y compuestos hidroxí aromáticos

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de compuestos de isocianato y de compuestos hidroxí aromáticos, que son útiles como materias primas para policarbonatos aromáticos.

10 Antecedentes de la técnica

15 Los plásticos se utilizan como materiales de producto en todos los sectores de la vida diaria, y la cantidad de plásticos utilizados aumenta cada año. Junto con este aumento, la cantidad de plásticos desechados también es extremadamente elevada, resultando así en que el tratamiento de plásticos se vuelve una cuestión social significativa.

20 Actualmente, la mayoría de productos de plástico se eliminan simplemente incinerándose o enterrándose al finalizar su utilización. No obstante, cuando los residuos plásticos que tienen un elevado calor de combustión en términos de calorías se eliminan mediante incineración en un incinerador de residuos ordinario, tiene lugar una combustión anómala que provoca daños en el horno incinerador. Además, esta forma de eliminación no sólo da como resultado un derroche de recursos, sino que también crea problemas medioambientales en términos de contaminación medioambiental y descarga de gas de dióxido de carbono. De esta manera, es extremadamente importante reciclar los residuos plásticos desde el punto de vista de la formación, además, de una sociedad recicladora.

25 Los métodos utilizados para reciclar residuos plásticos incluyen el reciclaje de material, en el que los residuos plásticos se reutilizan tal cual, el reciclaje químico, en el que los residuos plásticos se degradan químicamente seguido de una recuperación de monómeros y otras materias primas químicas útiles, y el reciclaje térmico, en el que se recupera la energía térmica de los residuos plásticos. Entre estos, dado que el reciclaje de material va acompañado de un tratamiento térmico de los residuos plásticos, el tratamiento térmico tiene un efecto considerable tanto en las propiedades químicas como en las propiedades físicas de los residuos plásticos, y con frecuencia resulta en problemas como el deterioro de la resistencia al impacto, la deformación bajo carga o a elevadas temperaturas, la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión, la fluidez y otras propiedades. Además, aunque el reciclaje térmico ofrece la ventaja de ser capaz de inhibir la cantidad de combustibles fósiles utilizados como resultado de la utilización efectiva de la energía térmica, también existen numerosos problemas, tales como daños en el horno incinerador, la descarga de gas de dióxido de carbono y la necesidad de implementar medidas contra las dioxinas, tal como se ha descrito anteriormente.

40 Las resinas de policarbonato aromáticas constituyen un plástico de ingeniería típico que tiene una transparencia, propiedades ópticas y propiedades mecánicas superiores, y son materiales de un valor añadido extremadamente elevado utilizados en un amplio intervalo de aplicaciones, tales como CD, DVD y otros sectores ópticos, varios electrodomésticos, cámaras, teléfonos móviles, equipos de ofimática, equipos médicos, automóviles y otros sectores industriales, deportes y otros sectores recreativos, y materiales de techado, materiales de vidrio alternativos y otros sectores de la construcción.

45 Se han propuesto diversos métodos hasta ahora para el reciclaje químico de policarbonatos aromáticos.

50 Según el documento no de patente 1, aunque se describe un procedimiento para obtener bisfenol A mediante la descomposición química de resina de policarbonato con agua amoniacal, la descomposición de la resina de policarbonato requiere un elevado periodo de tiempo, resultando así en el problema de ser inadecuada para el procesamiento de grandes volúmenes de residuos plásticos.

55 Además, el documento de patente 1 da a conocer un procedimiento para recuperar bisfenol A descomponiendo resina de policarbonato por adición de agua amoniacal y un solvente orgánico en forma de cloruro de aluminio a una resina de policarbonato. No obstante, existen muchos casos en los que la descomposición química del policarbonato requiere un elevado periodo de tiempo también con este procedimiento.

60 Entre los ejemplos de los procedimientos para acortar el tiempo requerido para descomponer las resinas de policarbonato de esta manera pueden incluirse un procedimiento para recuperar materiales útiles de los residuos plásticos que tienen resina de policarbonato como componente principal de los mismos dado a conocer en el documento de patente 2, que comprende una etapa de descomposición química de una resina de policarbonato en una solución que contiene residuos plásticos y un agente de descomposición en forma de amina primaria, y una etapa de recuperación del producto de descomposición en forma de material útil. En este procedimiento, la resina de policarbonato se hace reaccionar con un exceso de una amina primaria equivalente a seis o más veces el número de moles de grupos de éster de ácido carbónico, tal como se calcula a partir del peso molecular de las unidades repetitivas de la resina de policarbonato, seguido de una recuperación de los materiales útiles, tales como el producto de degradación en forma de bisfenol A y derivados de urea. Además, según el documento no de patente 2,

se describe que el bisfenol A y la 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) se obtienen mediante la descomposición de policarbonato con N,N'-dimetil-1,2-diaminoetano. Entre estos productos de recuperación, aunque se puede imaginar fácilmente que el bisfenol A se utilice como materia prima para la fabricación de resina de policarbonato, no existen descripciones en cuanto al uso de los derivados de urea o DMI, y la utilidad de los mismos no está clara.

5 Además, según el documento de patente 3, por ejemplo, se da a conocer un procedimiento para obtener bisfenoles y carbonato de diarilo descomponiendo la resina de policarbonato llevando a cabo una reacción de transesterificación entre la resina de policarbonato y el fenol en presencia de un catalizador. Se describe para el efecto que los monómeros obtenidos por este procedimiento pueden volverse a condensar para fabricar plásticos de polímero. Además, en el documento de patente 4, por ejemplo, se da a conocer un procedimiento para recuperar los materiales útiles de los residuos plásticos compuestos principalmente por policarbonato, por el que los productos de descomposición se recuperan en forma de materiales útiles mediante la descomposición química de la resina de policarbonato en una solución que contiene un solvente orgánico que hace que la resina de policarbonato se disuelva o hinche, una amina terciaria y un alcohol inferior. En este procedimiento, los ejemplos de los materiales útiles recuperados se enumeran como bisfenol A y éster de ácido carbónico. Dado que cada uno de estos procedimientos requiere que un catalizador alcalino descomponga el policarbonato mediante una reacción de transesterificación, existen numerosos casos en los que el procedimiento se vuelve complejo, por ejemplo, haciéndose necesaria la desactivación del catalizador alcalino durante la separación y la purificación de los productos de descomposición.

20 Como ejemplo de procedimiento que no requiere catalizador, el documento no de patente 3 da a conocer un procedimiento para fabricar bisfenol A mediante la hidrolización del policarbonato en condiciones supercríticas (condiciones acuosas supercríticas o acuosas subcríticas). Aunque no existe ninguna descripción en cuanto al rendimiento y la eficiencia de la reacción no se establece claramente en este documento, dado que la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de elevada temperatura y elevada presión, no solamente existe la posibilidad de la aparición concurrente de la descomposición térmica del bisfenol A bajo dichas condiciones, sino que también, debido a la acidez extremadamente fuerte de la misma agua bajo condiciones acuosas supercríticas, conjuntamente con la elevada temperatura, superior a 300°C, y una elevada presión, superior a 200 atm, el aparato y el equipo se vuelven excesivamente complejos, haciendo que sea difícil llevar a cabo el procedimiento de manera económica.

30 El documento de patente 5 da a conocer un procedimiento para recuperar el bisfenol aromático y el éster de ácido carbónico formados por reacción del policarbonato obtenido mediante la fusión y el filtrado de un medio de grabación óptico en forma de disco con un alcohol alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en un estado subcrítico o supercrítico. En este procedimiento, además de que el recipiente de reacción es grande, dado que se utiliza un exceso de alcohol alifático con respecto al policarbonato, similar al caso del procedimiento descrito en el documento no de patente 3, dado que se requiere que el recipiente de reacción tenga un diseño capaz de soportar un estado de elevada temperatura y elevada presión, los reactores grandes utilizados en plantas comerciales típicas encuentran dificultades en términos de diseño y economía.

40 Aunque los policarbonatos tienen una estructura típica en la que, por ejemplo, una unidad de bisfenol A y una unidad carbonilo están dispuestas alternativamente en una cadena de polímero, los procedimientos de reciclaje químico dados a conocer hasta ahora dan a conocer tecnologías que sólo intentan reciclar de manera efectiva una de estas unidades, o tecnologías que sólo intentan recuperar el bisfenol A. En cambio, no han habido ejemplos exitosos de reciclaje químico de ambas unidades en forma de compuestos efectivos con un elevado rendimiento de recuperación.

De esta manera, aunque ha habido un fuerte deseo de desarrollo de un procedimiento para reciclar químicamente resinas de policarbonato aromáticas residuales, todavía no se ha encontrado un procedimiento efectivo.

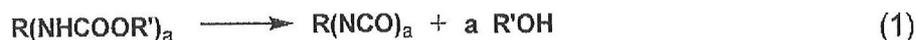
50 Tal como se ha descrito anteriormente, las resinas de policarbonato están formadas por unidades de bisfenol A y de carbonilo, por ejemplo. La recuperación de esta unidad de carbonilo en forma de compuesto industrialmente efectivo es un aspecto importante del reciclaje químico de las resinas de policarbonato. Entre los ejemplos de compuestos industrialmente efectivos que tienen un grupo carbonilo pueden incluirse ésteres de ácido carbónico e isocianatos. Los isocianatos se utilizan ampliamente como materias primas para la fabricación de espumas de poliuretano, pinturas y adhesivos. El procedimiento utilizado más comúnmente para la fabricación industrial de isocianatos consiste en la reacción de un compuesto de amina con fosgeno (método del fosgeno), y casi toda la cantidad de isocianatos fabricados en todo el mundo se fabrican según el método del fosgeno. No obstante, el método del fosgeno presenta numerosos problemas.

60 En primer lugar, este método requiere la utilización de una gran cantidad de fosgeno como materia prima. El fosgeno es extremadamente tóxico y requiere unas precauciones de manipulación especiales para evitar la exposición de los manipuladores al mismo, y también requiere aparatos especiales para eliminar la toxicidad de los residuos.

65 En segundo lugar, dado que se produce cloruro de hidrógeno altamente corrosivo en grandes cantidades como subproducto del método del fosgeno, además de requerir un procedimiento para eliminar la toxicidad del cloruro de hidrógeno, en muchos casos los isocianatos fabricados contienen cloro hidrolítico, lo que puede tener un efecto

perjudicial en la resistencia a la intemperie y en la resistencia al calor de los productos de poliuretano, en el caso de utilizar los isocianatos fabricados utilizando el método del fosgeno.

Con respecto a estos antecedentes, se ha buscado un procedimiento para la fabricación de isocianatos que no utilice fosgeno. Un ejemplo de método para la fabricación de compuestos de isocianato sin utilizar fosgeno que se ha propuesto comprende la descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico. Hace tiempo que se conoce que los isocianatos y los compuestos hidroxí se obtienen mediante la descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico (véase, por ejemplo, el documento no de patente 4). La reacción básica se muestra mediante la siguiente fórmula:

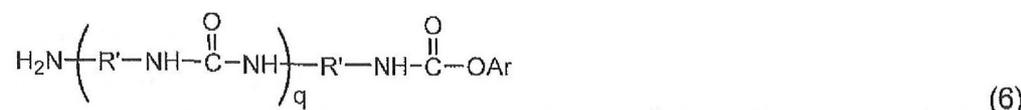
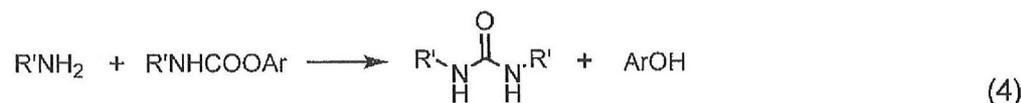
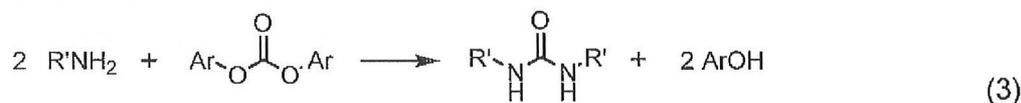


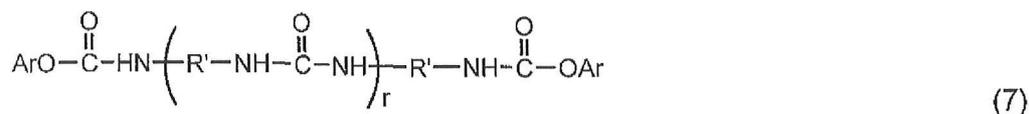
(en la que R representa un residuo orgánico que tiene una valencia de a, R' representa un residuo orgánico monovalente y a representa un número entero de 1 o más)

Entre los ésteres de ácido carbámico, los carbamatos de arilo, en los que el grupo éster es un grupo aromático, ofrecen la ventaja de permitir el ajuste de una temperatura menor para la reacción de descomposición térmica en comparación con los carbamatos de alquilo, en los que el grupo éster es un grupo alquilo (véase, por ejemplo, el documento de patente 6). Por ejemplo, el documento de patente 21 describe un procedimiento para la preparación de isocianatos aromáticos, en el que la primera etapa de reacción de este procedimiento comprende la reacción entre una amina aromática y un carbonato orgánico, en la que los carbonatos orgánicos utilizados son ésteres de alquilo de ácido carbónico. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado entre sales orgánicas e inorgánicas de un metal seleccionado entre Zn, Sn, Pb y Cu. El catalizador debe ser eliminado posteriormente y el aril alquil uretano fabricado debe ser pirolizado para fabricar isocianato.

Hasta ahora se han dado a conocer diversos procedimientos como procedimientos para fabricar carbamatos de arilo. El documento de patente 7 da a conocer la obtención de un monocarbamato de alquilarilo con un rendimiento del 90 al 95% mediante la reacción de una monoamina de alquilo y un carbonato de diarilo en presencia de un solvente, tal como benceno, dioxano o tetracloruro de carbono. Además, el documento de patente 8 propone un procedimiento para la fabricación continua de metilcarbamato de fenilo a partir de metilamina y carbonato de difenilo.

No obstante, cada uno de estos procedimientos produce carbamato de alquil arilo utilizando una monoamina de alquilo inferior para la amina y no constituye un procedimiento para fabricar un policarbamato de alquil arilo. En el caso de fabricar un éster arílico de ácido policarbámico de alquilo correspondiente a partir de una poliamina de alquilo, tal como diamina de alquilo o triamina de alquilo, existen problemas difíciles que son completamente diferentes de los del caso en que se utiliza una monoamina de alquilo. Esto se debe a que, aunque sólo se producen compuestos de urea como subproductos debido a las reacciones secundarias representadas por la fórmula (3) y/o la fórmula (4), además de la reacción representada por la fórmula (2) en el caso de una monoamina de alquilo, en el caso de una poliamina de alquilo, tal como una diamina de alquilo o una triamina de alquilo, se producen un número extremadamente elevado de tipos de compuestos de urea como subproductos, tal como los compuestos representados por la fórmula (5) y/o la fórmula (6) y/o la fórmula (7).





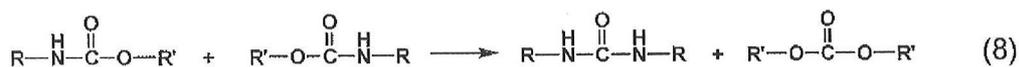
(donde R' representa un grupo alquilo monovalente o un grupo aromático, Ar representa un grupo aromático monovalente, y p, q y r representan respectivamente un número entero de 1 o más).

En concreto, existen los problemas de que estas diversas reacciones secundarias de compuestos de urea provocan una disminución del rendimiento del compuesto objetivo en forma de policarbamato de alquil arilo, así como la extrema dificultad de la separación y la purificación del producto objetivo a partir de una mezcla de estos compuestos de urea y compuestos de poliurea.

Aunque el documento de patente 9 describe un procedimiento para sintetizar un uretano aromático mediante la reacción de una amina aromática y un carbonato de diarilo en presencia de un catalizador de ácido de Lewis a una temperatura de entre 140 y 230°C, en este procedimiento, el uso de un ácido de Lewis también resulta en el problema de la corrosión del aparato, así como en la dificultad de la separación y recuperación del producto.

El documento de patente 10 da a conocer un procedimiento para la fabricación de policarbamato de alquil arilo, que comprende el uso de entre 1 y 3 equivalentes de carbonato de diarilo con respecto a 1 equivalente de grupo amino de la poliamina de alquilo, que utiliza un compuesto hidroxilo aromático como solvente de la reacción, y lleva a cabo la reacción en el estado de una solución sustancialmente homogénea cuando produce éster de arilo de ácido policarbámico de alquilo mediante la reacción de poliamina de alquilo y carbonato de diarilo. Según este documento de patente, se obtiene el éster de arilo de ácido policarbámico de alquilo con una elevada selectividad y un elevado rendimiento, normalmente del 96% o mayor y del 98% o mayor en sus realizaciones preferentes. No obstante, dado que se ha confirmado la formación de compuestos de urea, aunque en muy pequeñas cantidades, este procedimiento es incapaz de evitar completamente la formación de compuestos de urea.

Por otra parte, la descomposición térmica de los ésteres de ácido carbámico es susceptible de presentar simultáneamente diversas reacciones secundarias irreversibles, tales como reacciones de desnaturalización térmica no deseables para los ésteres de ácido carbámico o la condensación de los isocianatos formados por la descomposición térmica. Entre los ejemplos de estas reacciones secundarias pueden incluirse una reacción en la que se forman enlaces de urea, tal como se representa en la siguiente fórmula (8), una reacción en la que se forman carbodiimidas, tal como se representa mediante la siguiente fórmula (9) y una reacción en la que se forman isocianuratos, tal como se representa mediante la siguiente fórmula (10) (véase el documento no de patente 4 y el documento no de patente 5).



(donde R y R' representan independientemente grupos alquilo o grupos aromáticos monovalentes).

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

Hasta ahora se han propuesto diversos procedimientos para la fabricación de isocianatos utilizando éster de ácido carbámico como materia prima. Según el documento de patente 11, se fabrican un diisocianato y/o un poliisocianato aromático llevando a cabo las dos siguientes etapas. Más específicamente, en la primera etapa, se hace reaccionar una amina primaria aromática y/o una poliamina primaria aromática con un O-alquilcarbamato en presencia o ausencia de un catalizador y en presencia o ausencia de urea y alcohol para formar un diuretano de arilo y/o un poliuretano de arilo, seguido de la eliminación del amoniaco formado, según sea necesario. En la segunda etapa, se obtienen un isocianato aromático y/o poliisocianato aromático mediante la descomposición térmica del diuretano de arilo y/o del poliuretano de arilo.

Existen diversos procedimientos conocidos para formar un isocianato y un alcohol correspondientes mediante la

descomposición térmica de un monouretano y un diuretano alifáticos (cíclicos), y particularmente aromáticos, entre los que se incluyen métodos llevados a cabo en fase gaseosa a elevada temperatura, y métodos llevados a cabo en fase líquida en condiciones de temperatura comparativamente baja. En estos métodos, no obstante, la mezcla de reacción da lugar a las reacciones secundarias descritas anteriormente, que provocan, por ejemplo, la formación de
5 sedimento, sustancias poliméricas y obstrucciones en el recipiente de reacción y en el aparato de recuperación, o la formación de sustancias que se adhieren a las paredes laterales del recipiente de reacción, dando como resultado una eficiencia económica insatisfactoria en el caso de la fabricación de isocianatos durante un largo periodo.

Por lo tanto, se ha dado a conocer el uso de un método químico, tal como la utilización de un catalizador especial (véase, por ejemplo, el documento de patente 12 y el documento de patente 13) o un catalizador combinado con un
10 solvente inerte (véase, por ejemplo, el documento de patente 14), para mejorar el rendimiento de la descomposición térmica del uretano.

Más específicamente, el documento de patente 15 describe un procedimiento para la fabricación de diisocianato de hexametileno que consiste en la descomposición térmica de dietiluretano de hexametileno en presencia de dibencil tolueno utilizado como catalizador y en presencia de una mezcla catalizadora compuesta por toluensulfonato de metilo y dicloruro de difenilestaño. No obstante, dado que no existen descripciones detalladas de la fabricación o
15 aislamiento de los componentes de partida, o de la purificación y recuperación arbitraria del solvente y la mezcla catalizadora, no se ha podido evaluar la eficiencia económica de este proceso.

Según el método descrito en el documento de patente 16, el uretano se puede descomponer fácilmente en isocianato y alcohol en un lecho fluidizado que contiene carbono, sin utilizar un catalizador. Además, según la descripción del documento de patente 17, el dialquil uretano de hexametileno se puede descomponer en fase gaseosa a una temperatura mayor de 300°C en presencia o ausencia de un material de relleno permeable a gases
20 compuesto, por ejemplo, por carbono, cobre, latón, acero, cinc, aluminio, titanio, cromo, cobalto o cuarzo, para formar diisocianato de hexametileno. Según la descripción del documento de patente 16, este método se lleva a cabo en presencia de un haluro de hidrógeno y/o un donante de haluro de hidrógeno. No obstante, este método es incapaz de obtener un rendimiento de diisocianato de hexametileno del 90% o mayor. Esto se debe a que los productos de descomposición están parcialmente recombinados dando como resultado la formación de enlaces de uretano. De esta manera, se requiere que el diisocianato de hexametileno se purifique adicionalmente mediante
25 destilación, lo que frecuentemente aumenta la pérdida de rendimiento.

Además, según la descripción del documento de patente 18, se da a conocer un monocarbamato que puede descomponerse con un rendimiento favorable sin la utilización de solvente y en presencia o ausencia de un catalizador y/o un estabilizador a una temperatura comparativamente baja y, ventajosamente, a una presión reducida. Los productos de descomposición (monoisocianato y alcohol) se eliminan de una mezcla de reacción en ebullición mediante destilación y se capturan por separado mediante condensación separativa. Se describe de forma genérica un método para eliminar los subproductos formados durante la descomposición térmica que consiste en eliminar parcialmente la mezcla de reacción fuera del sistema. De esta manera, aunque se pueden eliminar los
35 subproductos de la parte inferior del recipiente de reacción, permanecen los problemas con respecto a la adherencia a las paredes laterales del recipiente de reacción, tal como se ha descrito anteriormente, y los problemas con respecto al funcionamiento a largo plazo siguen sin resolverse. Además, no existe ninguna descripción con respecto a la utilización industrial de la mezcla de reacción eliminada (que contiene grandes cantidades de componentes útiles).

Según la descripción del documento de patente 19, la descomposición térmica de policarbamatos alifáticos, alicíclicos o aromáticos se lleva a cabo en presencia de un solvente inerte a una temperatura de entre 150°C y 350°C y una presión de entre 0,001 y 20 bar, y en presencia o ausencia de un catalizador y una sustancia auxiliar en forma de cloruro de hidrógeno, cloruro de ácido orgánico, agente de alquilación o cloruro de estaño orgánico. Los subproductos formados se pueden eliminar de forma continua del recipiente de reacción conjuntamente con la solución de reacción, por ejemplo, y se añade una cantidad correspondiente de solvente nuevo o solvente recuperado de manera simultánea. Un inconveniente de este método es una reducción en el rendimiento espacio-tiempo de poliisocianatos, por ejemplo, como resultado de la utilización de un solvente en reflujo, a la vez que se requiere una energía considerable, incluyendo la necesaria para la recuperación del solvente. Además, las
45 sustancias auxiliares utilizadas son volátiles en las condiciones de reacción, dando como resultado una potencial contaminación de los productos de descomposición. Además, la cantidad de residuo es elevada con respecto al poliisocianato formado, lo que plantea dudas con respecto a la eficiencia económica y la fiabilidad de los métodos industriales.

Según la descripción del documento de patente 20, se describe un método para la descomposición térmica continua de un carbamato, tal como el diuretano alicíclico, 5-(etoxicarbonilamino)-1-(etoxicarbonilaminometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, suministrado a lo largo de la superficie interior de un reactor tubular en una forma líquida en presencia de un solvente con un elevado punto de ebullición. Este método tiene los inconvenientes de un bajo rendimiento durante la fabricación de diisocianatos alifáticos (cíclicos) y una baja selectividad. Además, no existe
60 ninguna descripción de un método continuo que acompañe a la recuperación de los carbamatos recombinados o parcialmente descompuestos, y tampoco se hace mención alguna al tratamiento posterior del solvente que contiene

los subproductos y el catalizador.

Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número H6-25086.

5 Documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número 2003-231774.

Documento de patente 3: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número H6-56985.

Documento de patente 4: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número 2002-212335.

10

Documento de patente 5: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número 2004-339147.

Documento de patente 6: patente de Estados Unidos número 3992430.

15 Documento de patente 7: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número S52-71443.

Documento de patente 8: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número S61-183257.

Documento de patente 9: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número 2004-262834.

20

Documento de patente 10: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública número H1-230550.

Documento de patente 11: patente de Estados Unidos número 4290970.

25 Documento de patente 12: patente de Estados Unidos número 2692275.

Documento de patente 13: patente de Estados Unidos número 3734941.

Documento de patente 14: patente de Estados Unidos número 4081472.

30

Documento de patente 15: patente de Estados Unidos número 4388426.

Documento de patente 16: patente de Estados Unidos número 4482499.

35 Documento de patente 17: patente de Estados Unidos número 4613466.

Documento de patente 18: patente de Estados Unidos número 4386033.

Documento de patente 19: patente de Estados Unidos número 4388246.

40

Documento de patente 20: patente de Estados Unidos número 4692550.

Documento de patente 21: WO 01/56977.

45 Documento no de patente 1: Polymer Chemistry, volumen 20, número 214, 1963.

Documento no de patente 2: The Collection of Preliminary Manuscripts of the Study Group of the Research Association for Feedstock Recycling of Plastics, volumen 3, páginas 31-32, 2001.

50 Documento no de patente 3: Polymer Preprints, Japón, volumen 54, número 1, 2005.

Documento no de patente 4: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, volumen 3, página 653, 1870.

Documento no de patente 5: Journal of American Chemical Society, volumen 81, página 2138, 1959.

55

Descripción de la invención

Problemas a resolver mediante la invención

60 Un objeto de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para la fabricación de isocianatos, que son compuestos industrialmente útiles, sin utilizar fosgeno, tal como se ha descrito anteriormente, proporcionando al mismo tiempo un procedimiento para reciclar químicamente el residuo de resina de policarbonato aromática.

Medios para resolver los problemas

65

Como resultado de llevar a cabo exhaustivos estudios sobre los problemas mencionados anteriormente, los

inventores de la presente invención encontraron que los problemas mencionados anteriormente se pueden resolver mediante un procedimiento en el que un compuesto de éster de ácido carbámico obtenido mediante una reacción entre una resina de policarbonato aromática y un compuesto de poliamina específico es sometido a una reacción de descomposición térmica, llevando a cabo de esta manera la realización de la presente invención.

5 En concreto, se da a conocer:

[1] un procedimiento para la fabricación de un compuesto hidroxil aromático divalente y un compuesto de isocianato, que comprende las etapas de:

10 hacer reaccionar una resina de policarbonato aromática y un compuesto de amina que tiene un grupo amino primario para obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto que tiene un grupo hidroxilo aromático, que se originan a partir del policarbonato aromático; y

15 someter el éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición térmica para obtener el compuesto hidroxil aromático divalente y el compuesto de isocianato, donde el compuesto de amina es un compuesto representado por la siguiente fórmula (11):



20 (en la que R1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende grupos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y tienen una valencia atómica igual a n, y

25 n representa un número entero de 2 a 10),

[2] el procedimiento, según el elemento [1], en el que la reacción entre la resina de policarbonato aromática y el compuesto de amina se lleva a cabo en presencia de un compuesto hidroxil aromático monovalente como un solvente de la reacción,

30 [3] el procedimiento, según el elemento [1] o [2], en el que la reacción entre la resina de policarbonato aromática y el compuesto de amina se lleva a cabo en ausencia de catalizador,

35 [4] el procedimiento, según cualquiera de los elementos [1] a [3], en el que la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico se lleva a cabo en ausencia de catalizador,

40 [5] el procedimiento, según cualquiera de los elementos [1] a [4], en el que un reactor en el que se lleva a cabo la reacción entre la resina de policarbonato aromática y el compuesto de amina difiere de un reactor utilizado para la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico,

[6] el procedimiento, según el elemento [5], que comprende además la transferencia de la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico obtenido haciendo reaccionar la resina de policarbonato aromática con el compuesto de amina en el reactor utilizado para la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico,

45 [7] el procedimiento, según el elemento [6], en el que la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico se transfiere manteniendo una temperatura dentro de un intervalo de 10°C a 180°C,

50 [8] el procedimiento, según cualquiera de los elementos [1] a [7], en el que un componente de bajo punto de ebullición formado en la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico se recupera del reactor en forma de componente en fase gaseosa, y un componente en fase líquida se recupera de la parte inferior del reactor,

[9] el procedimiento, según el elemento [8], en el que la recuperación del componente en fase gaseosa y la recuperación del componente en fase líquida se llevan a cabo de manera continua,

55 [10] el procedimiento, según el elemento [8] o [9], en el que el componente de bajo punto de ebullición es un compuesto de isocianato y/o un compuesto hidroxil aromático monovalente,

60 [11] el procedimiento, según el elemento [8] o [9], en el que el componente en fase líquida contiene un compuesto hidroxil aromático divalente y/o un éster de ácido carbámico,

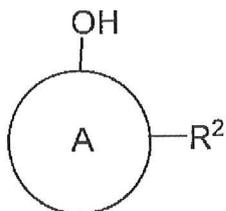
[12] el procedimiento, según cualquiera de los elementos [8] a [11], en el que el componente en fase líquida se

recicla a la parte superior del reactor en el que se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica,

[13] el procedimiento, según cualquiera de los elementos [1] a [12], en el que la resina de policarbonato aromática es una resina de policarbonato residual,

5 [14] el procedimiento, según el elemento [1], en el que el compuesto de amina es un compuesto de diamina en el que n es 2 en la fórmula (11),

10 [15] el procedimiento, según el elemento [2], en el que el compuesto hidroxí aromático monovalente es un compuesto hidroxí aromático que se representa mediante la siguiente fórmula (12) y que tiene, al menos, un sustituyente R^2 .



(12)

15 (donde el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y que puede tener un sustituyente, y el anillo A puede ser un anillo monocíclico o heterocíclico, y

20 R^2 representa un grupo 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, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado entre el grupo consistente en átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R^2 también puede enlazarse con A para formar una estructura de anillo),

25 [16] el procedimiento, según el elemento [15], en el que el compuesto hidroxí aromático monovalente tiene una estructura en la que el anillo A contiene, al menos, una estructura seleccionada entre el grupo que comprende un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno.

Efectos ventajosos de la invención

30 Según la presente invención, además de poder fabricar de manera eficiente un compuesto de isocianato sin utilizar fosgeno, se puede obtener un compuesto hidroxí aromático divalente reciclando químicamente una resina de policarbonato aromática.

Breve descripción de los dibujos

35 La figura 1 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato para preparar un líquido mezcla que contiene policarbonato aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención;

40 la figura 2 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato para la fabricación de éster de ácido carbámico utilizado en un ejemplo de la presente invención;

la figura 3 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato para la fabricación de isocianato y compuesto hidroxí aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención;

45 la figura 4 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato para la fabricación de isocianato y compuesto hidroxí aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención;

la figura 5 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato para la fabricación de isocianato y compuesto hidroxí aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención;

50 la figura 6 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato para la fabricación de isocianato y compuesto hidroxí aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención;

55 la figura 7 muestra un dibujo conceptual que muestra un aparato para la fabricación de isocianato y compuesto hidroxí aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención;

la figura 8 es un dibujo de un análisis de RMN (¹H-RMN) de una mezcla que contiene un compuesto de éster de ácido carbámico, indicado en el ejemplo 23 de la presente invención; y

la figura 9 es un dibujo de un análisis de RMN (¹³C-RMN) de una mezcla que contiene un compuesto de éster de ácido carbámico, indicado en el ejemplo 23 de la presente invención.

Descripción de los numerales de referencia

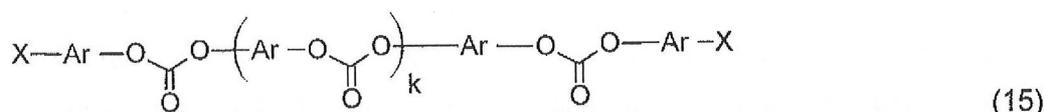
- 5 (Figura 1)
100, 101, 103: tanque de almacenamiento, 102: reactor, 10, 11, 12: tubería
- 10 (Figura 2)
103, 201, 203: tanque de almacenamiento, 202: reactor, 21, 22, 23: tubería
- 15 (Figura 3)
203, 304, 308, 309, 311, 316, 317, 321, 322: tanque de almacenamiento,
301: aparato de destilación de película fina, 302, 312, 313, 318: columna de destilación de múltiples etapas continua
20 303, 308, 314, 319: condensador
305, 310, 315, 320: rehervidor
31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52: tubería
- 25 (Figura 4)
203, 407, 404, 409, 411, 416, 417, 421, 422: tanque de almacenamiento
30 401: aparato de destilación de película fina, 402, 412, 413, 418: columna de destilación de múltiples etapas continua
403, 308, 414, 419: condensador, 405, 415, 420: rehervidor
60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82: tubería
- 35 (Figura 5)
203, 504, 506, 507, 510, 512, 515, 517: tanque de almacenamiento
40 501: aparato de destilación de película fina, 502, 508, 513: columna de destilación de múltiples etapas continua
503, 509, 514: condensador, 505, 511, 516: rehervidor
A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20, A21: tubería
- 45 (Figura 6)
512, 603, 605, 608, 610: tanque de almacenamiento, 601, 606: columna de destilación de múltiples etapas continua
50 602, 607: condensador, 604, 609: rehervidor
B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10, B11, B12: tubería
- 55 (Figura 7)
700, 701, 702, 714, 715: tanque de almacenamiento, 703: reactor
704, 707, 710: columna de destilación de múltiples etapas continua, 705, 708, 711: condensador
60 706, 709, 713: rehervidor
C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17: tubería
- 65 Mejor modo para llevar a cabo la invención
A continuación se da a conocer una explicación detallada del mejor modo para llevar a cabo la presente invención

(denominado en lo sucesivo como "la presente realización"). Además, la presente invención no está limitada a la siguiente presente realización, sino que se puede modificar de diversas maneras dentro del alcance del espíritu de la misma.

- 5 El procedimiento de la presente realización es un procedimiento para la fabricación de un compuesto hidroxil aromático divalente y un compuesto de isocianato, que comprende las etapas de: hacer reaccionar una resina de policarbonato aromática y un compuesto de amina que tiene grupos amino primarios para obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto que tiene un grupo hidroxilo aromático, que se originan a partir del policarbonato aromático; y someter el éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición térmica para obtener el compuesto hidroxil aromático divalente y el compuesto de isocianato.

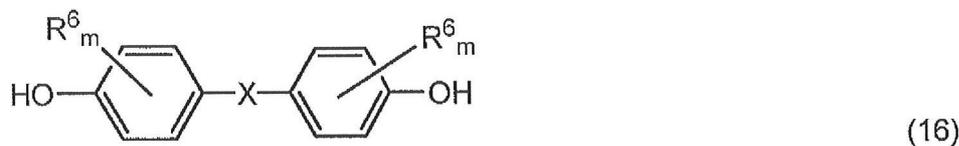
<Policarbonato aromático>

- 15 Un policarbonato aromático utilizado en la presente realización se refiere a un polímero que tiene un éster de ácido carbónico de un compuesto hidroxil aromático divalente como una unidad repetitiva del mismo, y se representa mediante la siguiente fórmula (15):



- 20 (donde Ar representa un grupo aromático divalente que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y k representa un número entero de 0 o más).

- No existen limitaciones particulares en cuanto al Ar que constituye el policarbonato aromático, y es un grupo aromático que tiene la estructura Ar(OH)₂, en el que se añaden dos grupos hidroxilo al grupo Ar o, en otras palabras, un grupo aromático en el que se han eliminado dos grupos hidroxilo de un compuesto hidroxil aromático divalente. Entre los ejemplos del compuesto hidroxil aromático divalente representado por Ar(OH)₂ puede incluirse preferentemente un compuesto hidroxil aromático divalente representado por la siguiente fórmula (16):



- 30 (donde X representa un alquilideno o cicloalquilideno, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, S, SO₂, O, C=O o un enlace simple, R⁶ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, Cl o Br, y m representa un número entero de 0 a 2).

- 35 Entre los ejemplos de dichos compuestos hidroxil aromáticos divalentes pueden incluirse 4,4'-dihidroxi-difenilo, α-α'-bis-(4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno, sulfuro de 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

- 40 Entre estos compuestos hidroxil aromáticos divalentes, son preferentes el 4,4'-dihidroxi-difenilo, α,α'-bis-(4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno, el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y el 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, siendo más preferente el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

- 45 El policarbonato aromático utilizado en la presente realización también puede ser fabricado mediante cualquier método de polimerización. Aunque generalmente se fabrica mediante un método, tal como la polimerización interfacial utilizando fosgeno o polimerización en estado fundido utilizando carbonato de difenilo, se puede utilizar cualquier método y la fabricación es independiente del método de fabricación.

- 50 Aunque no existen limitaciones particulares en cuanto al grado de polimerización del policarbonato aromático siempre que tenga termoplaticidad, el peso molecular promedio en peso se encuentra generalmente en un intervalo de 1.000 a 500.000, preferentemente dentro de un intervalo de 5.000 a 200.000, y más preferentemente dentro de un intervalo de 10.000 a 80.000. El peso molecular promedio en peso del policarbonato aromático se puede medir mediante cromatografía por permeación en gel (solvente: tetrahidrofurano, patrón: poliestireno).

- 55 El policarbonato aromático utilizado en la presente realización también puede tener una estructura ramificada como resultado de incorporar un agente de ramificación multifuncional en la cadena molecular del mismo. Los ejemplos de agentes de ramificación pueden incluir floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-

hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster de ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-ortoftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoximetano, isatin-bis-cresol, pentaeritrol, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, ácido cianúrico, 1,4-bis-((4',4''-dihidroxitriifenil)-metil)-benceno, α,α' , α'' -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,4-triisopropenil benceno y similares.

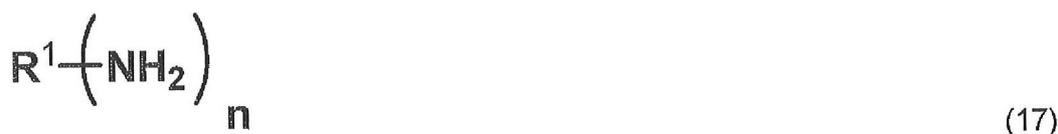
Además, existen casos en los que el policarbonato aromático contiene un terminador de cadena y/o un grupo originado de un terminador de cadena después del uso de un terminador de cadena como fenol, octilfenol (incluidos sus isómeros), cumilfenol (incluidos sus isómeros) o butilfenol (incluidos sus isómeros) durante la fabricación del mismo, y se pueden utilizar incluso dichos policarbonatos aromáticos en el procedimiento de la presente realización sin ningún tipo de problema.

Aunque los policarbonatos aromáticos se utilizan generalmente en lentes, discos compactos, materiales de construcción, piezas de automóviles, chasis de equipos de ofimática y cuerpos de cámaras y similares, los policarbonatos aromáticos que se han convertido en residuos después de la finalización de su uso también se pueden utilizar en la presente realización. Además, los policarbonatos aromáticos en forma de residuos generados durante la fabricación de moldes, recortes o moldes ya no utilizados, moldes defectuosos o policarbonatos aromáticos utilizados para limpiar las máquinas de moldeo, por ejemplo, también se pueden utilizar en la presente realización. De esta manera, los policarbonatos aromáticos pueden contener aditivos conocidos utilizados comúnmente, tales como rellenos minerales, tales como polvo de cuarzo, polvo de vidrio, fibras de vidrio, estabilizadores, protectores de UV, lubricantes, pigmentos o tintes, así como componentes poliméricos mezclados que utilizan como materias primas de los mismos estireno, acrilonitrilo o butadieno y similares. En dichos casos, estos policarbonatos aromáticos se pueden utilizar tal cual en un estado en el que están contenidos dentro de un intervalo que no impide la esencia de la presente realización, o estos policarbonatos aromáticos se pueden utilizar después de la eliminación de dichos aditivos o compuestos mezclados mediante métodos adecuados. Se pueden utilizar métodos conocidos para eliminar estos aditivos y similares, entre cuyos ejemplos pueden incluirse métodos, tales como filtración, separación por membrana, separación centrífuga, precipitación, separación por destilación o cristalización en un estado de una masa fundida de policarbonato aromático o, por ejemplo, una solución que contiene un solvente que será descrito más adelante y el policarbonato aromático, y métodos que utilizan una separación por adsorción que utiliza, por ejemplo, carbón activado, tierra de diatomeas, celulosa o zeolita.

El policarbonato aromático utilizado en la presente realización se utiliza preferentemente en un estado granulado o triturado a un tamaño adecuado. Desde el punto de vista de permitir que la reacción con el compuesto de poliamina proceda rápidamente, el tamaño medio es preferentemente de 10 mm o menor, y desde los puntos de vista de la facilidad de granulación o trituración y la facilidad de manipulación, es preferentemente de 0,5 mm o mayor. En concreto, el tamaño medio es preferentemente de 0,1 a 10 mm y más preferentemente de 0,5 a 5 mm.

<Compuesto de amina>

Se utiliza como compuesto de amina que tiene grupos amino primarios un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (17):



(donde R^1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en grupos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado entre átomos de carbono y oxígeno, y tienen una valencia atómica igual a n, y n representa un número entero de 2 a 10).

En la fórmula (17) anterior, se utiliza preferentemente un compuesto de poliamina en el que n es 2 o más, y se utiliza más preferentemente un compuesto de diamina en el que n es 2.

Entre los ejemplos de R^1 en la fórmula (17) anterior pueden incluirse grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos cicloalquilo que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, y entre los ejemplos de dichos grupos R^1 pueden incluirse grupos de hidrocarburo lineales, tales como un grupo metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno u octametileno; grupos de hidrocarburos alicíclicos no sustituidos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano o bis(ciclohexil)alcano; ciclohexanos sustituidos con alquilo, tales como metilciclopentano, etilciclopentano, metilciclohexano (incluidos sus isómeros), etilciclohexano (incluidos sus isómeros), propilciclohexano (incluidos sus isómeros), butilciclohexano (incluidos sus isómeros), pentilciclohexano (incluidos sus isómeros) o hexilciclohexano (incluidos sus isómeros); ciclohexanos sustituidos con dialquilo, tales como dimetilciclohexano (incluidos sus isómeros), dietilciclohexano (incluidos sus isómeros) o dibutilciclohexano (incluidos sus isómeros); ciclohexanos sustituidos con trialquilo, tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (incluidos sus isómeros) o 1,5,5-

5 tributilciclohexanos (incluidos sus isómeros); bencenos sustituidos con monoalquilo, tales como tolueno, etilbenceno o propilbenceno; bencenos sustituidos con dialquilo, tales como xileno, dietilbenceno o dipropilbenceno; e hidrocarburos aromáticos, tales como difenilalcanos o benceno. Entre estos, los grupos, tales como hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xilenilo, metilciclohexano, isoforona y dicitlohexilmetano se utilizan preferentemente.

10 Entre los ejemplos de dichos compuestos de amina pueden incluirse diaminas alifáticas, tales como hexametildiamina, 4,4'-metilenobis(ciclohexilamina) (incluidos sus isómeros), ciclohexandiamina (incluidos sus isómeros) o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluidos sus isómeros); y diaminas aromáticas, tales como fenilendiamina (incluidos sus isómeros), toluendiamina (incluidos sus isómeros) o 4,4'-metilendianilina. Entre estas, las diaminas alifáticas, tales como la hexametildiamina, 4-4'-metilenobis(ciclohexilamina) (incluidos sus isómeros), ciclohexandiamina (incluidos sus isómeros) o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluidos sus isómeros) se utilizan preferentemente, y la hexametildiamina, la 4,4'-metilenobis(ciclohexilamina) y la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina se utilizan más preferentemente.

15 <Reacción de un policarbonato aromático y un compuesto de amina que tiene grupos amino primarios>

20 A continuación, se da a conocer una explicación de la reacción entre un policarbonato aromático y un compuesto de amina que tiene grupos amino primarios en la presente realización.

25 Aunque varían según los compuestos que reaccionen, las condiciones de reacción bajo las que se lleva a cabo la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina son tales que la proporción estequiométrica de los grupos amino del compuesto de amina con respecto a los enlaces carbonato que comprenden el policarbonato aromático se encuentra preferentemente dentro de un intervalo de 0,0001 a 2. Esta proporción estequiométrica es preferentemente 1 o menor, más preferentemente 0,5 o menor e incluso más preferentemente 0,2 o menor a efectos de reducir los subproductos de compuesto de urea y mejorar el rendimiento del compuesto objetivo en forma de éster de ácido carbámico. Además, aunque es preferente que los grupos amino del compuesto de amina sean los menos posibles con respecto a los enlaces de carbonato que constituyen el policarbonato aromático a efectos de aumentar la velocidad de reacción y permitir que la reacción finalice rápidamente, en consideración al tamaño del reactor, la proporción estequiométrica es más preferentemente 0,001 o mayor e incluso más preferentemente 0,01 o mayor.

35 La temperatura de la reacción se encuentra generalmente dentro del intervalo de 0 a 300°C. Aunque es preferible una temperatura elevada a efectos de aumentar la velocidad de reacción, dado que pueden tener lugar reacciones no deseables a elevadas temperaturas, la temperatura de la reacción se encuentra preferentemente dentro de un intervalo de 10°C a 250°C y más preferentemente dentro de un intervalo de 20°C a 200°C. Se puede instalar un aparato de refrigeración o un aparato de calentamiento conocidos en el reactor utilizado para llevar a cabo la reacción a efectos de mantener una temperatura de reacción constante. La reacción se lleva a cabo preferentemente en una atmosfera de gas inerte, tal como nitrógeno, helio, argón o neón. Además, aunque varía según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de la reacción, la reacción se puede llevar a cabo a una presión reducida, una presión normal o una presión aumentada, y la presión de la reacción se encuentra generalmente dentro del intervalo de 20 a 1×10^{-6} Pa. No existen limitaciones particulares en cuanto al tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un proceso continuo) y es generalmente de 0,001 a 50 horas, preferentemente de 0,01 a 20 horas y más preferentemente de 0,1 a 10 horas. Además, la reacción también se puede finalizar tras confirmar la formación de una cantidad deseada de éster de ácido carbámico mediante cromatografía de líquidos, por ejemplo, mediante la toma de muestras del líquido de reacción, la reacción se puede finalizar tras confirmar que el grado promedio de polimerización del policarbonato aromático presente en el líquido de reacción ha disminuido a un valor prescrito mediante cromatografía de permeación en gel, por ejemplo, o la reacción se puede finalizar tras confirmar que los grupos amino y/o los grupos carbonato se han consumido hasta un nivel prescrito por RMN, por ejemplo.

40 En la presente realización, preferentemente no se utiliza un catalizador en la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios. Cuando se calienta un éster de ácido carbámico en presencia de un componente metálico derivado de un catalizador durante el transporte de la mezcla de reacción y de una reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico contenido en la mezcla de reacción que se describirá más adelante, se puede observar una tendencia por la que tiene lugar fácilmente una reacción de desnaturalización térmica y similar del éster de ácido carbámico. Aunque se puede utilizar un catalizador cuando se lleva a cabo la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios, y la transferencia de la mezcla de reacción y una reacción de descomposición térmica se pueden llevar a cabo tras una etapa de eliminación del catalizador, esto resulta en un aumento del número de etapas, haciéndolo de este modo no deseable.

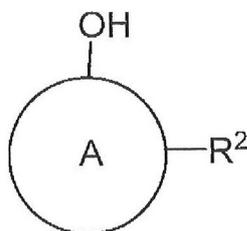
50 No obstante, no se descarta el uso de un catalizador para el propósito de finalizar la reacción en un periodo corto, disminuir la temperatura de la reacción y similar. En general, dado que los compuestos de amina aromáticos tienen una menor reactividad que las aminas alifáticas, en el caso de utilizar un compuesto de amina aromática para el compuesto de amina, el uso de un catalizador puede ser efectivo. En caso de utilizar un catalizador, los ejemplos de

catalizadores que se pueden utilizar pueden incluir componentes de metal orgánicos y componentes de metal inorgánicos de estaño, plomo, cobre o titanio, y catalizadores básicos, tales como alcoholatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos en forma de metilatos, etilatos o butiratos (incluidos sus isómeros) de litio, sodio, potasio, calcio o bario.

5 Aunque la reacción entre los compuestos hidroxí aromáticos y los compuestos de amina que tienen grupos amino primarios, tal como se han descrito anteriormente, se pueden llevar a cabo en presencia o ausencia de solvente, es preferente que se lleven a cabo en presencia de un solvente, y más preferentemente que se lleven a cabo en una solución homogénea en presencia de un solvente. Aunque no han limitaciones particulares en cuanto al solvente, son preferentes los solventes que disuelven o hinchan los policarbonatos aromáticos, y los ejemplos de solventes que se utilizan preferentemente pueden incluir éteres alifáticos, tales como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano; éteres aromáticos, tales como éter de difenilo, éter de di(metilfenilo) (incluidos sus isómeros), éter de di(etilfenilo) (incluidos sus isómeros) o éter de di(propilfenilo); hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno (incluidos sus isómeros); compuestos hidroxí aromáticos, tales como fenol; y compuestos de halógeno, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o clorobenceno. Entre estos, son más preferentes los compuestos hidroxí aromáticos, dado que disuelven fácilmente los policarbonatos aromáticos y el éster de ácido carbámico formado, y demuestran el efecto de inhibir la aparición de reacciones de desnaturalización térmica sobre el éster de ácido carbámico formado, tal como se describirá más adelante.

20 Más preferentemente, el solvente es un compuesto hidroxí aromático monovalente que tiene un único grupo hidroxilo enlazado directamente al anillo de hidrocarburo aromático que constituye el compuesto hidroxí aromático. Aunque un compuesto hidroxí aromático que tiene dos o más grupos hidroxilo enlazados directamente al anillo de hidrocarburo aromático que constituye el compuesto hidroxí aromático también puede ser utilizado como compuesto hidroxí aromático que constituye la composición de la presente realización, dado que existen casos en los que la viscosidad de la solución aumenta en la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina, esto puede provocar una disminución en la eficiencia de la reacción o una disminución en la eficiencia cuando se transfiere la solución de la reacción, que se describirá más adelante.

30 Un compuesto hidroxí aromático que tiene al menos un sustituyente R², tal como se representa mediante la siguiente fórmula (18) es preferente como compuesto hidroxí monovalente mencionado anteriormente:



(18)

35 (donde el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y que puede tener un sustituyente, y el anillo A puede ser un anillo monocíclico o heterocíclico,

R² representa un grupo 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, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado entre el grupo consistente en átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R² puede enlazarse con A para formar una estructura de anillo).

Entre los ejemplos de R² en la fórmula (18) anterior pueden incluirse grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre los números enteros de 1 a 20, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluidos sus isómeros), un grupo butilo (incluidos sus isómeros), un grupo pentilo (incluidos sus isómeros), un grupo hexilo (incluidos sus isómeros), un grupo heptilo (incluidos sus isómeros), un grupo octilo (incluidos sus isómeros), un grupo nonilo (incluidos sus isómeros), un grupo decilo (incluidos sus isómeros), un grupo dodecilo (incluidos sus isómeros) o un grupo octadecilo (incluidos sus isómeros); grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado de entre los números enteros de 1 a 20, tal como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (incluidos sus isómeros), un grupo butiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo pentiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo hexiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo heptiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo octiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo noniloxi (incluidos sus isómeros), un grupo deciloxi (incluidos sus isómeros), un grupo dodeciloxi (incluidos sus isómeros) o un grupo octadeciloxi (incluidos sus isómeros); 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 (incluidos sus isómeros), un grupo etilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo propilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo butilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo pentilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo hexilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo heptilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo octilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo nonilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo decilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo

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

Entre los ejemplos del anillo A en la fórmula (18) anterior pueden incluirse un anillo de benceno, un anillo de naftaleno, un anillo de antraceno, un anillo de fenantraceno, un anillo de naftaceno, un anillo de criceno, 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 y un anillo de acefenantrileno, mientras que entre los ejemplos preferentes pueden incluirse anillos seleccionados entre el grupo que comprende un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno. Además, estos anillos pueden tener un sustituyente diferente del R^2 mencionado anteriormente, cuyos ejemplos pueden incluir grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre los números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluidos sus isómeros), un grupo butilo (incluidos sus isómeros), un grupo pentilo (incluidos sus isómeros), un grupo hexilo (incluidos sus isómeros), un grupo heptilo (incluidos sus isómeros), un grupo octilo (incluidos sus isómeros), un grupo nonilo (incluidos sus isómeros), un grupo decilo (incluidos sus isómeros), un grupo dodecilo (incluidos sus isómeros) o un grupo octadecilo (incluidos sus isómeros); grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre los números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (incluidos sus isómeros), un grupo butiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo pentiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo hexiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo heptiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo octiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo noniloxi (incluidos sus isómeros), un grupo deciloxi (incluidos sus isómeros), un grupo dodeciloxi (incluidos sus isómeros) o un grupo octadeciloxi (incluidos sus isómeros); 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 (incluidos sus isómeros), un grupo etilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo propilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo butilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo pentilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo hexilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo heptilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo octilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo nonilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo decilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo dietilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo dimetilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo dietilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo dipropilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo dibutilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo dipentilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo dihexilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo diheptilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo terfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo trimetilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo trietilfenilo (incluidos sus isómeros), un grupo tripropilfenil (incluidos sus isómeros) o un grupo tributilfenilo (incluidos sus isómeros); 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 (incluidos sus isómeros), un grupo etilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo propilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo butilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo pentilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo hexilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo heptilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo octilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo nonilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo decilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo fenilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo dimetilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo dietilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo dipropilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo dibutilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo dipentilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo dihexilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo diheptilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo difenilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo trimetilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo trietilfenoxi (incluidos sus isómeros), un grupo tripropilfenoxi (incluidos sus isómeros) o un grupo tributilfenoxi (incluidos sus isómeros); 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 (incluidos sus isómeros), un grupo fenilpropilo (incluidos sus isómeros), un grupo fenilbutilo (incluidos sus isómeros), un grupo fenilpentilo (incluidos sus isómeros), un grupo fenilhexilo (incluidos sus isómeros), un grupo fenilheptilo (incluidos sus isómeros), un grupo feniloctilo (incluidos sus isómeros) o un grupo fenilnonilo (incluidos sus isómeros); 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 (incluidos sus isómeros), un grupo fenilpropiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo fenilbutiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo fenilpentiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo fenilhexiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo fenilheptiloxi (incluidos sus isómeros), un grupo feniloctiloxi (incluidos sus isómeros) o un grupo fenilnoniloxi (incluidos sus isómeros).

Entre los ejemplos de dichos compuestos hidroxil aromáticos monovalentes pueden incluirse fenoles monosustituídos, tales como fenol, metilfenol (incluidos sus isómeros), etilfenol (incluidos sus isómeros), propilfenol (incluidos sus isómeros), butilfenol (incluidos sus isómeros), pentilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenol (incluidos sus isómeros), heptilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenol (incluidos sus isómeros), decilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenol (incluidos sus isómeros), fenilfenol (incluidos sus isómeros), fenoxifenol (incluidos sus isómeros) o cumilfenol (incluidos sus isómeros); fenoles disustituídos, tales como dimetilfenol (incluidos sus isómeros), dietilfenol (incluidos sus isómeros), dipropilfenol (incluidos sus isómeros), dibutilfenol (incluidos sus isómeros), dipentilfenol (incluidos sus isómeros), dihexilfenol (incluidos sus isómeros), diheptilfenol (incluidos sus isómeros), dioctilfenol (incluidos sus isómeros), dinonilfenol (incluidos sus isómeros), didodecilfenol (incluidos sus isómeros), didodecilfenol (incluidos sus isómeros), difenilfenol (incluidos sus isómeros), difenoxifenol (incluidos sus isómeros), dicumilfenol (incluidos sus isómeros), metiletilfenol (incluidos sus isómeros), metilpropilfenol (incluidos sus isómeros), metilbutilfenol (incluidos sus isómeros), metilpentilfenol (incluidos sus isómeros), metilhexilfenol (incluidos sus isómeros), metilheptilfenol (incluidos sus isómeros), metiloctilfenol (incluidos sus isómeros), metilnonilfenol (incluidos sus isómeros), metildecilfenol (incluidos sus isómeros), metildodecilfenol (incluidos sus isómeros), metilfenilfenol (incluidos sus isómeros), metilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), metilcumilfenol (incluidos sus isómeros), etilpropilfenol (incluidos sus isómeros), etilbutilfenol (incluidos sus isómeros), etilpentilfenol (incluidos sus isómeros), etilhexilfenol (incluidos sus isómeros), etilheptilfenol (incluidos sus isómeros), etiloctilfenol (incluidos sus isómeros), etilnonilfenol (incluidos sus isómeros), etildecilfenol (incluidos sus isómeros), etildodecilfenol (incluidos sus isómeros), etilfenilfenol (incluidos sus isómeros), etilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), etilcumilfenol (incluidos sus isómeros), propilbutilfenol (incluidos sus isómeros), propilpentilfenol (incluidos sus isómeros), propilhexilfenol (incluidos sus isómeros), propilheptilfenol (incluidos sus isómeros), propiloctilfenol (incluidos sus isómeros), propilnonilfenol (incluidos sus isómeros), propildecilfenol (incluidos sus isómeros), propildodecilfenol (incluidos sus isómeros), propilfenilfenol (incluidos sus isómeros), propilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), propilcumilfenol (incluidos sus isómeros), butilpentilfenol (incluidos sus isómeros), butilhexilfenol (incluidos sus isómeros), butilheptilfenol (incluidos sus isómeros), butiloctilfenol (incluidos sus isómeros), butilnonilfenol (incluidos sus isómeros), butildecilfenol (incluidos sus isómeros), butildodecilfenol (incluidos sus isómeros), butilfenilfenol (incluidos sus isómeros), butilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), butilcumilfenol (incluidos sus isómeros), pentilhexilfenol (incluidos sus isómeros), pentilheptilfenol (incluidos sus isómeros), pentiloctilfenol (incluidos sus isómeros), pentilnonilfenol (incluidos sus isómeros), pentildecilfenol (incluidos sus isómeros), pentildodecilfenol (incluidos sus isómeros), pentilfenilfenol (incluidos sus isómeros), pentilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), pentilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptilfenol (incluidos sus isómeros), hexiloctilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonilfenol (incluidos sus isómeros), hexildecilfenol (incluidos sus isómeros), hexildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonilfenol (incluidos sus isómeros), heptildecilfenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonilfenol (incluidos sus isómeros), octildecilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecilfenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonilcumilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros) o dodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros); y fenoles trisustituídos, tales como trimetilfenol (incluidos sus isómeros), trietilfenol (incluidos sus isómeros), tripropilfenol (incluidos sus isómeros), tributilfenol (incluidos sus isómeros), tripentilfenol (incluidos sus isómeros), trihexilfenol (incluidos sus isómeros), triheptilfenol (incluidos sus isómeros), trioctilfenol (incluidos sus isómeros), trinonilfenol (incluidos sus isómeros), tridecilfenol (incluidos sus isómeros), tridodecilfenol (incluidos sus isómeros), trifenilfenol (incluidos sus isómeros), trifenoxifenol (incluidos sus isómeros), tricumilfenol (incluidos sus isómeros), dimetilbutilfenol (incluidos sus isómeros), dimetilpentilfenol (incluidos sus isómeros), dimetilhexilfenol (incluidos sus isómeros), dimetilheptilfenol (incluidos sus isómeros), dimetiloctilfenol (incluidos sus isómeros), dimetilnonilfenol (incluidos sus isómeros), dimetildecilfenol (incluidos sus isómeros), dimetildodecilfenol (incluidos sus isómeros), dimetilfenilfenol (incluidos sus isómeros), dimetilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), dimetilcumilfenol (incluidos sus isómeros), dietilmetilfenol (incluidos sus isómeros), dietilpropilfenol (incluidos sus isómeros), dietilbutilfenol (incluidos sus isómeros), dietilpentilfenol (incluidos sus isómeros), dihexilfenol (incluidos sus isómeros), dietilheptilfenol (incluidos sus isómeros), dietiloctilfenol (incluidos sus isómeros), dietilnonilfenol (incluidos sus isómeros), dietildecilfenol (incluidos sus isómeros), dietildodecilfenol (incluidos sus isómeros), dietilfenilfenol (incluidos sus isómeros), dietilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), dietilcumilfenol (incluidos sus isómeros),

(incluidos sus isómeros), hexiloctilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexiloctilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonildecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonilfenoxifenoldecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexidecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros),
 5 hexildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilnonilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctildecilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonildecilfenol (incluidos sus isómeros),
 10 heptilnonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptilnonilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros),
 15 heptilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonildecilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octilnonilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), octildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), decildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), decildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), decildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), decilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), decilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros) y fenilfenoxicumilfenol (incluidos sus isómeros).

Además, el punto de ebullición estándar del compuesto hidroxilo aromático monovalente es preferentemente menor que el punto de ebullición estándar del compuesto hidroxilo aromático divalente fabricado según el procedimiento de la presente realización. Aunque existen casos en los que se puede utilizar un compuesto hidroxilo aromático monovalente que tiene un punto de ebullición estándar mayor que el punto de ebullición estándar del compuesto hidroxilo aromático divalente, en dichos casos, cuando el compuesto de isocianato resultante y el compuesto hidroxilo aromático divalente se extraen de un reactor de descomposición térmica en forma de componente en fase gaseosa en una etapa de descomposición térmica del éster de ácido carbámico que se describirá más adelante, existe el riesgo de que un éster de ácido policarbámico polimérico, formado por la reacción de adición entre el isocianato y el compuesto hidroxilo aromático divalente, se adhiera a las paredes del reactor, haciéndolo de este modo no deseable.
 35 No existen limitaciones particulares en cuanto a la combinación del compuesto hidroxilo aromático monovalente y el compuesto hidroxilo aromático divalente, y la combinación de los mismos puede ser seleccionada arbitrariamente.

No existen limitaciones particulares en cuanto al reactor utilizado en la reacción, y se puede utilizar un reactor conocido. Por ejemplo, se pueden combinar y utilizar reactores conocidos convencionalmente, tales como un tanque de agitación, un tanque de agitación presurizado, un tanque de agitación en vacío o un reactor de columna. Tampoco existen limitaciones particulares en cuanto al material del reactor y se pueden utilizar materiales conocidos. Entre los ejemplos de materiales que se pueden utilizar pueden incluirse vidrio, acero inoxidable, acero al carbono, Hastelloy, materiales que comprenden un material base recubierto con vidrio, y aquellos provistos con un recubrimiento de Teflon. Dado que existen casos en los que la corrosión provocada por el compuesto de amina y/o el compuesto hidroxilo aromático puede volverse simplificada dependiendo de la etapa y las condiciones, en dichos casos, el reactor puede ser fabricado con vidrio, tener un revestimiento de vidrio o tener un recubrimiento de Teflon, o se puede seleccionar un reactor de Hastelloy.

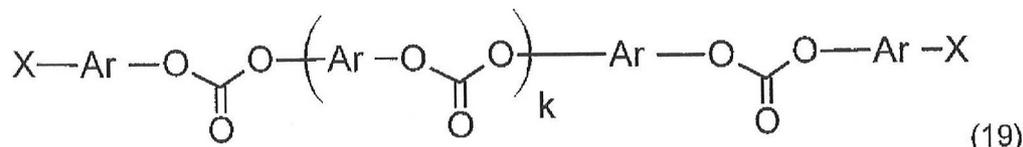
El compuesto de amina que tiene grupos amino primarios se suministra preferentemente en forma líquida al reactor en el que se lleva a cabo la reacción entre el compuesto hidroxilo aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios. En general, muchos de los ejemplos listados anteriormente de compuestos de amina son sólidos a temperatura normal (por ejemplo, 20°C) y, aunque estos compuestos de amina se pueden suministrar en forma líquida calentando a una temperatura mayor que la del punto de fusión de los mismos, dado que existen casos en los que las reacciones secundarias, tales como una reacción de desnaturalización térmica, tienen lugar debido al calentamiento si el compuesto de amina se suministra a una temperatura excesivamente elevada, el compuesto de amina se suministra preferentemente en forma líquida a una temperatura comparativamente baja como mezcla con el compuesto hidroxilo aromático anteriormente mencionado y agua.

<Éster de ácido carbámico y compuesto hidroxilo aromático obtenidos por reacción>

Una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto que tiene un grupo hidroxilo aromático, que

se originan a partir del policarbonato aromático, se obtiene mediante la reacción entre la resina de policarbonato aromática y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios, tal como se ha descrito anteriormente. A continuación se expone una explicación del éster de ácido carbámico y el compuesto que tiene un grupo hidroxilo aromático.

5 En la presente realización, se utiliza un compuesto de policarbonato aromático que tiene una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula (19):



10 (donde Ar representa un grupo aromático divalente que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, X representa un grupo terminal en forma de residuo de un terminador de cadena utilizado cuando se fabrica el policarbonato aromático, o un grupo hidroxilo, y k representa un número entero de 0 o más); y

15 un compuesto representado por la siguiente fórmula (20) se utiliza como compuesto de amina que tiene grupos amino primarios:



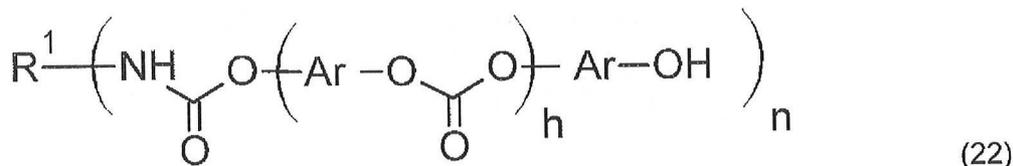
20 (donde R¹ representa un grupo seleccionado entre el grupo consistente en grupos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado de entre átomos de carbono y oxígeno, y tienen una valencia atómica igual a n, y n representa un número entero de 2 a 10).

25 El compuesto que tiene un grupo hidroxilo aromático, que se origina a partir del policarbonato aromático obtenido llevando a cabo la reacción anterior, es un compuesto representado por la siguiente fórmula (21), que tiene una estructura en la que el grupo hidroxilo (OH) se añade al grupo Ar que constituye el esqueleto de la cadena principal de la unidad repetitiva:



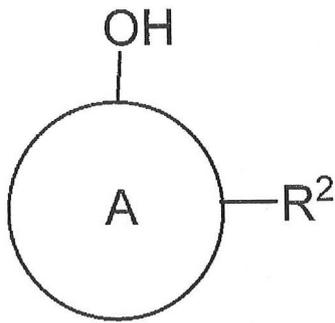
(donde Ar representa un grupo, tal como se ha definido anteriormente, Y representa un grupo X o un grupo -OH terminal, tal como se ha definido previamente e i representa un número entero de 0 a k).

35 Por otra parte, el éster de ácido carbámico originado a partir del policarbonato aromático obtenido por la reacción anterior es un compuesto representado por la siguiente fórmula (22):



40 (donde Ar representa un grupo originado a partir del policarbonato aromático como se ha definido previamente, R¹ representa un grupo originado a partir del compuesto de amina, tal como se ha definido previamente, h representa un número entero de 0 a k, y n representa un valor, tal como se ha definido previamente).

45 Además, en la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina, en el caso de utilizar un compuesto hidroxilo aromático monovalente representado por la siguiente fórmula (23), tal como se ha descrito anteriormente, como un solvente de la reacción:

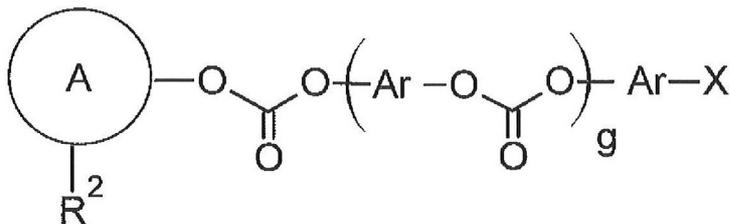


(23)

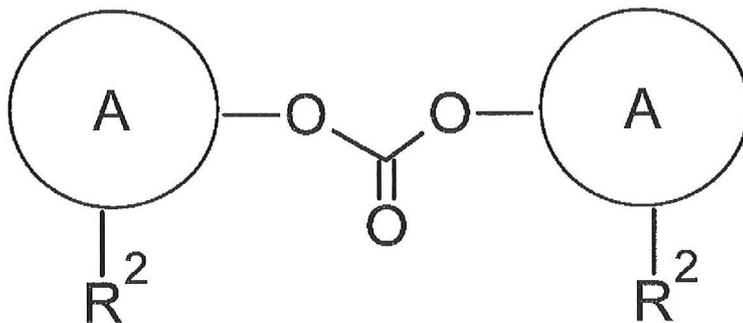
(donde el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y que puede tener un sustituyente, y el anillo A puede ser un anillo monocíclico o heterocíclico, y

R² representa un grupo 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, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado entre el grupo que consiste en átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R² también puede enlazarse con A para formar una estructura de anillo);

una reacción de transesterificación tiene lugar entre el policarbonato aromático y el compuesto hidroxí aromático monovalente, generando un producto de escisión del policarbonato aromático, tal como se representa en la siguiente fórmula (24) o la fórmula (25):



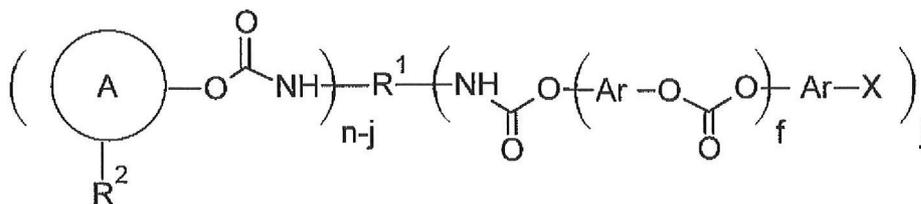
(24)



(25)

(donde Ar representa un grupo originado a partir del policarbonato aromático, tal como se ha definido previamente, A y R² representan grupos originados a partir del compuesto hidroxí aromático monovalente, tal como se ha definido previamente, X representa el grupo X o grupo -OH terminal, tal como se ha definido anteriormente y g representa un número entero de 0 a k).

En dichos casos, un compuesto representado por la siguiente fórmula (26) puede estar contenido en forma de un éster de ácido carbámico:



(26)

(donde R¹ representa un grupo originado a partir del compuesto de amina, tal como se ha definido anteriormente, A

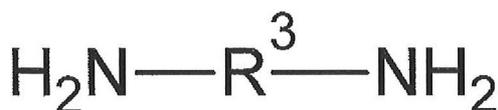
y R² representan grupos originados a partir del compuesto hidroxilo aromático monovalente, tal como se ha definido anteriormente, X representa el grupo X o -OH terminal, tal como se ha definido anteriormente, f representa un número entero de 0 a k, j representa un número entero de 1 a n, y n representa un valor, tal como se ha definido anteriormente).

5

A continuación se da a conocer una explicación más detallada.

En el caso de llevar a cabo la reacción utilizando el policarbonato aromático en el que el compuesto hidroxilo aromático divalente representado por la estructura Ar(OH)₂, en el que dos grupos hidroxilo se añaden al grupo Ar en la fórmula (19) anterior, es bisfenol A, y el grupo X terminal es al menos un grupo seleccionado entre el grupo consistente en un grupo fenol, un grupo p-terc-butilfenoxi y un grupo hidroxilo, se utiliza como policarbonato aromático, y se utiliza un compuesto de amina divalente representado por la siguiente fórmula (27) como compuesto de amina:

10



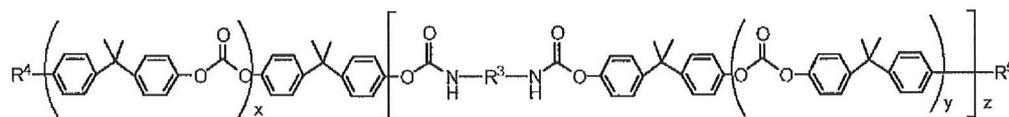
15

(27)

(donde R³ representa un grupo seleccionado entre el grupo consistente en grupos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriores contienen átomos seleccionados entre el grupo consistente en átomos de carbono y átomos de oxígeno);

20

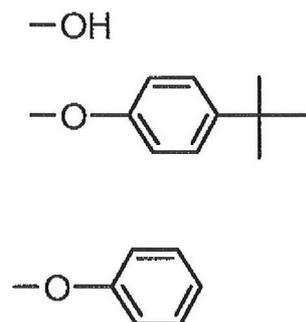
un éster de ácido carbámico fabricado según el procedimiento de la presente realización es un compuesto representado por la siguiente fórmula (28):



25

(donde R³ representa un grupo seleccionado entre el grupo consistente en grupos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado de entre el grupo consistente en átomos de carbono y átomos de oxígeno, y cada uno de R⁴ y R⁵ representa independientemente un sustituyente seleccionado entre el grupo representado por la siguiente fórmula (29):

30



(29)

(donde cada uno de x, y y z representa independientemente un número entero de 0 o más).

35

R³ en la fórmula (29) anterior es un grupo originado a partir del compuesto de amina anteriormente mencionado, y es preferentemente un grupo originado a partir de un grupo hidrocarburo lineal, tal como metileno, dimetiletileno, trimetiletileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno u octametileno; grupos hidrocarburo acíclicos no sustituidos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano o bis(ciclohexil)alcano; ciclohexanos sustituidos con alquilo, tales como metilciclohexano, etilciclohexano, metilciclohexano (incluidos sus isómeros), etilciclohexano (incluidos sus isómeros), propilciclohexano (incluidos sus isómeros), butilciclohexano (incluidos sus isómeros), pentilciclohexano (incluidos sus isómeros) o hexilciclohexano (incluidos sus isómeros); ciclohexanos sustituidos con dialquilo, tales como dimetilciclohexano (incluidos sus isómeros), dietilciclohexano (incluidos sus isómeros) o dibutilciclohexano (incluidos sus isómeros); ciclohexanos sustituidos con trialquilo, tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (incluidos sus isómeros) o 1,5,5-tributilciclohexano (incluidos sus isómeros); bencenos sustituidos con monoalquilo, tales como tolueno, etilbenceno o

40

45

propilbenceno; bencenos sustituidos con dialquilo, tales como xileno, dietilbenceno o dipropilbenceno; e hidrocarburos aromáticos, tales como difenilalcano o benceno. Entre los ejemplos particularmente preferentes pueden incluirse hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xileno, metilciclohexano, isoforona y grupos ciclohexilmetano. En concreto, los grupos originados a partir de las diaminas alifáticas, tales como hexametilendiamina, 4,4'-metilendis(ciclohexilamina) (incluidos sus isómeros), ciclohexandiamina (incluidos sus isómeros) o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluidos sus isómeros); y diaminas aromáticas, tales como fenildiamina (incluidos sus isómeros), toluendiamina (incluidos sus isómeros) o 4,4'-metilendianilina (incluidos sus isómeros) son preferentes, mientras que los grupos originados a partir de diaminas alifáticas, tales como hexametilendiamina, 4,4'-metilendis(ciclohexilamina) (incluidos sus isómeros), ciclohexandiamina o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluidos sus isómeros) son particularmente preferentes, mientras que los grupos originados a partir de hexametilendiamina, 4,4'-metilendis(ciclohexilamina) o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina son más preferentes.

El éster de ácido carbámico se utiliza preferentemente como materia prima para fabricar un compuesto de isocianato en particular. Aunque los detalles del mismo se describirán más adelante, un isocianato y un compuesto hidroxil aromático divalente (bisfenol A) se forman sometiendo el éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición térmica. El bisfenol A demuestra inesperadamente el efecto de mejorar el rendimiento del isocianato inhibiendo la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico representado por la fórmula (8) anterior. Además, dado que el punto de ebullición del bisfenol A es mayor que el del compuesto de isocianato formado, se puede recuperar el isocianato en forma de componente en fase gaseosa, mientras que el bisfenol A puede ser recuperado en forma de componente en fase líquida, facilitando así la separación de los productos de la descomposición térmica. Además, dado que el bisfenol A disuelve los subproductos de la reacción de desnaturalización térmica, tal como se representa, por ejemplo, mediante las fórmulas (8) y/o (9) y/o (10) anteriores, atribuibles al éster de ácido carbámico y/o al producto de descomposición térmica en forma de isocianatos, los subproductos de la reacción de desnaturalización térmica se pueden expulsar del reactor en el que se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica en forma de una solución de bisfenol A, haciendo así posible evitar la adherencia y acumulación en las paredes del reactor y permitir además la operación del procedimiento de fabricación del isocianato con respecto a una reacción de descomposición térmica durante un largo periodo.

<Transferencia del líquido de reacción>

El líquido de reacción que contiene el éster de ácido carbámico fabricado mediante el procedimiento, según la presente realización, se elimina preferentemente del reactor en el que se llevó a cabo la reacción y se transfiere a una reacción en la que se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico (denominado en lo sucesivo "reactor de descomposición térmica"), seguido por la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico. De esta manera, utilizando reactores separados para el reactor en el que se fabrica el éster de ácido carbámico y el reactor de descomposición térmica, se puede seleccionar un reactor adecuado para cada reacción y las condiciones de reacción se pueden ajustar de manera flexible, haciendo así posible la mejora del rendimiento de cada reacción.

Dado que estos ésteres de ácido carbámico forman fácilmente enlaces de hidrógeno intermoleculares enlazando el uretano que constituye los ésteres de ácido carbámico, frecuentemente tienen un elevado punto de fusión. En la transferencia de dichos ésteres de ácido carbámico, por ejemplo, se puede transferir un éster de ácido carbámico sólido tras someterse a un tratamiento de preparación, tal como triturando o formando gránulos. No obstante, en el caso de transferir un éster de ácido carbámico sólido que se ha sometido al tratamiento de preparación, existen muchos casos en los que se requiere un aparato complejo para transferir de manera estable una cantidad fija de éster de ácido carbámico o se requiere una etapa para unificar la forma del éster de ácido carbámico dentro de un cierto intervalo en los casos de bloqueo frecuente de la tubería de transferencia o variaciones en forma del éster de ácido carbámico. De esta manera, el éster de ácido carbámico se suministra preferentemente al reactor de descomposición térmica en forma líquida.

El método utilizado para suministrar el éster de ácido carbámico al reactor de descomposición térmica en forma líquida puede utilizar preferentemente un método en el que el mismo se suministra en forma de mezcla de reacción obtenida por la reacción del policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios.

Los inventores de la presente invención encontraron de forma inesperada que, cuando el éster de ácido carbámico se transfiere en forma de mezcla con un compuesto hidroxil aromático, se pueden inhibir las reducciones en el éster de ácido carbámico provocadas por la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico y similares, así como la disminución del rendimiento del compuesto de isocianato. Aunque la razón de que se manifieste este efecto es incierta, los inventores de la presente invención supusieron que, en una reacción que forma enlaces de urea, tal como se representan en la fórmula (8) anterior, como resultado de que los enlaces de uretano (-NHCOO-) del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxil aromático contenidos en la mezcla de reacción forman enlaces de hidrógeno, dado que los enlaces de uretano se forman en un estado en el que es difícil que se aproximen entre sí, es difícil que tenga lugar la reacción que resulta en la formación de enlaces de urea.

No existen limitaciones particulares en cuanto al método utilizado para obtener una mezcla del éster de ácido

carbámico y de compuesto hidroxí aromático y, por ejemplo, el éster de ácido carbámico obtenido por la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios, tal como se ha descrito anteriormente, pueden ser separados y recuperados mediante métodos conocidos, tales como cristalización, separación mediante destilación o separación mediante membrana, seguido por la mezcla del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxí aromático. Además, el compuesto hidroxí aromático puede ser añadido y mezclado con una mezcla que contiene el éster de ácido carbámico obtenido mediante la reacción del policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios.

De manera alternativa, se puede utilizar directamente una mezcla de reacción que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxí aromático, obtenido llevando a cabo la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios, tal como se ha descrito anteriormente, utilizando el compuesto hidroxí aromático como solvente de la reacción. Dado que este método permite que la mezcla de reacción se transfiera directamente, el procedimiento se simplifica, haciéndolo así más preferente.

La transferencia de la mezcla se lleva a cabo preferentemente dentro de un intervalo de temperatura de 10°C a 180°C, más preferentemente dentro de un intervalo de 70°C a 170°C e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 100°C a 150°C. Si la temperatura es excesivamente elevada, el efecto del compuesto hidroxí aromático de inhibir la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico tiende a ser difícil de obtener, mientras que por otra parte, si la temperatura es excesivamente baja, la viscosidad de la mezcla aumenta, lo que puede provocar problemas durante la transferencia.

<Descomposición térmica del éster de ácido carbámico>

A continuación se da a conocer una explicación de la fabricación del isocianato y el compuesto hidroxí aromático divalente mediante la descomposición térmica del éster de ácido carbámico.

La reacción de descomposición térmica de la presente realización es una reacción para formar el compuesto de isocianato correspondiente a partir del éster de ácido carbámico. En particular, el compuesto hidroxí aromático divalente se forma de manera simultánea al isocianato a partir de un éster de ácido carbámico en el que h y g son ambos 0 en la fórmula (22) o la fórmula (26) mencionadas anteriormente.

La temperatura de la reacción se encuentra generalmente dentro de un intervalo de 100 a 300°C, y aunque es preferente una elevada temperatura para aumentar la velocidad de reacción, por otra parte, dado que existen casos en los que las reacciones secundarias, tal como se han descrito anteriormente, pueden inducirse a elevadas temperaturas dependiendo del éster de ácido carbámico y/o el producto en forma de compuesto de isocianato, la temperatura de la reacción es preferente que se encuentre en un intervalo de 150 a 250°C. Se puede instalar un aparato de refrigeración o un aparato de calentamiento conocidos para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque varía según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de la reacción, la presión de la reacción es tal que la reacción se puede llevar a cabo a presión reducida, presión normal o presión aumentada, y la reacción se lleva a cabo generalmente dentro de un intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares en cuanto al tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo), y el mismo se encuentra generalmente dentro de un intervalo de 0,001 a 100 horas, preferentemente dentro de un intervalo y de 0,005 a 50 horas y más preferentemente dentro de un intervalo de 0,01 a 10 horas.

Preferentemente no se utiliza un catalizador en la presente realización. Aunque la reacción de descomposición térmica puede ser estimulada utilizando un catalizador, su utilización no es preferible, dado que existen muchos casos en los que existe una susceptibilidad aumentada a la presencia de reacciones secundarias atribuibles al éster de ácido carbámico y/o al producto del compuesto de isocianato, tal como se ha descrito anteriormente.

Las reacciones secundarias mencionadas anteriormente pueden tener lugar en el caso en el que un éster de ácido carbámico se mantiene a elevada temperatura durante un largo periodo. Además, el compuesto de isocianato formado mediante la reacción de descomposición térmica también puede provocar reacciones secundarias, tal como se ha descrito anteriormente. Así, el tiempo durante el que el éster de ácido carbámico y el compuesto de isocianato se mantienen a elevada temperatura es preferible que sea tan corto como sea posible, y la reacción de descomposición térmica es preferible que se lleve a cabo con un procedimiento continuo. Un procedimiento continuo se refiere a un procedimiento en el que la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico se suministra de manera continua al reactor y es sometida a la reacción de descomposición térmica, y el compuesto de isocianato y el compuesto hidroxí aromático divalente resultantes se extraen de forma continua del reactor de descomposición térmica. En este proceso continuo, los componentes de bajo punto de ebullición formados por la descomposición térmica del éster de ácido carbámico se recuperan preferentemente de la parte superior del reactor de descomposición térmica en forma de componente en fase gaseosa, mientras que el resto es recuperado de la parte inferior del reactor de descomposición térmica en forma de componente en fase líquida. Aquí, los componentes de bajo punto de ebullición incluyen el compuesto de isocianato y/o el solvente de la reacción en forma de compuesto hidroxí aromático monovalente. Aunque todos los compuestos presentes en el reactor de descomposición térmica se pueden recuperar en forma de componente en fase gaseosa, la presencia de un componente líquido en el reactor de descomposición térmica tiene el efecto de evitar la adherencia y acumulación de compuestos poliméricos en el

reactor de descomposición térmica mediante la disolución de los compuestos poliméricos formados por la reacciones secundarias inducidas por el éster de ácido carbámico y/o el compuesto de isocianato. Aunque un compuesto de isocianato y un compuesto hidroxí aromático divalente se forman mediante la descomposición térmica del éster de ácido carbámico, al menos uno de estos compuestos se recupera en forma de componente en fase gaseosa. Aunque cuál de estos componentes se recupera en forma de componente en fase gaseosa depende de las condiciones de la reacción de descomposición térmica, desde el punto de vista de obtener un compuesto de isocianato altamente puro, es preferible extraer el compuesto de isocianato en forma de componente en fase gaseosa. En el caso en que el éster de ácido carbámico se somete a la reacción de descomposición térmica después de ser suministrado al reactor de descomposición térmica en forma de mezcla con el compuesto hidroxí aromático, tal como se ha descrito anteriormente, aunque el hecho de que el compuesto hidroxí aromático se recupere como componente en fase gaseosa o como componente en fase líquida depende de las condiciones de la reacción de descomposición térmica, se recupera preferentemente en forma de compuesto en fase gaseosa desde el punto de vista de evitar que el éster de ácido carbámico se forme mediante la reacción de un compuesto de isocianato y el compuesto hidroxí aromático, y el éster de ácido carbámico se recupera conjuntamente con el isocianato.

Por ejemplo, se puede utilizar un método mediante el cual el compuesto de isocianato formado por la reacción de descomposición térmica y el compuesto hidroxí aromático se recuperan en forma de componente en fase gaseosa, y se recupera un componente líquido que contiene el compuesto hidroxí aromático divalente y/o el éster de ácido carbámico. En este método, el compuesto de isocianato y el compuesto hidroxí aromático también pueden ser recuperados de manera separada en el reactor de descomposición térmica. El componente en fase gaseosa que contiene el compuesto de isocianato recuperado se suministra preferentemente a un aparato de destilación para separar y purificar el compuesto de isocianato en fase gaseosa. Aunque el componente en fase gaseosa que contiene el compuesto de isocianato recuperado puede ser suministrado a un aparato de destilación tras ser transformado a la fase líquida mediante un condensador y similar, existen muchos casos en los que el aparato se vuelve más complejo y la cantidad de energía utilizada aumenta, haciéndolo de este modo no deseable. Por otra parte, el componente en fase líquida que contiene el compuesto hidroxí aromático divalente y/o el éster de ácido carbámico se recuperan de la parte inferior del reactor de descomposición térmica, y en el caso en que el componente en fase líquida contiene éster de ácido carbámico, todo o parte del componente en fase líquida se suministra a la parte superior del reactor de descomposición térmica, tras lo cual el éster de ácido carbámico se vuelve a someter a la reacción de descomposición térmica. La parte superior del reactor de descomposición térmica, tal como es referido en este documento indica, por ejemplo, el nivel de la segunda placa o superior desde la parte inferior en términos del número de placas teóricas en el caso en que el reactor de descomposición térmica sea una columna de destilación, y en el caso en que el reactor de descomposición térmica sea un destilador de película fina, indica la parte que se encuentra por encima de la superficie de transferencia de calor. Cuando se suministra todo o parte del componente en fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica, el componente en fase líquida se transfiere manteniéndose preferentemente a entre 10 y 300°C, más preferentemente entre 30°C y 250°C y aún más preferentemente entre 50°C y 120°C. Además, cuando se vuelve a suministrar todo o parte del componente en fase líquida al reactor de descomposición térmica, esto puede llevarse a cabo tras haber eliminado todo o parte del compuesto hidroxí aromático divalente del componente de fase líquida.

Además, también se puede utilizar un método mediante el cual el compuesto de isocianato formado por la reacción de descomposición térmica se recupera en forma de componente en fase gaseosa, mientras que se recupera un componente en fase líquida que contiene el compuesto hidroxí aromático, el compuesto hidroxí aromático divalente y/o el éster de ácido carbámico, por ejemplo. El componente en fase gaseosa que contiene el compuesto de isocianato recuperado se suministra preferentemente en fase gaseosa a un aparato de destilación para separar y purificar el isocianato. Aunque el componente en fase gaseosa que contiene el compuesto de isocianato recuperado puede ser suministrado a un aparato de destilación tras transformarse a una fase líquida mediante un condensador y similar, existen muchos casos en los que el aparato se vuelve complejo y la cantidad de energía utilizada aumenta, haciéndolo de este modo no deseable. Por otra parte, el componente en fase líquida que contiene el compuesto hidroxí aromático, el compuesto hidroxí aromático divalente y/o el éster de ácido carbámico se recupera de la parte inferior del reactor de descomposición térmica y, en el caso en el que el componente en fase líquida contiene éster de ácido carbámico, todo o parte del componente en fase líquida se suministra preferentemente a la parte superior del reactor de descomposición térmica, tras lo cual el éster de ácido carbámico se vuelve a someter a la reacción de descomposición térmica. Cuando se suministra todo o parte del componente en fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica, el componente en fase líquida se transfiere manteniéndose preferentemente a entre 10°C y 300°C, más preferentemente entre 30°C y 250°C y aún más preferentemente entre 50°C y 120°C. Además, cuando se vuelve a suministrar todo o parte del componente en fase líquida al reactor de descomposición térmica, esto se puede llevar a cabo tras haber eliminado todo o parte del compuesto hidroxí aromático divalente y tras haber eliminado todo o parte del compuesto hidroxí aromático del componente en fase líquida.

Aunque se ha descrito anteriormente, el componente en fase líquida se recupera preferentemente de la parte inferior del reactor de descomposición térmica en la reacción de descomposición térmica. Esto es debido a que, al permitir que el componente en fase líquida se encuentre presente en el reactor de descomposición térmica, el componente en fase líquida disuelve los subproductos poliméricos formados mediante las reacciones secundarias inducidas por el éster de ácido carbámico y/o el isocianato, permitiendo de esta manera que estos subproductos se expulsan del

reactor de descomposición térmica en forma de componente en fase líquida y resulte en el efecto de reducir la adherencia y acumulación de los compuestos poliméricos en el reactor de descomposición térmica.

5 En el caso en que el éster de ácido carbámico esté contenido en el componente en fase líquida, aunque se suministre todo o parte del componente en fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica y el éster de ácido carbámico se vuelva a someter a la reacción de descomposición térmica, la repetición de esta etapa puede resultar en la acumulación de subproductos poliméricos en el componente en fase líquida. En dichos casos, se puede eliminar todo o parte del componente en fase líquida del sistema de reacción, reduciendo de esta manera la acumulación de los subproductos poliméricos o manteniendo los mismos a una concentración fija.

10 El compuesto hidroxil aromático obtenido en el procedimiento anterior puede ser recuperado mediante separación y ser reutilizado como solvente de reacción durante la fabricación del éster de ácido carbámico y/o como solvente utilizado durante la transferencia de la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico y/o como un solvente en la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico.

15 Además, el isocianato recuperado por el procedimiento anterior puede ser purificado mediante métodos conocidos, tales como separación por destilación o separación por membrana. Además, el compuesto hidroxil aromático divalente recuperado tras pasar por el procedimiento anterior puede ser purificado mediante métodos, tales como separación por destilación, separación por películas o cristalización.

20 Aunque no existen limitaciones particulares en cuanto al tipo de reactor de descomposición térmica, se utiliza preferentemente un aparato de destilación conocido a efectos de recuperar eficientemente el componente en fase gaseosa. Se utilizan diversos métodos conocidos para dicho reactor, entre los ejemplos de los cuales pueden incluirse tipos que utilizan reactores que contienen una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un reactor dotado de un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador por goteo descendente y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los métodos que utilizan un reactor tubular son preferentes desde el punto de vista de la eliminación rápida de los componentes de bajo punto de ebullición del sistema de reacción, mientras que es preferente una estructura que tiene una gran área de contacto gas-líquido para poder transferir rápidamente los componentes de bajo punto de ebullición formados a la fase gaseosa.

30 Aunque el material del reactor de descomposición térmica y los conductos puede ser cualquier material conocido, siempre que no tenga un efecto perjudicial sobre el éster de ácido carbámico, el compuesto hidroxil aromático divalente o el isocianato y similares, los materiales, tales como SUS304, SUS316 o SUS316L son económicos y, por consiguiente, pueden utilizarse preferentemente.

<Limpieza del reactor de descomposición térmica>

40 En la presente realización, existen casos en los que el líquido de reacción que contiene el éster de ácido carbámico obtenido mediante la reacción del policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios contiene productos poliméricos de reacciones secundarias, representados por las fórmulas (8), (9) y (10) anteriormente mencionadas, por ejemplo. Dado que estos productos de reacciones secundarias, en muchos casos, se disuelven en el compuesto hidroxil aromático, se disuelven en el líquido de reacción que contiene el carbamato de arilo. No obstante, si la mayor parte del compuesto hidroxil aromático se extrae del reactor de descomposición térmica en forma de componente en fase gaseosa, los productos de las reacciones secundarias acaban precipitando en el reactor de descomposición térmica y frecuentemente se adhieren al mismo. Cuando estos compuestos que se han adherido al reactor de descomposición térmica se acumulan en cierto grado, pueden impedir el funcionamiento del reactor de descomposición térmica y hacer que el funcionamiento a largo plazo sea difícil, resultando así en la necesidad de desmontar y limpiar el reactor de descomposición térmica.

50 Los inventores de la presente invención encontraron de forma inesperada que los compuestos adheridos al reactor de descomposición térmica se disuelven fácilmente en un compuesto hidroxil aromático. Basándose en este hallazgo, en el caso en que el producto de las reacciones secundarias se haya adherido al reactor de descomposición térmica, los inventores de la presente invención propusieron y perfeccionaron un método para mantener el interior del reactor de descomposición térmica limpio mediante la limpieza de las paredes del reactor de descomposición térmica con un compuesto hidroxil aromático para disolver estos productos de las reacciones secundarias y eliminarlos del reactor de descomposición térmica. Como resultado de utilizar este método, dado que las paredes del reactor de descomposición térmica se pueden limpiar sin tener que desmontar y limpiar separadamente el reactor de descomposición térmica, se puede minimizar el tiempo de inactividad del reactor de descomposición térmica, resultando así en una elevada eficiencia en la fabricación de isocianato.

60 No existen limitaciones particulares en cuanto al solvente de limpieza, siempre que disuelva los subproductos poliméricos y, aunque se puede utilizar un ácido orgánico o un ácido inorgánico, se utiliza preferentemente un ácido orgánico. Aunque entre los ejemplos de ácidos orgánicos pueden incluirse ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfínico, fenoles, enoles, tiofenoles, imidas, oximas y sulfonamidas aromáticas, se utilizan preferentemente ácido

carboxílico y fenoles. Entre los ejemplos de dichos compuestos pueden incluirse ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados o insaturados, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutanoico, ácido pivalico, ácido hexanoico, ácido isocaproico, ácido 2-etilbutanoico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido heptanoico (incluidos sus isómeros), ácido octanoico (incluidos sus isómeros), ácido nonanoico (incluidos sus isómeros), ácido decanoico (incluidos sus isómeros), ácido undecanoico (incluidos sus isómeros), ácido dodecanoico (incluidos sus isómeros), ácido tetradecanoico (incluidos sus isómeros), ácido hexadecanoico (incluidos sus isómeros), ácido acrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, acetato de vinilo, ácido metacrílico, ácido angélico, ácido tíglico, acetato de alilo o ácido undecenoico (incluidos sus isómeros); ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados o insaturados, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido heptanodioico (incluidos sus isómeros), ácido octanodioico (incluidos sus isómeros), ácido nonanodioico (incluidos sus isómeros), ácido decanodioico (incluidos sus isómeros), ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilmaleico, ácido metilfumárico, ácido pentanodioico (incluidos sus isómeros), ácido itacónico o ácido alilmalónico; ácidos tricarboxílicos alifáticos saturados o insaturados, tales como ácido 1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 1,2,3-propenotricarboxílico o ácido 2,3-dimetilbutano-1,2,3-tricarboxílico; ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzoico, ácido metilbenzoico (incluidos sus isómeros), ácido etilbenzoico (incluidos sus isómeros), ácido propilbenzoico (incluidos sus isómeros), ácido dimetilbenzoico (incluidos sus isómeros) o ácido trimetilbenzoico (incluidos sus isómeros); ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido metilisoftálico (incluidos sus isómeros); ácidos tricarboxílicos aromáticos, tales como ácido hemimelítico, ácido trimelítico o ácido trimesínico; y compuestos hidroxí aromáticos, tales como fenol. Entre estos, son preferibles los compuestos hidroxí aromáticos considerando la solubilidad de los subproductos poliméricos y los efectos en el caso de que el solvente de limpieza permanezca en el reactor de descomposición térmica. Entre los ejemplos de dichos compuestos hidroxí aromáticos pueden incluirse fenoles monosustituídos, tales como fenol, metilfenol (incluidos sus isómeros), etilfenol (incluidos sus isómeros), propilfenol (incluidos sus isómeros), butilfenol (incluidos sus isómeros), pentilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenol (incluidos sus isómeros), heptilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenol (incluidos sus isómeros), decilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenol (incluidos sus isómeros), fenilfenol (incluidos sus isómeros), fenoxifenol (incluidos sus isómeros) o cumilfenol (incluidos sus isómeros); fenoles disustituídos, tales como dimetilfenol (incluidos sus isómeros), dietilfenol (incluidos sus isómeros), dipropilfenol (incluidos sus isómeros), dibutilfenol (incluidos sus isómeros), dipentilfenol (incluidos sus isómeros), dihexilfenol (incluidos sus isómeros), diheptilfenol (incluidos sus isómeros), dioctilfenol (incluidos sus isómeros), dinonilfenol (incluidos sus isómeros), didecilfenol (incluidos sus isómeros), didodecilfenol (incluidos sus isómeros), difenilfenol (incluidos sus isómeros), difenoxifenol (incluidos sus isómeros), dicumilfenol (incluidos sus isómeros), metiletilfenol (incluidos sus isómeros), metilpropilfenol (incluidos sus isómeros), metilbutilfenol (incluidos sus isómeros), metilpentilfenol (incluidos sus isómeros), metilhexilfenol (incluidos sus isómeros), metilheptilfenol (incluidos sus isómeros), metiloctilfenol (incluidos sus isómeros), metilnonilfenol (incluidos sus isómeros), metildecilfenol (incluidos sus isómeros), metildodecilfenol (incluidos sus isómeros), metilfenilfenol (incluidos sus isómeros), metilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), metilcumilfenol (incluidos sus isómeros), etilpropilfenol (incluidos sus isómeros), etilbutilfenol (incluidos sus isómeros), etilpentilfenol (incluidos sus isómeros), etilhexilfenol (incluidos sus isómeros), etilheptilfenol (incluidos sus isómeros), etiloctilfenol (incluidos sus isómeros), etilnonilfenol (incluidos sus isómeros), etildecilfenol (incluidos sus isómeros), etildodecilfenol (incluidos sus isómeros), etilfenilfenol (incluidos sus isómeros), etilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), etilcumilfenol (incluidos sus isómeros), propilbutilfenol (incluidos sus isómeros), propilpentilfenol (incluidos sus isómeros), propilhexilfenol (incluidos sus isómeros), propilheptilfenol (incluidos sus isómeros), propiloctilfenol (incluidos sus isómeros), propilnonilfenol (incluidos sus isómeros), propildecilfenol (incluidos sus isómeros), propildodecilfenol (incluidos sus isómeros), propilfenilfenol (incluidos sus isómeros), propilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), propilcumilfenol (incluidos sus isómeros), butilpentilfenol (incluidos sus isómeros), butilhexilfenol (incluidos sus isómeros), butilheptilfenol (incluidos sus isómeros), butiloctilfenol (incluidos sus isómeros), butilnonilfenol (incluidos sus isómeros), butildecilfenol (incluidos sus isómeros), butildodecilfenol (incluidos sus isómeros), butilfenilfenol (incluidos sus isómeros), butilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), butilcumilfenol (incluidos sus isómeros), pentilhexilfenol (incluidos sus isómeros), pentilheptilfenol (incluidos sus isómeros), pentiloctilfenol (incluidos sus isómeros), pentilnonilfenol (incluidos sus isómeros), pentildecilfenol (incluidos sus isómeros), pentildodecilfenol (incluidos sus isómeros), pentilfenilfenol (incluidos sus isómeros), pentilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), pentilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptilfenol (incluidos sus isómeros), hexiloctilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonilfenol (incluidos sus isómeros), hexildecilfenol (incluidos sus isómeros), hexildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonilfenol (incluidos sus isómeros), heptildecilfenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonilfenol (incluidos sus isómeros), octildecilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecilfenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonilcumilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros) o dodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros); y fenoles trisustituídos, tales como trimetilfenol (incluidos sus isómeros), trietilfenol (incluidos sus isómeros), tripropilfenol (incluidos sus isómeros), tributilfenol (incluidos sus isómeros), tripentilfenol (incluidos sus isómeros), trihexilfenol (incluidos sus isómeros), triheptilfenol (incluidos sus isómeros), trioctilfenol (incluidos sus isómeros), trinonilfenol (incluidos sus isómeros),

pentildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), pentildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), pentildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), pentildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), pentildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), pentildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), pentildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), pentildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), pentildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), pentildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), pentildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), pentilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), pentilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptiloctilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptilnonilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptildecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexilheptilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexilheptilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexiloctilnonilfenol (incluidos sus isómeros), hexiloctildecilfenol (incluidos sus isómeros), hexiloctildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexiloctilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexiloctilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexiloctilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonildecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexilnonilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), hexildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), hexildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), hexilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), hexilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilnonilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctildecilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptiloctilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonildecilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptilnonilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), heptildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), heptilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), heptilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonildecilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonildodecilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octilnonilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octilnonilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), octildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), octildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), octilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), octilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecildodecilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), nonildecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonildecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), nonilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), nonilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros), decildodecilfenilfenol (incluidos sus isómeros), decildodecilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), decildodecilcumilfenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenilfenoxifenol (incluidos sus isómeros), dodecilfenilcumilfenol (incluidos sus isómeros) o fenilfenoxicumilfenol (incluidos sus isómeros). Entre estos compuestos hidroxí aromáticos, un compuesto del mismo tipo que el compuesto hidroxí aromático utilizado en la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina que tiene grupos amino primarios es más preferente, considerando el caso en el que el solvente de limpieza permanezca presente después de limpiar el reactor de descomposición térmica.

Se pueden utilizar diversos métodos para limpiar el reactor de descomposición térmica utilizando los solventes de limpieza listados anteriormente, entre los ejemplos de los cuales pueden incluirse un método por el cual el reactor de descomposición térmica se limpia introduciendo el solvente de limpieza desde la parte superior del reactor de descomposición térmica, y un método mediante el cual el interior del reactor de descomposición térmica se limpia introduciendo el solvente de limpieza en la parte inferior del reactor de descomposición térmica y calentando el solvente de limpieza en el interior del reactor de descomposición térmica.

No existen limitaciones particulares en cuanto a la frecuencia a la que se lleva a cabo la limpieza, y la frecuencia de limpieza se puede determinar arbitrariamente según los compuestos utilizados, la velocidad de funcionamiento y similares. También se puede dotar al reactor de descomposición térmica de una tubería para introducir solvente de limpieza en el reactor de descomposición térmica.

Además, cuando se lleva a cabo la descomposición térmica del éster de ácido carbámico, el solvente de limpieza mencionado anteriormente también se puede hacer que se encuentre presente bajo las condiciones de la reacción de descomposición térmica con el propósito de limpiar el reactor de descomposición térmica. Esto difiere del solvente inerte, tal como se mencionaba en la técnica anterior (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos número 4081472). Por ejemplo, según este documento de patente, aunque un solvente inerte se refiere a un compuesto que no reacciona con el isocianato formado por la descomposición térmica del éster de ácido carbámico, en cambio, tal como se describe en la publicación *Journal of the American Chemical Society*, volumen 64, página 2.229, 1.942, por ejemplo, en la que el uretano se forma mediante la reacción de un compuesto hidroxí aromático e isocianato de fenilo, los compuestos hidroxí aromáticos también pueden reaccionar con los isocianatos. Se puede suministrar el compuesto hidroxí aromático al reactor de descomposición térmica tras la mezcla cuando se transfiere la mezcla de reacción obtenida por una reacción entre el carbonato de diarilo y un compuesto de amina al reactor de

descomposición térmica, o se puede suministrar disponiendo una tubería para suministrar el compuesto hidroxí aromático independiente de la tubería para suministrar la mezcla de reacción.

5 El éster de ácido carbámico obtenido en el procedimiento de la presente realización es preferible como materia prima para fabricar isocianato sin utilizar el fosgeno extremadamente tóxico, y el isocianato obtenido con el procedimiento de la presente realización puede ser utilizado preferentemente como materia prima para la fabricación de espuma de poliuretano, pinturas, adhesivos y similares. Además, el compuesto hidroxí aromático divalente obtenido en el procedimiento de la presente realización se puede utilizar preferentemente como materia prima para la fabricación de policarbonatos aromáticos. El procedimiento de la presente realización también demuestra el aspecto del reciclaje químico de los policarbonatos aromáticos. Con respecto a lo anterior, la presente invención es extremadamente importante desde el punto de vista industrial.

EJEMPLOS

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

<Métodos analíticos>

20 1) Análisis de RMN

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

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

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 Industries, Ltd., Japón) y mezclado hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis de RMN.

30 (2) Análisis cuantitativo

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

35 2) Cromatografía de líquidos

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

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

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

45 Caudal de solvente: 2 ml/minuto

Temperatura de la columna: 35°C

Detector: R.I. (refractómetro)

50 (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 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.

55 (2) Análisis cuantitativo

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

60 3) Cromatografía de gases

Aparato: GC-2010, Shimadzu Corp., Japón

65 Columna: columna DB-1, Agilent Technologies Corp., Estados Unidos, longitud: 30 m, diámetro interior: 0,250 mm,

grosor de la película: 1,00 µm.

Temperatura de la columna: mantenida a 50°C durante 5 minutos, seguido de un aumento a la velocidad de 10°C/minuto hasta 200°C; mantenida a 200°C durante 5 minutos, seguido de un 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 por la adición de aproximadamente 1 g de tolueno (deshidratado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y aproximadamente 0,02 g de patrón interno en forma de éter de difenilo (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) y mezclado hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis por cromatografía de gases.

(2) Análisis cuantitativo

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

Ejemplo 1

Etapa (1-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla utilizando un aparato como el mostrado en la figura 1.

Se transfirieron 20,6 kg (100 moles) de 4-t-octilfenol fundido (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) desde un tanque de almacenamiento -101- a un reactor -102- calentado a 200°C tras sustituir el interior del mismo con nitrógeno con una tubería -12- cerrada. Se cargaron 14,3 kg de policarbonato de bisfenol A (Aldrich Corp., Estados Unidos, peso molecular promedio en peso: 65.000) en el reactor -102- desde un tanque de almacenamiento -100- y se agitó. Tras confirmar que el policarbonato de bisfenol A se había disuelto, se abrió la tubería -12- y se transfirió la mezcla a un tanque de almacenamiento -103-.

Etapa (1-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato como el mostrado en la figura 2.

En un estado en el que la tubería -23- estaba cerrada, se suministró la mezcla fabricada en la etapa (1-1) a una velocidad de 4,15 kg/h a través de una tubería -21- desde el tanque de almacenamiento -103- al reactor SUS con deflectores -202-, mantenido a aproximadamente 150°C, tras sustituir el interior del mismo con nitrógeno. Se suministró hexametildiamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) a una velocidad de aproximadamente 0,24 kg/h a través de una tubería -22- desde un tanque de almacenamiento -201- al reactor -202-. Tras analizar el líquido de reacción mediante cromatografía de gases y confirmar que ya no se detectaba hexametildiamina, se abrió la tubería -23- y se transfirió el líquido de reacción a un tanque de almacenamiento -203- mediante la tubería -23-.

Etapa (1-3): Fabricación de isocianato mediante la descomposición térmica de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato como el mostrado en la figura 3.

Se calentó un aparato de destilación de película fina -301- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con un área de superficie conductora del calor de 0,1 m² a 220°C, y se fijó una presión interna a aproximadamente 13 kPa. Se calentó la mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento -203- en la etapa (1-2) a 150°C y se suministró a la parte superior del aparato de destilación de película fina -301- a una velocidad de aproximadamente 1.120 g/h a través de la tubería -31-. Se extrajo un componente en fase líquida de una tubería -32- desde la parte inferior del aparato de destilación de película fina -301- y se hizo circular a la parte superior del aparato de destilación de película fina -301- mediante la tubería -36-. Se extrajo un componente en fase gaseosa de una tubería -33- desde el aparato de destilación de película fina -301- y se suministró a una columna de destilación de múltiples etapas continua -302-.

El componente en fase gaseosa extraído mediante la tubería -33- desde el aparato de destilación de película fina -301- se suministró de manera continua a una etapa intermedia de la columna de destilación de múltiples etapas continua -302- que tiene un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular el líquido de la parte inferior de la columna a través de una tubería -39- y un rehervidor -305-. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -302- era de 150°C, y la presión

en la parte superior de la columna era de aproximadamente 15 kPa. Se extrajo un componente en fase líquida de la tubería -33- de la columna de destilación de múltiples etapas continua -302- dispuesta en una ubicación más baja que la de la tubería -32- y fue suministrado a una columna de destilación de múltiples etapas continua -312-. La columna de destilación de múltiples etapas continua -312- era una columna de destilación de múltiples etapas continua que tiene un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m, rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm), y se utilizó para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase líquida extraído de la columna de destilación de múltiples etapas continua -302- con esta columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -41- y un rehervidor -310-. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- era de 170°C, y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 15 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- fue condensado en un condensador -308- mediante una tubería -34-, extraído de forma continua mediante una tubería -35- a la velocidad de aproximadamente 89 g/h y recuperado en un tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído mediante la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue aproximadamente del 85%.

Etapa (1-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se utilizó un aparato como el mostrado en la figura 3.

El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3) se suministró de manera continua a la etapa intermedia de una columna de destilación de múltiples etapas continua -313- que tiene un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular una parte del líquido de la parte inferior de la columna a través de una tubería -45- y un rehervidor -315-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -313- era de 260°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de 1,3 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas -313- fue condensado en un condensador -316- mediante una tubería -44- y extraído de manera continua a un tanque de almacenamiento -316- mediante la tubería -46-.

Se extrajo un componente en fase líquida de una tubería -48- de la columna de destilación de múltiples etapas continua -313- dispuesta en una ubicación más baja que una tubería -43- y se suministró a una columna de destilación de múltiples etapas continua -318-.

El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación de múltiples etapas continua -318- mediante la tubería -48- se separó mediante destilación en dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -318- era de 240°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de 0,5 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación -318- fue condensado en un condensador -319- mediante una tubería -49- y extraído de manera continua a una velocidad de aproximadamente 180 g/h a un tanque de almacenamiento -309- mediante una tubería -50-.

El líquido extraído mediante la tubería -46- era una solución que contenía aproximadamente un 99% en peso de 4-t-octilfenol. Además, el líquido extraído mediante la tubería -50- era un líquido que contenía aproximadamente un 99% en peso de bisfenol A.

Ejemplo 2

Etapa (2-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1, con la excepción de utilizar 14,1 kg de 2,4-di-t-amilfenol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 8,64 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (2-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

El mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 se llevó a cabo con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (2-1) a 9,08 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a 0,46 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

Etapa (2-3): Fabricación de isocianato mediante descomposición térmica de éster de ácido carbámico

5 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (2-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 150°C y a una velocidad de aproximadamente 1.165 g/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de manera continua mediante la tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 69 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído mediante la tubería -35- era una solución que contenía el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno, y el rendimiento con respecto a
10 hexametildiamina fue aproximadamente del 85%.

Etapa (2-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

15 Se utilizó un aparato como el mostrado en la figura 3.

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (2-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 2,4-di-t-amilfenol mediante una tubería -46- a una velocidad de aproximadamente 640 g/h, y un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A fue recuperado mediante la tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 370 g/h.
20

Ejemplo 3

25 Etapa (3-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 13,2 kg de 4-nonilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 4-t-octilfenol, y utilizando 8,64 kg de policarbonato de bisfenol A.
30

Etapa (3-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

35 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (3-1) a una velocidad de 10,9 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a una velocidad de 0,58 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

40 Etapa (3-3): Fabricación de isocianato mediante descomposición térmica de éster de ácido carbámico

45 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (3-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 150°C y a una velocidad de 1,2 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de manera continua mediante una tubería -35- a la velocidad de aproximadamente 73 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído mediante la tubería -35- era una solución que contenía el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno, y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue del 84%.

50 Etapa (3-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

55 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (3-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 4-nonilfenol mediante la tubería -46- a una velocidad de aproximadamente 630 g/h, y se recuperó un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A mediante la tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 382 g/h.

Ejemplo 4

60 Etapa (4-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

65 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 24,3 kg de 4-dodecilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 10,7 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (4-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

5 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (4-1) a 17,5 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a 0,62 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

10 Etapa (4-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

15 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (4-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 150°C y a una velocidad de 2,0 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante una tubería -34-, extrayendo de manera continua mediante la tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 83 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído mediante la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno, y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue del 85%.

20 Etapa (4-4): Recuperación del compuesto hidroxí aromático

25 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (4-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 4-dodecifenol mediante una tubería -46- a la velocidad de aproximadamente 1.250 g/h, y se recuperó un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A mediante una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 445 g/h.

30 Ejemplo 5

Etapa (5-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxí aromático

35 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 11,3 kg de 4-cumilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizar 7,7 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (5-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

40 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (5-1) a 9,50 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a 0,50 kg/h al reactor -202-.

45 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

Etapa (5-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

50 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (5-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 150°C y a una velocidad de 2,1 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de manera continua de una tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 125 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno, y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue aproximadamente del 83%.

55 Etapa (5-4): Recuperación del compuesto hidroxí aromático

60 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (5-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 4-cumilfenol de la tubería -46- a una velocidad de aproximadamente 1.110 g/h, y se recuperó un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de la tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 660 g/h.

65

Ejemplo 6

Etapa (6-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

- 5 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 18,2 kg de 2,4-dicumilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 6,34 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (6-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

- 10 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (6-1) a 12,3 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a 0,51 kg/h al reactor -202-.

- 15 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

Etapa (6-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

- 20 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (6-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 150°C y a una velocidad de 2,1 kg/h, condensando el gas destilado desde la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de forma continua de una tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 100 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno, y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue del 82%.

Etapa (6-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

- 30 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (6-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 2,4-dicumilfenol de una tubería -46- a una velocidad de aproximadamente 1.410 g/h, y se recuperó un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de la tubería -50- a la velocidad de aproximadamente 510 g/h.

Ejemplo 7

- 40 Etapa (7-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

- Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 16,8 kg de 2,4-di-t-amilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 4-t-octilfenol, utilizando 6,91 kg de policarbonato de bisfenol A, y mezclando 0,10 kg de tetra-isopropóxido de titanio (Aldrich Corp., Estados Unidos) en el 2,4-di-t-amilfenol.

Etapa (7-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

- 50 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (7-1) a 11,9 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a 0,46 kg/h al reactor -202-.

- 55 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

Etapa (7-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

- 60 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (7-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 150°C y a una velocidad de 1,98 kg/h, condensando gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de manera continua de una tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 86 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno, y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue de aproximadamente el 80%.

- 65

Etapa (7-4): Recuperación del compuesto hidroxí aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (7-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 2,4-di-t-amilfenol de una tubería -46- a una velocidad de aproximadamente 1.203 g/h, y se recuperó un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 430 g/h.

Ejemplo 8

Etapa (8-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxí aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 15,6 kg de bisfenol A (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 6,57 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (8-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (8-1) a 11,3 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a 0,44 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

Etapa (8-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (8-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 180°C y a una velocidad 2,12 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de manera continua de una tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 90 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato hexametileno, y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue de aproximadamente el 77%.

Etapa (8-4): Recuperación del compuesto hidroxí aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (8-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 1.633 g/h.

Ejemplo 9

Etapa (9-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxí aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 25,3 kg de 2,4-di-t-amilfenol en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 10,4 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (9-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (9-1) a 8,92 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina a 0,51 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción mediante cromatografía de gases, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

Etapa (9-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (9-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 180°C y a una velocidad de 2,10 kg/h, condensando gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante una tubería -34-, extrayendo de manera continua de una tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 119 g/h y recuperando en el tanque de

almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de isoforona, y el rendimiento con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue aproximadamente del 80%.

5 Etapa (9-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (9-3) en lugar del componente en fase líquida en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 500 g/h.

Ejemplo 10

15 Etapa (10-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se trituraron discos compactos de deshecho (policarbonato vaporizado con aluminio y recubierto con laca) con una trituradora a un diámetro de partícula de aproximadamente 1 a 15 mm.

20 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 33,8 kg de 2,4-di-t-amilfenol en lugar de 4-t-octilfenol, y utilizando 13,8 kg del policarbonato triturado según el método descrito anteriormente en lugar de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (10-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

25 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (10-1) a 11,9 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina a 0,68 kg/h al reactor -202-.

30 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

Etapa (10-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

35 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (10-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 175°C y a una velocidad de 1,90 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de manera continua de una tubería -35- a una velocidad de 90 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de isoforona, y el rendimiento con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue aproximadamente del 67%.

Etapa (10-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

45 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (10-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de la tubería -50- a la velocidad de aproximadamente 390 g/h.

50 Ejemplo 11

Etapa (11-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

55 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 33,3 kg de 2,4-di-cumilfenol en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 9,8 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (11-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

60 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (11-1) a 10,7 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina a 0,47 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

65

Etapa (11-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (11-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 180°C y a una velocidad de 2,20 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de forma continua de una tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 94 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de isoforona, y el rendimiento con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue de aproximadamente el 77%.

Etapa (11-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (11-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 395 g/h.

Ejemplo 12

Etapa (12-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 25,5 kg de bisfenol A en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 10,7 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (12-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (12-1) a 9,04 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina a 0,53 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

Etapa (12-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (12-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 180°C y a una velocidad de 1,89 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de forma continua de la tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 99 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de isoforona, y el rendimiento con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue aproximadamente del 72%.

Etapa (12-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (12-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 420 g/h.

Ejemplo 13

Etapa (13-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 34,1 kg de 4-t-octilfenol y utilizando 11,1 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (13-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (13-1) a 11,3 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., Estados Unidos) a 0,63 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 4,4'-

metilenobis(ciclohexilamina).

Etapa (13-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

5 La reacción se llevó a cabo utilizando un aparato como el mostrado en la figura 4.

Se calentó un aparato de destilación de película fina -401- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con un área de superficie conductora del calor de $0,1 \text{ m}^2$ a 280°C , y se fijó una presión interna a aproximadamente $0,5 \text{ kPa}$. Se calentó la mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento -203- en la etapa (13-2) a 180°C y se suministró a la parte superior del aparato de destilación de película fina -401- a una velocidad de aproximadamente 2.210 g/h a través de la tubería -61-. Se extrajo una parte de un componente en fase líquida de la parte inferior del aparato de destilación de película fina -401- y se hizo circular a la parte superior del aparato de destilación de película fina -401- mediante la tubería -66- y una tubería -60-, mientras que el resto se extrajo a un tanque de almacenamiento -407-. Por otra parte, se extrajo un componente en fase gaseosa de una tubería -62- y se suministró a una columna de destilación de múltiples etapas continua -402-.

El componente en fase gaseosa extraído mediante la tubería -62- desde el aparato de destilación de película fina -401- se suministró de manera continua a una etapa intermedia de la columna de destilación de múltiples etapas continua -402- con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular el líquido de la parte inferior de la columna a través de una tubería -69- y un rehervidor -405-. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -402- era de 220°C , y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 3 kPa . Se suministró un componente en fase líquida de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -402- a una columna de destilación de múltiples etapas continua -412- mediante la tubería -69- y la tubería -63-. La columna de destilación de múltiples etapas continua -412- era una columna de destilación de múltiples etapas continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m , rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm), y se llevó a cabo la separación por destilación del componente en fase líquida de la columna de destilación de múltiples etapas continua -402- con esta columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -71- y un rehervidor -410-. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -412- era de 230°C , y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente $0,5 \text{ kPa}$. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -412- fue condensado en un condensador -408- mediante una tubería -64-, extraído de forma continua mediante una tubería -65- a la velocidad de aproximadamente 105 g/h y recuperado en un tanque de almacenamiento -409-.

El líquido extraído mediante la tubería -65- era una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 4,4'-metilenobis(ciclohexilamina) y el rendimiento con respecto a 4,4'-metilenobis(ciclohexilamina) fue aproximadamente del 72%.

Etapa (13-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

45 A continuación, se utilizó un aparato como el mostrado en la figura 4.

El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -407- en la etapa (13-3) se suministró de manera continua a una etapa intermedia de una columna de destilación de múltiples etapas continua -413- con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular una parte del líquido de la parte inferior de la columna a través de una tubería -75- y un rehervidor -415-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -413- era de 170°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de $1,3 \text{ kPa}$. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas -413- fue condensado en un condensador -414- mediante una tubería -74- y extraído de manera continua a un tanque de almacenamiento -416- mediante la tubería -76-. Se extrajo un componente en fase líquida de una tubería -78- de la columna de destilación de múltiples etapas continua -413- dispuesta en una ubicación más baja que una tubería -73- y suministrado a una columna de destilación de múltiples etapas continua -418-.

El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación de múltiples etapas continua -418- mediante la tubería -78- se separó mediante destilación en dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -418- era de 240°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de $0,5 \text{ kPa}$. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación -418- fue condensado en un condensador -419- mediante una tubería -79- y extraído de manera continua a una velocidad de aproximadamente 350 g/h a un tanque de almacenamiento -409- mediante una tubería -80-. El líquido extraído mediante la tubería -80- era una solución que contenía aproximadamente un 99% en peso de bisfenol A.

Ejemplo 14

5 Etapa (14-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 25,3 kg de 2,4-di-t-amilfenol en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 10,4 kg de policarbonato de bisfenol A.

10 Etapa (14-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (14-1) a 8,92 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina) a 0,63 kg/h al reactor -202-.

15 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina).

Etapa (14-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

20 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (13-3) del ejemplo 13 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (14-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (13-2) al aparato de destilación de película fina -401- a 180°C y a una velocidad de 2,28 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -412- en el condensador -408- mediante la tubería -64-, extrayendo de forma continua de la tubería -65- a una velocidad de aproximadamente 132 g/h y recuperando en el
25 tanque de almacenamiento -409-. El líquido extraído de la tubería -65- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina), y el rendimiento con respecto a 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina) fue aproximadamente del 70%.

30 Etapa (14-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (13-4) del ejemplo 13 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (14-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -407- en la etapa (13-3), y se recuperó un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -80- a una velocidad de aproximadamente 433 g/h.

Ejemplo 15

40 Etapa (15-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 28,3 kg de 4-dodecilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 10,4 kg de policarbonato de bisfenol A.

45 Etapa (15-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (15-1) a 9,67 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 2,4-toluendiamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) a 0,37 kg/h al reactor -202-.

50 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 2,4-toluendiamina.

Etapa (15-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

55 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (15-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 160°C y a una velocidad de 1,75 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de forma continua de la tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 73 g/h y recuperando en el
60 tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de 2,4-diisocianato de tolueno, y el rendimiento con respecto a 2,4-toluendiamina fue aproximadamente del 79%.

65 Etapa (15-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en

fase líquida recuperado en la etapa (15-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 380 g/h.

5 Ejemplo 16

Etapa (16-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

10 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 29,5 kg de 2,4-di-t-amilfenol en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 12,1 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (16-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

15 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (16-1) a 10,4 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 2,4-toluenodiamina a 0,43 kg/h al reactor -202-.

20 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 2,4-toluenodiamina.

Etapa (16-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

25 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (16-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 160°C y a una velocidad de 1,97 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de forma continua de la tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 86 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de 2,4-diisocianato de tolueno, y el rendimiento con respecto a 2,4-toluenodiamina fue aproximadamente del 78%.

30 Etapa (16-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

35 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (16-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 460 g/h.

40 Ejemplo 17

Etapa (17-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

45 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 24,4 kg de 2-fenilfenol (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 12,9 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (17-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

50 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (17-1) a 9,35 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 2,4-toluenodiamina a 0,34 kg/h al reactor -202-.

55 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 2,4-toluenodiamina.

Etapa (17-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

60 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (17-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 250°C y a una velocidad de 2,12 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de forma continua de la tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 82 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído de la tubería -35- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de 2,4-diisocianato de tolueno, y el rendimiento con respecto a 2,4-toluenodiamina fue aproximadamente del 76%.

65

Etapa (17-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (17-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 440 g/h.

Ejemplo 18

Etapa (18-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 24,4 kg de 4-nonilfenol en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 9,68 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (18-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (18-1) a 8,53 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 4,4'-metilendianilina a 0,59 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 4,4'-metilendianilina.

Etapa (18-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (13-3) del ejemplo 13 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (18-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (13-2) al aparato de destilación de película fina -401- a 180°C y a una velocidad de 2,10 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -412- en el condensador -408- mediante la tubería -64-, extrayendo de forma continua de la tubería -65- a una velocidad de aproximadamente 107 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -409-. El líquido extraído de la tubería -65- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y el rendimiento con respecto a 4,4'-metilendianilina fue aproximadamente del 63%.

Etapa (18-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (13-4) del ejemplo 13 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (18-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -407- en la etapa (13-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -80- a una velocidad de aproximadamente 410 g/h.

Ejemplo 19

Etapa (19-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 25,3 kg de 2,4-di-t-amilfenol en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 10,4 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (19-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (19-1) a 8,92 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 4,4'-metilendianilina a 0,59 kg/h al reactor -202-.

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 4,4'-metilendianilina.

Etapa (19-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (13-3) del ejemplo 13 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (19-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (13-2) al aparato de destilación de película fina -401- a 180°C y a una velocidad de 1,98 kg/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -412- en el condensador -408- mediante la tubería -64-, extrayendo de forma continua de la tubería -65- a una velocidad de aproximadamente 104 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -409-. El líquido extraído de la tubería -65- era una solución que contenía aproximadamente el 99,8% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y el rendimiento con respecto a

4,4'-metilendianilina fue aproximadamente del 66%.

Etapa (19-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

- 5 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (13-4) del ejemplo 13 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (19-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -407- en la etapa (13-3), y se recuperó una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -80- a una velocidad de aproximadamente 397 g/h.

10 Ejemplo 20

Etapa (20-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

- 15 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 29,5 kg de 4-t-octilfenol y utilizando 11,8 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (20-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

- 20 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (20-1) a 10,3 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando 4,4'-metilendianilina a 0,62 kg/h en lugar de hexametildiamina al reactor -202-.

25 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó 4,4'-metilendianilina.

Etapa (20-3): Fabricación de isocianato mediante la descomposición térmica de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato como el mostrado en la figura 5.

- 30 Se calentó un aparato de destilación de película fina -501- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con un área de superficie conductora del calor de 0,1 m² a 200°C, y se fijó una presión interna a aproximadamente 13 kPa. Se calentó la mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento -203- en la etapa (20-2) a 180°C y se suministró a la parte superior del aparato de destilación de película fina -501- a una velocidad de aproximadamente 2.200 g/h a través de una tubería -A1-. Se extrajo una parte del componente en fase líquida de la parte inferior del aparato de destilación de película fina -501- y se hizo circular a la parte superior del aparato de destilación de película fina -501- mediante una tubería -A3- y una tubería -A4-. Por otra parte, se extrajo un componente en fase gaseosa de una tubería -A2-. Además, el componente en fase líquida que no se hizo circular al aparato de destilación de película fina -501- se extrajo a un tanque de almacenamiento -507-.

- 40 El componente en fase gaseosa extraído mediante la tubería -A2- desde el aparato de destilación de película fina -501- se suministró de manera continua a una etapa intermedia de la columna de destilación de múltiples etapas continua -502- con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular el líquido de la parte inferior de la columna a través de una tubería -A7- y un rehervidor -505-. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -502- era de 230°C, y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,3 kPa. Se extrajo un componente en fase gaseosa del gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -502- mediante una tubería -A5- y, tras ser condensado en un condensador -503-, se extrajo de manera continua a un tanque de almacenamiento -504- mediante una tubería -A6-. La solución obtenida en el tanque de almacenamiento -504- contenía aproximadamente un 99% en peso de 4-t-octilfenol.

- 55 El componente en fase líquida extraído al tanque de almacenamiento -507- se suministró a una columna de destilación de múltiples etapas continua -508- mediante una tubería -A10-. La columna de destilación de múltiples etapas continua -508- era una columna de destilación de múltiples etapas continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m, y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm), y se llevó a cabo la separación por destilación del componente en fase líquida del tanque de almacenamiento -507- con esta columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -A13- y un rehervidor -511-. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -508- era de 210°C, y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 0,5 kPa. Se extrajo un componente en fase líquida de una tubería -A15- de la columna de destilación de múltiples etapas continua -508- situada por debajo de la tubería -A10- y se suministró a una columna de destilación de múltiples etapas continua -513-. La columna de destilación de múltiples etapas continua -513- era una columna de destilación de múltiples etapas continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm), y la separación por destilación del componente en fase líquida de la columna de destilación de

múltiples etapas continua -508- se llevó a cabo con esta columna de destilación. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -513- fue condensado en un condensador -514- mediante una tubería -A17-, y fue extraído de forma continua mediante una tubería -A18- a una velocidad de aproximadamente 81 g/h y recuperado en un tanque de almacenamiento -515-.

5 El líquido extraído de la tubería -A18- era una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y el rendimiento con respecto a 4,4'-metilendianilina fue de aproximadamente el 52%.

10 Etapa (20-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

Se utilizó un aparato como el mostrado en la figura 6.

15 El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -512- en la etapa (20-3) se suministró de manera continua mediante una tubería -B1- a la etapa intermedia de una columna de destilación de múltiples etapas continua -601- con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular una parte del líquido de la parte inferior de la columna a través de una tubería -B3- y un rehervidor -604-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -601- era de 200°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de 5,8 kPa. Se extrajo un componente en fase líquida de una tubería -B7- de la columna de destilación de múltiples etapas continua -601- dispuesta en una ubicación por debajo de una tubería -B1- y se suministró a una columna de destilación de múltiples etapas continua -606- a través de la tubería -B7-.

20 El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación de múltiples etapas continua -606- se separó mediante destilación en dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -606- era de 240°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de 0,5 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -606- fue condensado en un condensador -607- mediante una tubería -B8- y fue extraído de manera continua a un tanque de almacenamiento -608- mediante una tubería -B9- a una velocidad de aproximadamente 310 g/h. El líquido extraído mediante la tubería -B9- era una solución que contenía aproximadamente un 99% en peso de bisfenol A.

35 Ejemplo 21

Etapa (21-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y solución de cloruro de metileno

40 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 9,36 kg de cloruro de metileno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 7,26 kg de policarbonato de bisfenol A y manteniendo una temperatura de 30°C en el reactor -102-.

Etapa (21-2): Fabricación del éster de ácido carbámico

45 El reactor -202- se mantuvo a 35°C y se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla preparada en la etapa (21-1) a 4,15 kg/h en lugar de la mezcla fabricada en la etapa (1-1) y suministrando hexametildiamina a 0,24 kg/h al reactor -202-.

50 Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de gases, no se detectó hexametildiamina.

Etapa (21-3): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

55 Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-3) del ejemplo 1 con la excepción de suministrar la mezcla recuperada en la etapa (21-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación de película fina -301- a 35°C y a una velocidad de aproximadamente 1.660 g/h, condensando el gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -312- en el condensador -308- mediante la tubería -34-, extrayendo de manera continua mediante la tubería -35- a una velocidad de aproximadamente 111 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento -309-. El líquido extraído mediante la tubería -35- era una solución que contenía el 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno, y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue del 82%.

60 Etapa (21-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

65 Se utilizó un aparato como el mostrado en la figura 4.

Se llevó a cabo el mismo método que en la etapa (1-4) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar el componente en fase líquida recuperado en la etapa (21-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (1-3), y se recuperó un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A de una tubería -50- a una velocidad de aproximadamente 358 g/h.

5

Ejemplo 22

Etapa (22-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

10 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 con la excepción de utilizar 14,0 kg de 4-t-octilfenol, y utilizando 10,3 kg de policarbonato de bisfenol A.

Etapa (22-2): Fabricación de éster de ácido carbámico

15 La reacción se llevó a cabo utilizando un aparato como el mostrado en la figura 7.

La mezcla preparada en la etapa (22-1) se suministró desde un tanque de almacenamiento -701- a un reactor SUS con deflectores -703- a una velocidad de aproximadamente 6,09 kg/h a través de una tubería -C1- con una tubería -C3- cerrada, y se suministró hexametildiamina desde un tanque de almacenamiento -702- al reactor -703- mediante una tubería -C2- a una velocidad de aproximadamente 0,37 kg/h.

20

Como resultado de analizar la solución a continuación de la reacción por cromatografía de líquidos, no se detectó hexametildiamina.

25 Etapa (22-3): Fabricación de isocianato mediante descomposición térmica de éster de ácido carbámico

Posteriormente, se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato como el mostrado en la figura 7.

30 Se calentó el reactor SUS -703- a 220°C y la presión en el interior del reactor se redujo a 1,3 kPa. Se extrajo un componente en fase gaseosa de una tubería -C3-, y el componente en fase gaseosa se suministró de manera continua a una etapa intermedia de una columna de destilación de múltiples etapas continua -704- con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellanada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular el líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -C6- y un rehervidor -706-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -704- era de 150°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de 15 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas -704- fue condensado en un condensador -705- mediante una tubería -C4- y extraído de manera continua mediante la tubería -C5- a una velocidad de aproximadamente 363 g/h. La solución extraída mediante la tubería -C5- era una solución que contenía aproximadamente un 99% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue de aproximadamente el 67%.

35

40

Etapa (22-4): Recuperación del compuesto hidroxil aromático

45 El componente en fase líquida de la etapa (22-3) se suministró de la parte inferior del reactor -703- a una columna de destilación de múltiples etapas continua -707- mediante una tubería -C18-. La columna de destilación -707- era una columna de destilación de múltiples etapas continua con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellanada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y la separación por destilación del componente en fase líquida se llevó a cabo con esta columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular el líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -C11- y un rehervidor -709-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -707- era de 200°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de 1,5 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas -707- fue condensado en un condensador -708- mediante una tubería -C9- y extraído de manera continua a un tanque de almacenamiento -714- mediante la tubería -C10-. El compuesto recuperado en el tanque de almacenamiento -714- era 4-t-octilfenol. Por otra parte, una parte del componente en fase líquida de la columna de destilación de múltiples etapas continua -707- se suministró a una columna de destilación de múltiples etapas continua -710- de una tubería -C11- a través de una tubería -C13-. La columna de destilación -710- era una columna de destilación de múltiples etapas continua con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellanada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y la separación por destilación del componente en fase líquida se llevó a cabo con esta columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular el líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -C16- y un rehervidor -713-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -710- era de 250°C y la presión en la parte superior de la columna era aproximadamente de 0,5 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas -710- fue condensado en un condensador -711- mediante una tubería -C14- y extraído de manera continua a un tanque de almacenamiento -715- mediante una tubería -C15-.

50

55

60

65

El compuesto recuperado en el tanque de almacenamiento -715- era bisfenol A.

Ejemplo 23

5 Etapa (23-1): Fabricación del compuesto de éster de ácido carbámico

Se colocaron 134,2 g de poli(carbonato de bisfenol A) (Aldrich Corp., Estados Unidos, peso molecular promedio en peso: 64.000 (valor de catálogo)) y 280 g de cloruro de metileno en un recipiente de reacción en forma de matraz volumétrico de cuatro bocas de 1.000 ml al que se conectó un condensador Dimroth, un embudo de decantación y una válvula de tres vías, seguido de agitación para preparar una solución. Se colocó una mezcla de 11,6 g (0,10 moles) de hexametildiamina y 30 g de cloruro de metileno en el embudo de decantación y el interior del recipiente de reacción se sustituyó con nitrógeno. Se sumergió el recipiente de reacción en un baño de agua ajustado a 10°C y se vertió gota a gota una mezcla de hexametildiamina y cloroformo en el recipiente de reacción durante aproximadamente 1 hora. A continuación de la finalización del goteo, se agitó la mezcla durante aproximadamente 4 horas. Cuando se tomó una muestra de una parte de la solución de la mezcla resultante y se sometió a análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se confirmó que el producto era un compuesto de éster de ácido carbámico, tal como se muestra en la figura 8 y en la figura 9.

20 Etapa (23-2): Fabricación de isocianato por descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Una bomba de vacío y un controlador de vacío se conectaron a un aparato de destilación molecular (Modelo MS-300, Sibata Scientific Technology Ltd., Japón) con una unidad de calentamiento recubierta que utiliza circulación de aceite, y la tubería de purga del controlador de vacío se conectó a una tubería de gas nitrógeno. El interior del aparato de destilación molecular se sustituyó con nitrógeno y se calentó la unidad de calentamiento a 200°C. Posteriormente se preparó una solución mezclando 405 g de la mezcla que contenía un compuesto de éster de ácido carbámico obtenido en el ejemplo 1 y 120 g de ftalato de bencilo y butilo (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón). El interior del aparato de destilación molecular se redujo a 1,3 kPa y la mezcla acuosa se cargó en el aparato de destilación molecular a una velocidad de aproximadamente 5 g/min mientras se hacía rotar el asa del aparato de destilación molecular a aproximadamente 300 rpm para descomponer térmicamente el compuesto de éster de ácido policarbámico. Se obtuvieron 12,1 g de un producto de descomposición térmica en el receptor de muestras. Como resultado del análisis, se recuperó cloroformo en la trampa de bajo punto de ebullición, se recuperó una mezcla que contenía bisfenol A y ftalato de bencilo y butilo en el receptor de retroalimentación, y el líquido obtenido en el receptor de muestras contenía aproximadamente el 95% de diisocianato de hexametileno y el rendimiento con respecto a hexametildiamina fue del 70%.

35 Etapa (23-3): Recuperación del compuesto hidroxil aromático.

La mezcla que contenía bisfenol A y ftalato de bencilo y butilo obtenida en el receptor de retroalimentación en la etapa (23-2) se calentó a 280°C y se cargó en un aparato de destilación molecular (modelo MS-300, Shibata Scientific Technology Ltd., Japón) a una velocidad de aproximadamente 10 g/min tras reducir la presión en el interior del aparato a 0,13 kPa, seguido de la destilación del ftalato de bencilo y butilo. Posteriormente se añadieron aproximadamente 200 ml de tolueno al componente en fase líquida resultante mientras se calentaba, y tras filtrar el componente precipitado, se permitió que la solución de tolueno reposara hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se filtraron los cristales precipitados y cuando se tomaron muestras de una parte de los cristales y se sometieron a análisis de ¹H- y ¹³C-RMN, se encontró que los cristales contenían aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A.

Ejemplo comparativo 1

50 Etapa (A-1): Preparación de la mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático

Se preparó una mezcla utilizando un aparato como el mostrado en la figura 1.

Se transfirieron 11,1 kg de 4-t-octilfenol fundido desde el tanque de almacenamiento -101- al tanque de almacenamiento -102-, se calentaron a 250°C tras sustituir el interior del tanque con nitrógeno con una tubería -12- cerrada. Se cargaron 5,19 kg de policarbonato de bisfenol A (Aldrich Corp., Estados Unidos, peso molecular promedio en peso: 65.000) desde una tolva -100- en el reactor -102- y se agitaron. Tras confirmar que se había disuelto el policarbonato de bisfenol A, se abrió la tubería -12- y se transfirió la mezcla al tanque de almacenamiento -103-.

60 Etapa (A-2): Reacción del policarbonato aromático y el compuesto de amina

Se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato como el mostrado en la figura 2.

Se suministró la mezcla fabricada en la etapa (A-1) desde el tanque de almacenamiento -103- a través de una tubería -21- al reactor SUS con deflectores -202-, se mantuvo a aproximadamente 150°C tras sustituir el interior del reactor con nitrógeno a una velocidad de 4,08 kg/h con una tubería -23- cerrada. Se suministró tributilamina (Aldrich

Corp., Estados Unidos) desde el tanque de almacenamiento -201- a través de la tubería -22- al reactor -202- a una velocidad de aproximadamente 0,33 kg/h. Una hora tras el inicio de la adición, se abrió la tubería -23- y se transfirió el líquido de reacción al tanque de almacenamiento -203- a través de la tubería -23-.

5 Etapa (A-3): Recuperación del compuesto de amina

Se utilizó un aparato como el mostrado en la figura 3.

10 Se calentó el aparato de destilación de película fina -301- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con un área de superficie conductora del calor de 0,1 m² a 220°C, y se fijó una presión interna a aproximadamente 13 kPa. Se calentó la mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento -203- en la etapa (A-2) a 150°C y se suministró a la parte superior del aparato de destilación de película fina -301- a una velocidad de aproximadamente 1.500 g/h a través de la tubería -31-. Se extrajo un componente en fase líquida de una tubería -32- de la parte inferior del aparato de destilación de película fina -301- y se hizo circular a la parte superior del aparato de destilación de película fina -301- a través de la tubería -36-. El componente en fase líquida que no se hizo circular al aparato de destilación de película fina -301- se recuperó en el tanque de almacenamiento -307-. Se extrajo un componente en fase gaseosa de una tubería -33- del aparato de destilación de película fina -301- y se suministró a la columna de destilación de múltiples etapas continua -302-.

20 El componente en fase gaseosa extraído a través de la tubería -33- del aparato de destilación de película fina -301- se suministró de forma continua a una etapa intermedia de la columna de destilación de múltiples etapas continua -302- con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular el líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -39- y un rehervidor -305-. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -302- era de 150°C, y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 2,6 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -302- fue condensado en un condensador -303- a través de una tubería -37-, extraído de forma continua de una tubería -38- y recuperado en el tanque de almacenamiento -304-. El líquido extraído de la tubería -38- era tributilamina.

Etapa (A-4): Recuperación del compuesto hidroxí aromático

Se utilizó un aparato como el mostrado en la figura 3.

35 El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento -307- en la etapa (A-3) se suministró de forma continua a una etapa intermedia de una columna de destilación de múltiples etapas continua -313- con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y rellena con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación por destilación del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación por destilación se suministró haciendo circular una parte del líquido en la parte inferior de la columna a través de una tubería -45- y un rehervidor -315-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -313- era de 180°C y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,3 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -313- se condensó en un condensador -314- a través de la tubería -44- y se extrajo de manera continua a un tanque de almacenamiento -316- a través de la tubería -46-.

Se extrajo un componente en fase líquida de una tubería -48- de la columna de destilación de múltiples etapas continua -313- ubicada por debajo de una tubería -43- y se suministró a la columna de destilación de múltiples etapas continua -318-.

50 El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación de múltiples etapas continua -318- a través de la tubería -48- se separó por destilación en dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en la parte inferior de la columna de destilación de múltiples etapas continua -318- era de 240°C y la presión en la parte superior de la columna era 0,5 kPa. El gas destilado de la parte superior de la columna de destilación -318- se condensó en un condensador -319- a través de una tubería -49- y se extrajo de forma continua a una velocidad de aproximadamente 50 g/h al tanque de almacenamiento -309- a través de la tubería -50-.

60 El líquido extraído de la tubería -46- era una solución que contenía aproximadamente el 99% en peso de 4-t-octilfenol. Además, el líquido extraído de la tubería -50- era un líquido que contenía aproximadamente el 99% en peso de bisfenol A.

Aplicabilidad industrial

65 Un éster de ácido carbámico obtenido con el procedimiento, según la presente realización, es preferente como materia prima para fabricar isocianato sin utilizar el extremadamente tóxico fosgeno, y el isocianato obtenido con el procedimiento, según la presente realización, se puede utilizar preferentemente como materia prima en la

5 fabricación de espuma de poliuretano, pinturas, adhesivos y similar. Además, los compuestos hidroxí aromáticos divalentes obtenidos con el procedimiento, según la presente realización, se pueden utilizar preferentemente como materia prima en la fabricación de policarbonatos aromáticos. El procedimiento según la presente realización también demuestra el aspecto del reciclaje químico de los policarbonatos aromáticos. Teniendo en cuenta lo anterior, el procedimiento según la presente invención es extremadamente útil industrialmente y tiene un alto valor comercial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un compuesto hidroxilo aromático divalente y un compuesto de isocianato, que comprende las etapas de:

5 hacer reaccionar una resina de policarbonato aromática y un compuesto de amina que tiene un grupo amino primario para obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto que tiene un grupo hidroxilo aromático, que se originan a partir del policarbonato aromático; y

10 someter al éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición térmica para obtener el compuesto hidroxilo aromático divalente y el compuesto de isocianato,

en el que el compuesto de amina es un compuesto representado por la siguiente fórmula (11):



donde R¹ representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en grupos alifáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno y tienen una valencia atómica igual a n, y

20 n representa un entero de 2 a 10.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la reacción entre la resina de policarbonato aromática y el compuesto de amina se lleva a cabo en presencia de un compuesto hidroxilo aromático monovalente como solvente de reacción.

25 3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que la reacción entre la resina de policarbonato aromática y el compuesto de amina se lleva a cabo en ausencia de catalizador.

30 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico se lleva a cabo en ausencia de catalizador.

35 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un reactor, en el que se lleva a cabo la reacción entre la resina de policarbonato aromática y el compuesto de amina, difiere de un reactor utilizado para la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico.

40 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, que comprende, además, la transferencia de la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico obtenido mediante la reacción de la resina de policarbonato aromática con el compuesto de amina al reactor utilizado para la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico se transfiere manteniendo una temperatura dentro de un intervalo de 10°C a 180°C.

45 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que un componente de bajo punto de ebullición, formado en la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico, se recupera del reactor en forma de componente en fase gaseosa y un componente en fase líquida se recupera de una parte inferior del reactor.

50 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la recuperación del componente en fase gaseosa y la recuperación del componente en fase líquida se llevan a cabo de forma continua.

10. Procedimiento, según la reivindicación 8 ó 9, en el que el componente de bajo punto de ebullición es un compuesto de isocianato y/o un compuesto hidroxilo aromático monovalente.

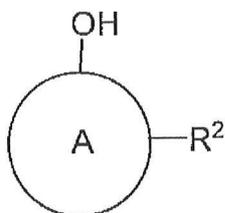
55 11. Procedimiento, según la reivindicación 8 ó 9, en el que el componente en fase líquida contiene un compuesto hidroxilo aromático divalente y/o éster de ácido carbámico.

60 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el componente en fase líquida se recicla a la parte superior del reactor en el que se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica.

13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la resina de policarbonato aromática es una resina de policarbonato residual.

14. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el compuesto de amina es un compuesto de diamina en el que n es 2 en la fórmula (11).

- 5 15. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el compuesto hidroxil aromático monovalente es un compuesto hidroxil aromático representado mediante la siguiente fórmula (12) y que tiene, al menos, un sustituyente R^2 :



(12)

10 donde el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y que puede tener un sustituyente, y el anillo A puede ser un anillo monocíclico o heterocíclico, y

15 R^2 representa un grupo 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 aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriores contienen un átomo seleccionado entre el grupo consistente en átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R^2 también pueden enlazarse a A para formar una estructura de anillo.

20 16. Procedimiento, según la reivindicación 15, en el que el compuesto hidroxil aromático monovalente tiene una estructura en la que el anillo A contiene, al menos, una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno.

25

FIG. 1

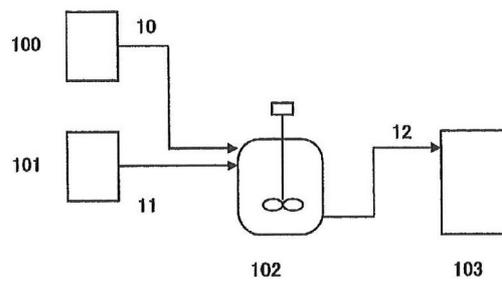


FIG. 2

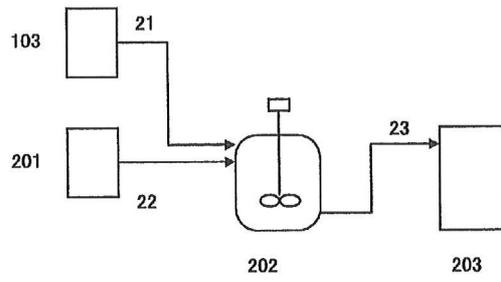


FIG. 3

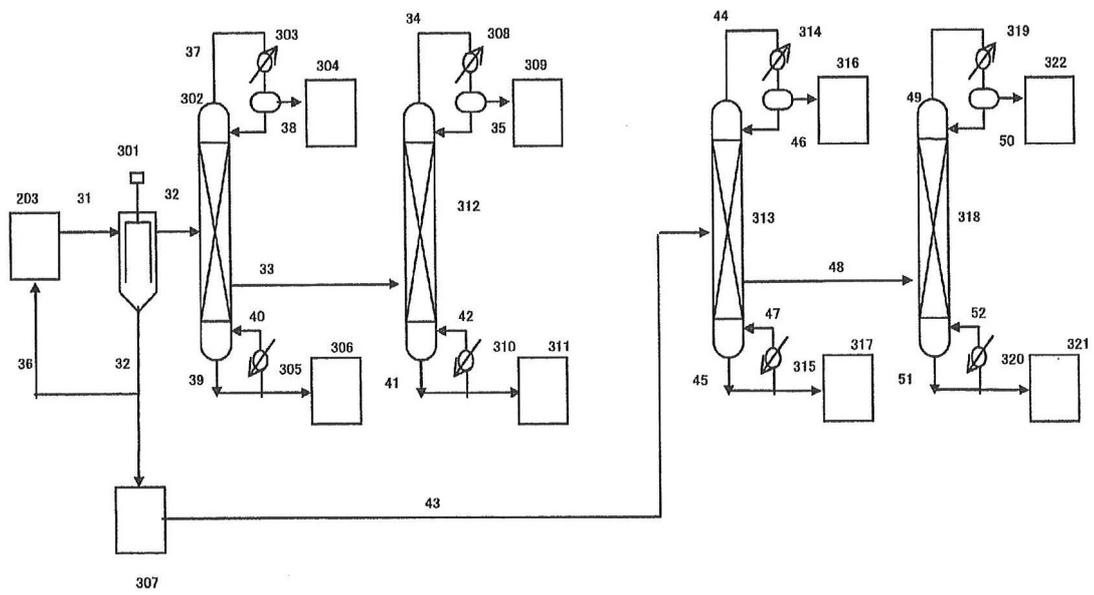


FIG. 4

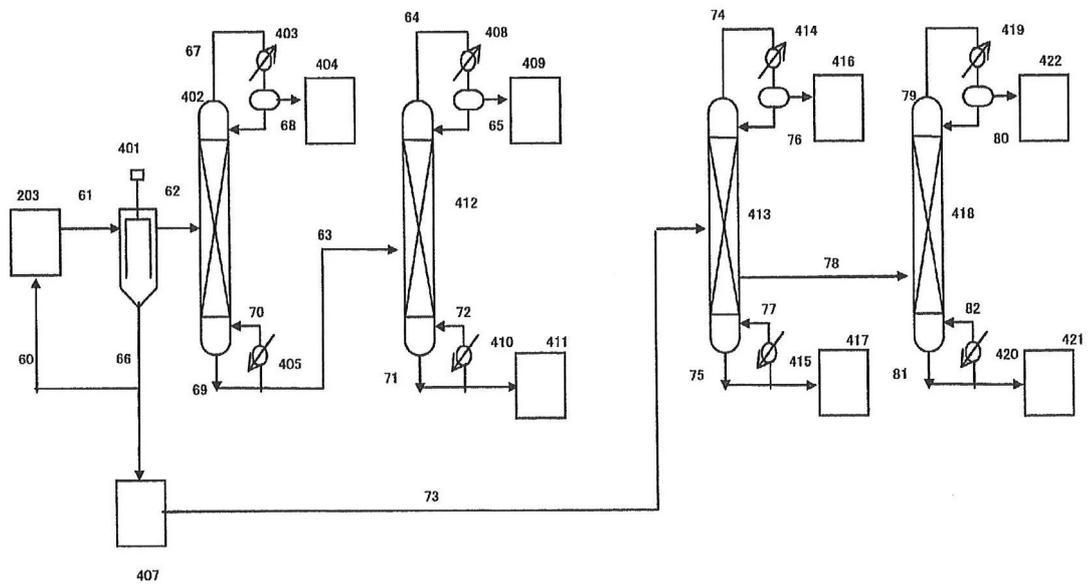


FIG. 5

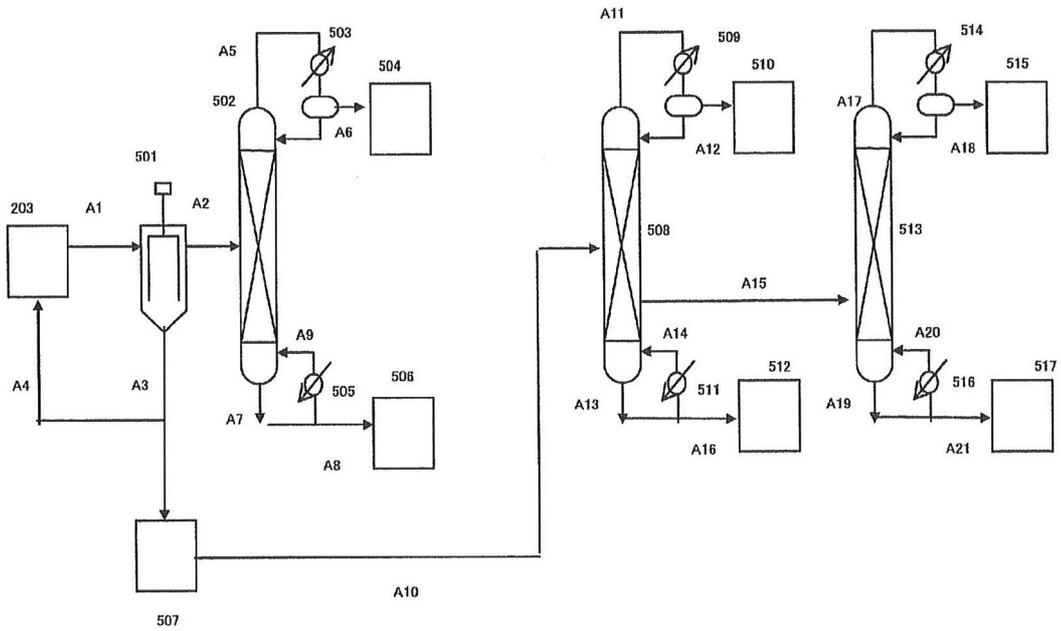


FIG. 6

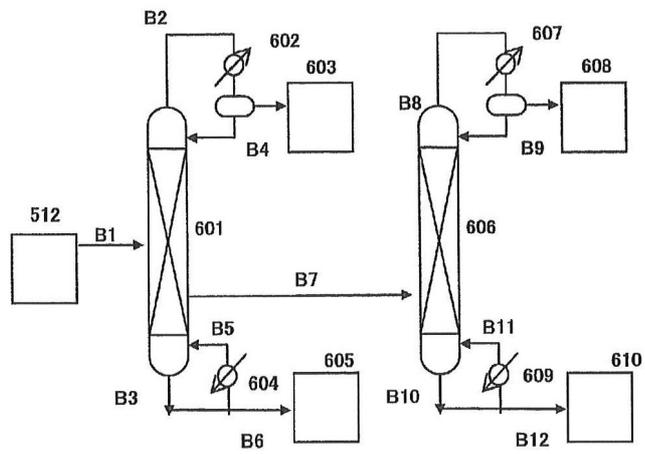


FIG. 7

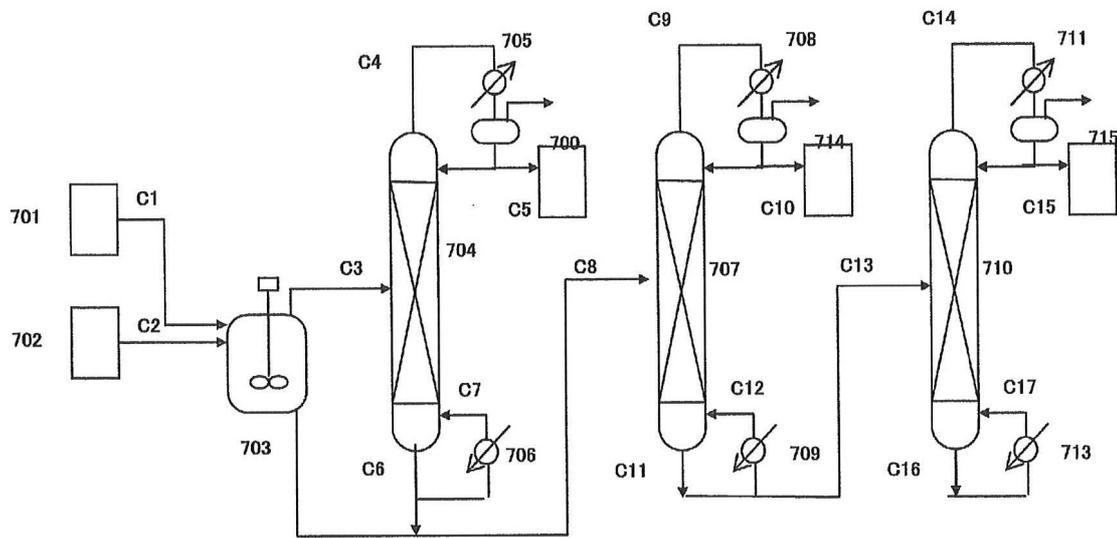


FIG. 8

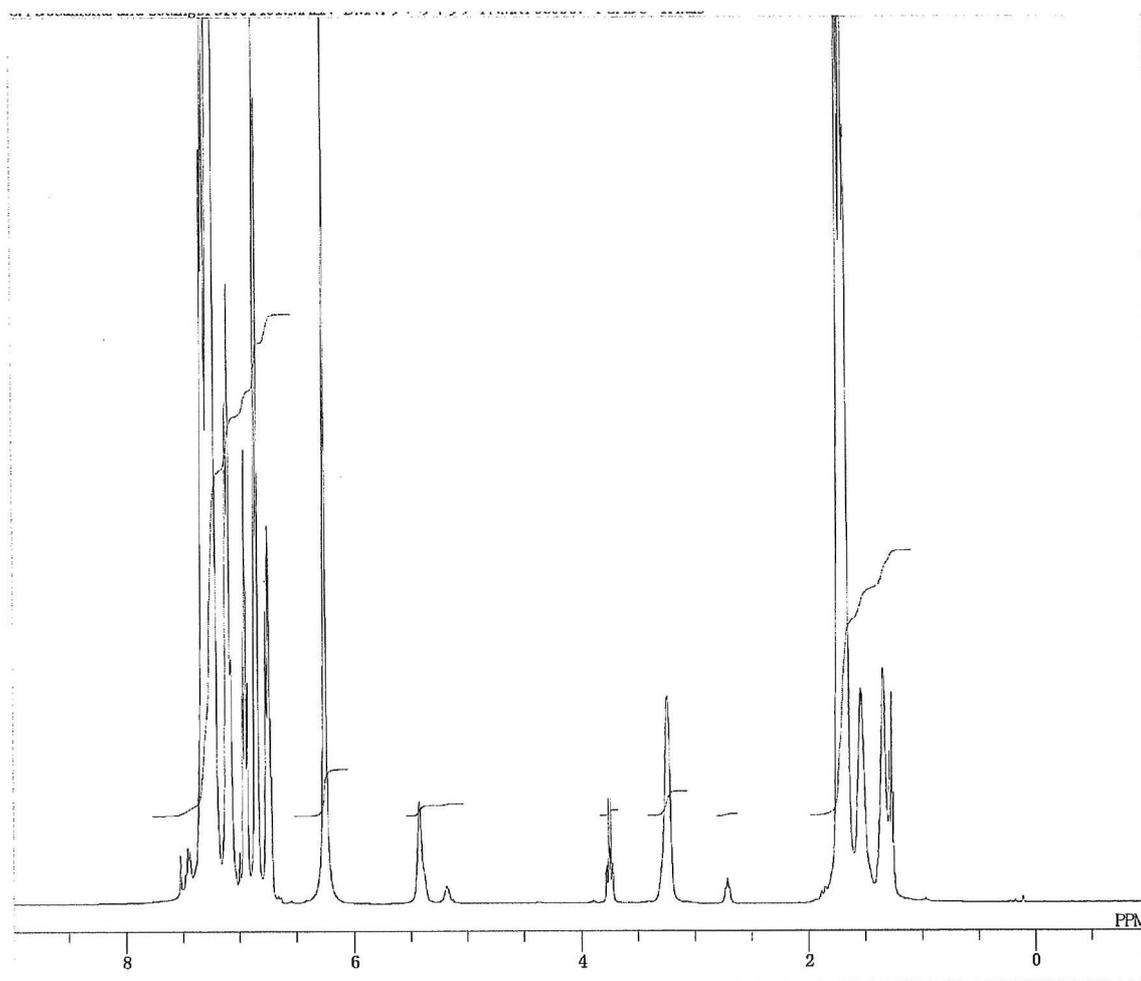


FIG. 9

