

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 508**

51 Int. Cl.:

C07C 269/08 (2006.01)

C07C 271/20 (2006.01)

C07C 271/24 (2006.01)

C07C 271/28 (2006.01)

C07C 263/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2008 PCT/JP2008/055772**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2008 WO08120645**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2008 E 08722869 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2147909**

54 Título: **Procedimiento para producir un isocianato utilizando una composición que comprende un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático, y composición para el transporte o el almacenamiento de ésteres de ácido carbámico**

30 Prioridad:
30.03.2007 JP 2007091073

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2017

73 Titular/es:
**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105 Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
okyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:
**SHINOHATA, MASA AKI y
MIYAKE, NOBUHISA**

74 Agente/Representante:
DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 619 508 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 producir un isocianato utilizando una composición que comprende un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático, y composición para el transporte o el almacenamiento de ésteres de ácido carbámico

Sector técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un isocianato utilizando una composición que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático. Además, la presente invención se refiere a una composición para la transferencia y el almacenamiento de ésteres de ácido carbámico, que contienen una composición de este tipo.

Técnica anterior

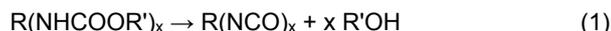
Los ésteres de ácido carbámico (uretanos) son compuestos que se utilizan ampliamente en aplicaciones, tales como espuma de poliuretano, revestimientos de superficies, elastómeros, pinturas y adhesivos y son industrialmente muy útiles. Además, los ésteres de ácido carbámico son útiles también como materias primas para la producción de isocianatos sin utilizar fosgeno.

La producción industrial de isocianatos utiliza principalmente una reacción entre un compuesto amina y fosgeno ("procedimiento de fosgeno"), y casi la totalidad de la cantidad de isocianato producida en el mundo se produce utilizando el procedimiento de fosgeno. Sin embargo, el procedimiento de fosgeno presenta numerosos problemas.

En primer lugar, se utiliza una gran cantidad de fosgeno como materia prima. El fosgeno es una sustancia muy extremadamente tóxica, su manipulación requiere precauciones especiales para evitar que los manipuladores queden expuestos y también se requieren medidas especiales para detoxificar los residuos.

En segundo lugar, dado que se produce una gran cantidad de cloruro de hidrógeno, altamente corrosivo, como un subproducto del procedimiento de fosgeno, además de requerir un procedimiento para la detoxificación de este cloruro de hidrógeno, dado que frecuentemente sales hidrolizables están contenidas en los isocianatos producidos, en el caso de la utilización de isocianatos producidos según el procedimiento de fosgeno, hay casos en los que tienen un efecto perjudicial sobre la resistencia a la intemperie y la resistencia al calor de los productos de poliuretano.

En consideración a estos factores, existe una necesidad de un procedimiento para la producción de compuestos de isocianato que no utilice fosgeno. Un procedimiento que se ha propuesto para la producción de isocianatos sin utilizar fosgeno implica la descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico. Se sabe desde hace tiempo que se obtienen isocianatos y compuestos hidroxí a partir de la descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico (véase, por ejemplo, el documento no de patente 1: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vol. 3, pág. 653, 1870). La reacción base de la misma se indica mediante la siguiente fórmula:

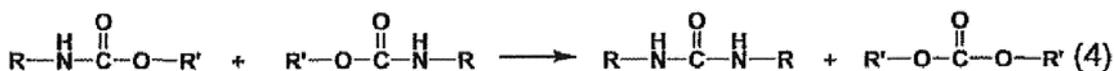
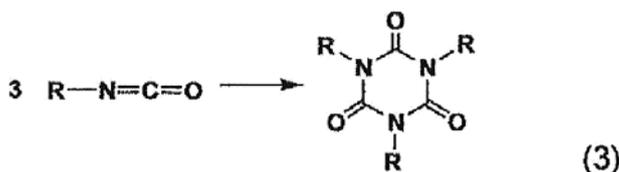


(en la que R representa un residuo orgánico que tiene una valencia de x, R' representa un residuo orgánico monovalente, y x representa un número entero de 1 o más).

De esta manera, aunque los ésteres de ácido carbámico son industrialmente compuestos útiles, dado que los ésteres de ácido carbámico forman fácilmente enlaces de hidrógeno entre moléculas a partir de los grupos éster que forman el éster de ácido carbámico, con frecuencia tienen un punto de fusión elevado. Normalmente, en el caso de utilizar una sustancia industrialmente, se requieren operaciones, tales como las de la transferencia de la sustancia o el almacenamiento de dicha sustancia en un tanque de almacenamiento durante un período fijo de tiempo. En la transferencia de un éster de ácido carbámico que tiene un punto de fusión elevado, un éster de ácido carbámico sólido, por ejemplo, se tritura o se trata con un vehículo para su transformación en gránulos y similares antes de la transferencia, o el éster de ácido carbámico se licúa antes de la transferencia mediante calentamiento a una temperatura mayor que el punto de fusión del éster de ácido carbámico. Sin embargo, en el caso de la transferencia del éster carbámico sólido que se ha tratado con el vehículo para su transformación en gránulos, existe una necesidad de un aparato complejo para asegurar la transferencia estable de una cantidad fija de éster de ácido carbámico o la necesidad de un procedimiento para mantener la forma del éster de ácido carbámico dentro de un cierto intervalo en los casos de riesgo de obstrucción de la línea de transferencia o fluctuaciones frecuentes en la forma del éster de ácido carbámico. Por otro lado, en el caso de la transferencia del éster de ácido carbámico en forma de un líquido por calentamiento, es necesario calentar a una temperatura superior al punto de fusión del éster de ácido carbámico (por ejemplo, 200°C) en consideración a prevenir la solidificación durante la transferencia. En el caso de mantener un éster de ácido carbámico a estas temperaturas elevadas, pueden tener lugar reacciones secundarias no deseadas que provocan una disminución en el rendimiento del éster de ácido carbámico. Entre los ejemplos de estas reacciones secundarias, se pueden incluir las reacciones de las siguientes fórmulas (2) y (3) que

se producen debido al isocianato formado por la aparición de una reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico, tal como se muestra en la fórmula (1) anterior, y la reacción de desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico, tal como se muestra en la siguiente fórmula (4) (véase el documento no de patente 1 y el documento no de patente 2).

5



10 (en la que cada uno de R y R' representa independientemente un grupo orgánico, tal como un grupo alifático o un grupo alicíclico).

Estas reacciones secundarias no sólo conducen a una disminución en el rendimiento del éster de ácido carbámico, sino que, en el caso de la manipulación de ésteres del ácido carbámico, en particular, también puede haber precipitación de sólidos poliméricos que dan como resultado la obstrucción de las líneas de transferencia o la acumulación en los tanques de almacenamiento.

15

Se han propuesto varios procedimientos para resolver estos problemas.

20 El documento de Patente 1 da conocer un procedimiento para almacenar o transportar uretano aromático (éster de ácido carbámico equivalente al producto de una reacción entre un isocianato aromático y un compuesto hidroxilo) en presencia de un disolvente orgánico. Aunque este procedimiento se caracteriza por la utilización de 1 a 10 veces el peso, basado en el uretano aromático, de un disolvente orgánico que es inerte con respecto al uretano y el isocianato correspondiente al uretano, en este procedimiento, no se puede inhibir una disminución en el uretano y se produce una gran cantidad de sustancias que tienen estructuras desconocidas.

25

Además, el documento de Patente 2 da a conocer un procedimiento para almacenar una solución de uretano aromático mediante la utilización de 1,4-dioxano como disolvente para disolver el uretano. Sin embargo, en este procedimiento, dado que se debe utilizar una cantidad equivalente (por ejemplo, 20 veces el peso) de 1,4-dioxano con respecto a la de uretano, este procedimiento presentaba el problema de que daba como resultado una disminución en la eficiencia de almacenamiento del uretano.

30

De esta manera, los procedimientos utilizados para transferir o almacenar ésteres de ácido carbámico sin provocar la desnaturalización de los mismos todavía presentan problemas pendientes.

35

Por otra parte, se han propuesto hasta ahora diversos procedimientos para la producción de ésteres de ácido carbámico.

40 Según la descripción del documento de Patente 3, se obtiene un diuretano alifático y/o un diuretano alicíclico y/o un poliuretano alifático y/o un poliuretano alicíclico mediante reacción de una diamina primaria alifática y/o una diamina primaria alicíclica y/o una poliamina primaria alifática y/o una poliamina primaria alicíclica con un O-alkilcarbamato en presencia de un alcohol y en presencia o ausencia de un catalizador a 160-300°C, en una relación de grupo NH₂ de amina:carbamato:alcohol de 1:0,8 a 10:0,25 a 50, seguido de la eliminación del amoníaco formado, si es necesario.

45

Además, según el documento de Patente 4, se produce un aril diuretano y/o un aril poliuretano haciendo reaccionar una amina primaria aromática y/o una poliamina primaria aromática con O-alkilcarbamato en presencia o ausencia de un catalizador y en presencia o ausencia de urea y alcohol para formar un aril diuretano y/o aril poliuretano seguido de la eliminación del amoníaco formado, si es necesario.

50

Otras publicaciones contienen descripciones relacionadas con la sustitución parcial de urea y/o diamina por un compuesto que contiene carbonilo, tal como carbamato N-sustituido y/o carbonato de dialquilo, o urea monosustituida, urea disustituida, poliurea monosustituida o poliurea disustituida (véase el documento de Patente 5, el documento de Patente 6, el documento de Patente 7, el documento de Patente 8 y el documento de Patente 9). El documento de Patente 10 describe un procedimiento para la producción de un O-ariluretano alifático mediante reacción de una poliamina (cíclica) alifática con urea y un compuesto hidroxiaromático.

55

Además, según el documento de Patente 11, se da a conocer un procedimiento para producir un éster de ácido carbámico a partir de un compuesto amina y carbonato de dimetilo. Este procedimiento hace reaccionar un compuesto amina y carbonato de dimetilo en presencia de un catalizador de ácido de Lewis, un catalizador de plomo, titanio, zirconio o un catalizador alcalino y similares.

De esta manera, aunque se conocen diversos procedimientos para la producción de ésteres de ácido carbámico, en el momento de la utilización de estos ésteres de ácido carbámico, se requiere una operación para recuperar el éster de ácido carbámico a partir de una mezcla que contiene el éster de ácido carbámico producido según estos procedimientos. Se han dado a conocer varios procedimientos para la recuperación de ésteres de ácido carbámico.

El documento de Patente 12 da a conocer un procedimiento de destilación de uno o más tipos de diuretanos en presencia de un alcohol de punto de ebullición bajo, que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene 5 o 6 átomos de carbono. Sin embargo, este procedimiento también presentaba el problema de las sustancias sólidas que quedan en el aparato de destilación.

Además, el documento de Patente 13 describe un procedimiento para la separación por destilación de un compuesto amina y alcohol sin reaccionar a partir de un líquido de reacción obtenido por reacción de un éster de ácido carbámico y un compuesto amina. Sin embargo, dado que una solución que contiene principalmente éster de ácido carbámico se calienta en la parte inferior de una columna de destilación durante el tiempo que se lleva a cabo la operación de separación por destilación, según este procedimiento se puede producir también una reacción de desnaturalización térmica como la descrita anteriormente, impidiendo de este modo la obtención de una tasa de recuperación adecuada. Además, el documento de Patente 14 describe un procedimiento para la producción de isocianato por descomposición térmica de un éster de ácido carbámico, después de haber sintetizado el éster de ácido carbámico mediante la reacción de una diamina y carbonato de dimetilo. En este procedimiento, aunque el éster de ácido carbámico se aísla mediante purificación por destilación, esta purificación por destilación se lleva a cabo, preferentemente, en presencia de un disolvente inerte que tiene un punto de ebullición de, como mínimo, 10°C más bajo que el éster de ácido carbámico. En este procedimiento de purificación por destilación, dado que el éster de ácido carbámico se calienta en la parte inferior de una columna de destilación de la misma manera que en el procedimiento descrito anteriormente, no puede decirse que la tasa de recuperación sea la adecuada.

De esta manera, los procedimientos para la separación de ésteres de ácido carbámicos a partir de una mezcla obtenida en un procedimiento de producción de ésteres de ácido carbámico aún presentan problemas pendientes.

Por otra parte, se han propuesto diversos procedimientos para la producción de isocianatos mediante la utilización de un éster de ácido carbámico como materia prima.

Según la descripción del documento de Patente 3, se obtiene un diuretano alifático y/o un diuretano alicíclico y/o un poliuretano alifático y/o un poliuretano alicíclico mediante reacción de una diamina primaria alifática y/o una diamina primaria alicíclica y/o una poliamina primaria alifática y/o una poliamina primaria alicíclica con O-alquilcarbamato en presencia de un alcohol y en presencia o ausencia de un catalizador a 160-300°C, en una relación de grupo NH₂ de amina:carbamato:alcohol de 1:0,8 a 10:0,25-50, seguida de la eliminación del amoníaco formado, si es necesario. El diuretano y/o poliuretano resultante se puede convertir en el correspondiente diisocianato y/o poliisocianato altamente funcional, según sea necesario. Las condiciones de reacción detalladas, con respecto a la descomposición térmica, no se describen en esta publicación.

Según el documento de Patente 4, se produce un diisocianato aromático y/o un poliisocianato mediante las dos etapas siguientes. En la primera etapa, se hace reaccionar una amina primaria aromática y/o una poliamina primaria aromática con O-alquilcarbamato en presencia o ausencia de un catalizador y en presencia o ausencia de urea y alcohol para formar un aril diuretano y/o aril poliuretano, seguido de la eliminación del amoníaco formado, según sea necesario. En la segunda etapa, se obtiene un isocianato aromático y/o un poliisocianato aromático mediante descomposición térmica del aril diuretano y/o aril poliuretano.

Se conocen varios procedimientos para la formación de un isocianato y alcohol correspondiente por descomposición térmica de un monouretano y diuretano alifático (cíclico), y particularmente aromático, y aunque estos procedimientos pueden incluir procedimientos llevados a cabo en fase gaseosa a temperatura elevada y procedimientos llevados a cabo en fase líquida en condiciones de temperatura relativamente bajas, dado que hay casos en los que la mezcla de reacción forma precipitados, sustancias poliméricas y oclusiones en el recipiente de reacción y en el aparato de recuperación, debido a la existencia de reacciones secundarias, tales como las que se han descrito anteriormente, por ejemplo, la eficiencia económica es pobre en el caso de la producción de isocianatos durante un largo período de tiempo.

De este modo, se han dado a conocer procedimientos químicos, tales como la utilización de un catalizador especial (véase el documento de Patente 15 y el documento de Patente 16) o un catalizador en combinación con un disolvente inerte (véase el documento de Patente 17) para mejorar el rendimiento durante la descomposición térmica de uretanos.

Más específicamente, el documento de Patente 18 describe un procedimiento para la producción de diisocianato de hexametileno que comprende la descomposición térmica de hexametileno dietiluretano en presencia de dibencil-tolueno utilizado como disolvente, y en presencia de una mezcla de catalizadores que contiene toluensulfonato de metilo y dicloruro de difenil estaño. Sin embargo, dado que no hay ninguna descripción detallada dada a conocer en relación con la producción de los componentes o su aislamiento, purificación o recuperación voluntaria de la mezcla de disolvente y catalizador de partida, no es posible evaluar la eficiencia económica de este procedimiento.

Según el procedimiento descrito en el documento de Patente 19, el uretano se puede descomponer fácilmente a un isocianato y un alcohol en un lecho fluidizado que contiene carbono sin utilizar un catalizador. Además, según el documento de Patente 20, hexametileno uretano de dialquilo se puede descomponer en una fase gaseosa a una temperatura por encima de 300°C en presencia o ausencia de un material de empaquetamiento permeable a los gases, compuesto de, por ejemplo, carbono, cobre, bronce, acero, zinc, aluminio, titanio, cromo, cobalto o cuarzo para formar diisocianato de hexametileno. Según la descripción del documento de Patente 14, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un haluro de hidrógeno y/o un donante de haluro de hidrógeno. Sin embargo, este procedimiento no es capaz de lograr un rendimiento de diisocianato de hexametileno del 90% o más. Esto se debe a que los productos de descomposición se reenlazan parcialmente como resultado la formación de enlaces uretano. De este modo, se requiere una purificación adicional de diisocianato de hexametileno mediante destilación, y esto da como resultado frecuentemente, un aumento de la pérdida de rendimiento.

Además, el documento de Patente 21 da a conocer que un monocarbamato se puede descomponer con un rendimiento satisfactorio sin utilizar un disolvente en presencia o ausencia de un catalizador y/o estabilizador, ventajosamente con presión reducida y a una temperatura comparativamente baja. Los productos de descomposición (monoisocianato y alcohol) se eliminan de la mezcla de reacción en ebullición por destilación y son capturados por separado mediante condensación fraccionada. Se describe un procedimiento de una forma genérica para la eliminación parcial de la mezcla de reacción, con el fin de eliminar los subproductos formados durante la descomposición térmica. De este modo, aunque los subproductos se pueden eliminar de la parte inferior del recipiente de reacción, el problema con respecto al caso de adhesión a las paredes del recipiente de reacción permanece, tal como se ha descrito anteriormente, y sigue sin resolverse el problema con respecto a la operación a largo plazo. Además, no hay descripción sobre la utilización industrial del residuo eliminado (que contiene una gran cantidad de componentes útiles).

Según la descripción del documento de Patente 22, la descomposición térmica de un policarbamato alifático, alicíclico o aromático se lleva a cabo de 150 hasta 350°C y de 0,001 a 20 bar, en presencia de un disolvente inerte y en presencia o ausencia de un catalizador, agente auxiliar en forma de cloruro de hidrógeno, cloruro de ácido orgánico, agente alquilante o cloruro de estaño orgánico. Los subproductos formados se pueden eliminar continuamente del recipiente de reacción junto con la solución de reacción, por ejemplo, y se añade simultáneamente una cantidad correspondiente de disolvente fresco o disolvente recuperado. Una desventaja de este procedimiento es que, por ejemplo, se produce una disminución en el rendimiento espaciotemporal de poliisocianato debido a la utilización de un disolvente a reflujo, y lo que es más importante, se requiere una gran cantidad de energía, incluida la de recuperar el disolvente, por ejemplo. Además, el agente auxiliar que se utiliza es volátil en las condiciones de reacción y los productos de descomposición pueden estar contaminados. Además, la cantidad de residuos es grande en relación a la cantidad de poliisocianato formado, con lo que se cuestiona la eficiencia económica y la fiabilidad como procedimiento industrial.

El documento de Patente 23 describe un procedimiento para la descomposición térmica continua de un carbamato, tal como un diuretano alicíclico 5-(etoxicarbonilamino)-1-(etoxicarbonilaminometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, suministrado a lo largo de la superficie interior de un recipiente de reacción tubular en forma líquida, en presencia de un disolvente de punto de ebullición elevado. Este procedimiento tiene las desventajas de un rendimiento bajo y una selectividad baja durante la producción de un diisocianato alifático (cíclico). Además, no hay ninguna descripción de un procedimiento que acompañe a la recuperación continua del carbamato reenlazado o parcialmente descompuesto, y del tratamiento posterior del disolvente que contiene subproductos y tampoco se menciona el catalizador.

La descripción del documento de Patente 24 se refiere a un procedimiento de circulación para la producción de un diisocianato alifático (cíclico) mediante la conversión de una diamina correspondiente a diuretano, seguida de la descomposición térmica de este uretano. Este procedimiento minimiza la disminución en el rendimiento mediante la recirculación del producto desde una etapa de descomposición de uretano a una etapa siguiente de reacción de uretanación con el alcohol. Los subproductos que no pueden ser recirculados se eliminan mediante separación por destilación de una mezcla de productos uretanación y, en este caso, se forma un residuo no deseado en forma de productos de fondo, a la vez que todos los componentes de punto de ebullición relativamente bajo, incluyendo el diuretano, se eliminan de la parte superior de la columna. Este procedimiento, sin embargo, tiene la desventaja de utilizar una gran cantidad de energía. Esto es porque se requiere que todo diuretano se evapore en presencia de un catalizador, y este diuretano debe evaporarse a un nivel de temperatura dentro del intervalo de temperaturas de descomposición del uretano. Los grupos isocianato formados en productos útiles reaccionan con grupos uretano

residuales, con frecuencia dando como resultado la formación de subproductos de peso molecular relativamente elevado que provocan una reducción en el rendimiento.

Además, según la descripción del documento de Patente 25, se da a conocer un procedimiento por el cual se eliminan parcialmente subproductos no deseados antes de llevar a cabo la descomposición térmica del poliuretano. La desventaja de este procedimiento es que el rendimiento de isocianato disminuye como consecuencia del poliuretano que está contenido en los subproductos parcialmente eliminados. Además, dado que se forman compuestos poliméricos y se adhieren al recipiente de reacción, como resultado del calentamiento de los subproductos restantes en el recipiente de reacción que no se han descargado del recipiente de reacción, a largo plazo, la operación continua es difícil.

Tal como se ha descrito anteriormente, los procedimientos para la producción de isocianatos utilizando ésteres de ácido carbámico como materias primas presentan numerosos problemas que hay que resolver y todavía tienen que ser industrializados.

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente japonesa abierta a inspección pública No. S59-48.452
 Documento de Patente 2: Solicitud de Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2.004-262.831
 Documento de Patente 3: Patente de EE.UU. No. 4.497.963
 Documento de Patente 4: Patente de EE.UU. No. 4.290.970
 Documento de Patente 5: Patente de EE.UU. No. 4.388.238
 Documento de Patente 6: Patente de EE.UU. No. 4.430.505
 Documento de Patente 7: Patente de EE.UU. No. 4.480.110
 Documento de Patente 8: Patente de EE.UU. No. 4.596.678
 Documento de Patente 9: Patente de EE.UU. No. 4.596.679
 Documento de Patente 10: Patente europea abierta a inspección pública No. 0.320.235
 Documento de Patente 11: Patente de EE.UU. No. 4.395.565
 Documento de Patente 12: Solicitud de Patente japonesa abierta a inspección pública No. H10-87.598
 Documento de Patente 13: Solicitud de Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2001-48.839
 Documento de Patente 14: Solicitud de Patente japonesa abierta a inspección pública No. S64-85.956
 Documento de Patente 15: Patente de EE.UU. No. 2.692.275
 Documento de Patente 16: Patente de EE.UU. No. 3.734.941
 Documento de Patente 17: Patente de EE.UU. No. 4.081.472
 Documento de Patente 18: Patente de EE.UU. No. 4.388.426
 Documento de Patente 19: Patente de EE.UU. No. 4.482.499
 Documento de Patente 20: Patente de EE.UU. No. 4.613.466
 Documento de Patente 21: Patente de EE.UU. No. 4.386.033
 Documento de Patente 22: Patente de EE.UU. No. 4.388.246
 Documento de Patente 23: Patente de EE.UU. No. 4.692.550
 Documento de Patente 24: Patente europea No. 0.355.443
 Documento de Patente 25: Patente japonesa No. 3.382.289
 Documento no de patente 1: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vol. 3, pág. 653, 1.870
 Documento no de patente 2: Journal of the American Chemical Society, Vol. 81, pág. 2.138, 1.959

El documento EP 1.323.708 A1 da a conocer un procedimiento para producir carbamatos que implica hacer reaccionar una amina no aromática seleccionada entre el grupo que comprende amina alifática, amina alicíclica y aralquilamina con un carbonato de alquilarilo. También se da a conocer un procedimiento para producir isocianatos que utiliza los carbamatos obtenidos por el procedimiento de producción de carbamatos.

Los documentos EP 0.396.976 A2 y EP 0.396.977 A2 dan a conocer, ambos un procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos por escisión térmica de los ésteres carbámicos en los que se basan.

El documento US 4.307.029 A da a conocer un procedimiento para preparar poliisocianatos de polimetilén polifenilo en los que N-fenil ésteres de ácido carbámico se someten a una reacción de condensación con formaldehído y el producto de reacción, que contiene ésteres de ácido polimetilén polifenil policarbámico y ésteres de ácido N-fenilcarbámico sin reaccionar, se descompone térmicamente para obtener poliisocianatos de polimetilén polifenilo.

El documento US 4.381.405 A da a conocer un procedimiento para preparar una composición de poliisocianato de polimetilén polifenilo que comprende isocianatos de polimetilén polifenilo, estando una parte de los grupos isocianato contenidos en los mismos, sustituidos con un grupo carbamato, o dichos poliisocianatos de polimetilén polifenilo que tienen el grupo carbamato sustituido y poliisocianatos de polimetilén polifenilo que no tienen grupo carbamato. La cantidad total de los grupos carbamato contenido, en la composición es de hasta el 10 por ciento molar basado en la cantidad total de grupos isocianato contenidos en la composición.

El documento WO 01/64.628 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos por descomposición de los correspondientes policarbamatos orgánicos en poliisocianatos y alcoholes orgánicos,

caracterizado porque el alcohol y, como mínimo, parte de los diisocianatos o monoisocianato monocarbamatos, o ambos, formados por descomposición de dichos policarbamatos, se elimina durante la descomposición.

5 El documento WO 98/54.128 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de isocianatos aromáticos monoméricos o poliméricos por descomposición de carbamatos aromáticos monoméricos o poliméricos.

El documento EP 0.611.243 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de isocianatos orgánicos por descomposición térmica de los carbamatos correspondientes, en presencia de un disolvente inerte.

10 Características de la invención

Problemas a resolver por la invención

15 Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento de producción de isocianato, que está libre de los distintos problemas encontrados en la técnica anterior, que utiliza una composición que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático, y una composición de éster de ácido carbámico para transferir o almacenar el éster de ácido carbámico.

20 Medios para resolver los problemas

Por lo tanto, como resultado de llevar a cabo extensos estudios sobre los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención descubrieron que el isocianato se puede producir con buen rendimiento mediante un procedimiento de producción de isocianato que contiene las etapas específicas que utilizan una composición que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático específico, para conducir a la realización de la presente invención. Además, los inventores de la presente invención descubrieron también que la composición de éster de ácido carbámico, que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático específico, es preferente como una composición para transferir o almacenar el éster de ácido carbámico, para conducir a la realización de la presente invención.

30 Es decir, según el primer aspecto de la presente invención, se da a conocer:

[1] un procedimiento para producir un isocianato utilizando una composición que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático, procedimiento que comprende la etapa de transferir la composición a un recipiente de reacción en el que se produce una reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico,

en el que, cuando el número de moles de un grupo éster que constituye el éster de ácido carbámico se define como A, y el número de moles del compuesto hidroxiaromático se define como B, entonces, una relación de B respecto a A está dentro de un intervalo de 0,1 a 50, un punto de fusión del éster de ácido carbámico es de 200°C o inferior, y un punto de fusión del compuesto hidroxiaromático es de 190°C o inferior,

[2] el procedimiento, según el punto [1], en el que el isocianato se produce por un procedimiento que comprende las siguientes etapas (1), (3), (4) y (5), o un procedimiento que comprende las siguientes etapas (2), (3), (4) y (5):

45 etapa (1): hacer reaccionar un compuesto amina y un éster de ácido carbónico con el fin de obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico, un alcohol y un éster de ácido carbónico;

etapa (2): hacer reaccionar un compuesto amina, una urea y un alcohol, con el fin de obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico, un alcohol y un compuesto de urea;

50 etapa (3): separar el alcohol y el éster de ácido carbónico o la urea contenidos en la mezcla mediante la utilización de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) y el compuesto hidroxiaromático, con el fin de obtener una composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático;

55 etapa (4): transferir la composición obtenida en la etapa (3) en un estado líquido a un recipiente de reacción en el que se lleva a cabo la etapa (5); y

etapa (5): producir el isocianato utilizando la composición transferida en la etapa (4),

60 [3] el procedimiento, según el punto [2], en el que un punto de ebullición normal del compuesto hidroxiaromático es más elevado que un punto de ebullición normal de un compuesto representado por ROH que tiene una estructura en la que se añade un átomo de hidrógeno al RO que constituye el grupo éster del éster de ácido carbámico (en el que R representa un grupo alquilo y O representa un átomo de oxígeno),

65 [4] el procedimiento, según el punto [3], en el que un punto de ebullición normal del compuesto hidroxiaromático es más elevado que un punto de ebullición normal de un compuesto representado por ROCOOR que tiene una

estructura en la que un grupo RO que constituye el grupo éster del éster de ácido carbámico (en el que R representa un grupo alquilo y O representa un átomo de oxígeno) está enlazado a través de un grupo carbonilo,

5 [5] el procedimiento, según el punto [4], en el que la etapa (3) es una etapa en la que se obtiene la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático a partir de una mezcla de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) y el compuesto hidroxiaromático mediante la separación del alcohol y el éster de ácido carbónico o la urea,

10 [6] el procedimiento, según el punto [5], en el que la etapa (3) es una etapa que se lleva a cabo en una columna de destilación, en la que la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático se obtiene desde la parte inferior de la columna de destilación, suministrando la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) a la columna de destilación en forma de una mezcla con el compuesto hidroxiaromático, y se recupera el alcohol y el éster de ácido carbónico o la urea desde la parte superior de la columna,

15 [7] el procedimiento, según el punto [4], en el que la etapa (3) es una etapa en la que una mezcla, obtenida mediante la separación de la totalidad o una parte del alcohol y/o una parte del éster de ácido carbónico o la urea de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) se mezcla con el compuesto hidroxiaromático para obtener una mezcla, y el éster de ácido carbónico o la urea se separa de la mezcla,

20 [8] el procedimiento, según el punto [7], en el que la etapa (3) es una etapa que se lleva a cabo en una columna de destilación, y comprende además las siguientes etapas (3-1) y (3-2):

25 etapa (3-1): suministrar la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) a la columna de destilación, y recuperar un alcohol y/o éster de ácido carbónico o una urea o desde la parte superior de la columna, y recuperar una mezcla que contiene el éster de ácido carbámico, el alcohol y/o el éster de ácido carbónico o la urea desde una parte inferior de la columna; y

30 etapa (3-2): suministrar la mezcla de la etapa (3-1) a la columna de destilación en forma de una mezcla con el compuesto hidroxiaromático, recuperar el alcohol y/o el éster de ácido carbónico o la urea desde la parte superior de la columna, y recuperar la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático desde la parte inferior de la columna,

35 [9] el procedimiento según el punto [2], que comprende además una etapa en la que el éster de ácido carbónico o la urea separada en la etapa (3) se reutilizan como el éster de ácido carbónico de la etapa (1) o la urea de la etapa (2),

[10] el procedimiento, según el punto [2], en el que la etapa (4) se lleva a cabo a 180°C o inferior,

40 [11] el procedimiento, según el punto [2], en el que la etapa (5) es una etapa en la que el éster de ácido carbámico, contenido en la composición de la etapa (4), se somete a una reacción de descomposición térmica, y en el que un componente de punto de ebullición bajo, formado mediante la reacción de descomposición térmica, se recupera como un componente gaseoso desde el recipiente de reacción en el que se produce la reacción de descomposición térmica, y la totalidad o una parte de la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico y/o el compuesto hidroxiaromático se recuperan desde la parte inferior del recipiente de reacción,

45 [12] el procedimiento, según el punto [11], en el que el componente de punto de ebullición bajo es un alcohol derivado del éster de ácido carbámico,

50 [13] el procedimiento, según el punto [2], en el que la etapa (5) es una etapa en el que la composición de la etapa (4) se calienta, el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático que están contenidos en la composición, se hacen reaccionar para obtener un carbamato de arilo que tiene un grupo derivado del compuesto hidroxiaromático, y el carbamato de arilo se somete a una reacción de descomposición térmica para producir un isocianato,

[14] el procedimiento, según el punto [13], en el que la etapa (5) comprende la siguiente etapa (5-1) y etapa (5-2):

55 etapa (5-1): hacer reaccionar el éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático que están contenidos en la composición de la etapa (4), recuperar un componente de punto de ebullición bajo formado en forma de un componente gaseoso, y retirar un líquido de reacción, que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático, desde la parte inferior del recipiente de reacción en el que se produce la reacción; y

60 etapa (5-2): suministrar el líquido de reacción de la etapa (5-1) a un recipiente de reacción en el que se produce una reacción de descomposición térmica, someter al carbamato de arilo a una reacción de descomposición térmica, recuperar, como mínimo, uno de entre un isocianato o un compuesto hidroxiaromático, formados en forma de un componente gaseoso, y recuperar la totalidad o una parte de una mezcla que contiene el isocianato y/o el compuesto hidroxiaromático y/o el carbamato de arilo que no se recuperan en forma de un componente gaseoso desde la parte inferior del recipiente de reacción,

65

[15] el procedimiento, según el punto [14], en el que el componente de punto de ebullición bajo de la etapa (5-1) es un alcohol derivado del éster de ácido carbámico,

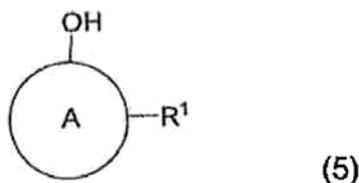
5 [16] el procedimiento, según el punto [11] o [14], en el que el compuesto hidroxiaromático se recupera de la mezcla, según el punto [11], recuperada de la parte inferior del recipiente de reacción conteniendo el éster de ácido carbámico y/o el compuesto hidroxiaromático, o el líquido de reacción de la etapa (5-1), según el punto [14], la mezcla recuperada de la parte inferior del recipiente de reacción y/o el compuesto recuperado en forma de un componente gaseoso en la etapa (5-2), según el punto [14], y el compuesto hidroxiaromático se reutiliza como el compuesto hidroxiaromático de la etapa (3),

10 [17] el procedimiento, según el punto [2], en el que el alcohol separado en la etapa (3), según el punto [2] y/o el alcohol, según el punto [10] y/o el punto [13], se utiliza como la totalidad o una parte del alcohol en la etapa (2), según el punto [2],

15 [18] el procedimiento, según el punto [4], en el que un peso molecular del compuesto hidroxiaromático está dentro de un intervalo de 120 a 370,

20 [19] el procedimiento, según el punto [18], en el que el compuesto hidroxiaromático es un compuesto que tiene un grupo hidroxilo unido directamente a un anillo de hidrocarburo aromático que constituye el compuesto hidroxiaromático,

[20] el procedimiento, según el punto [19], en el que el compuesto hidroxiaromático es un compuesto hidroxiaromático que se representa por la siguiente fórmula (5), y que tiene, como mínimo, un sustituyente R¹:

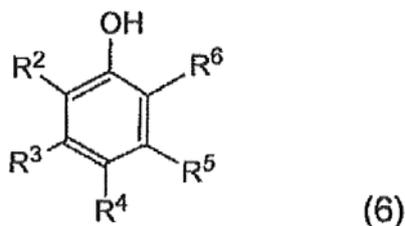


25 (en la que el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático simple o múltiple que puede tener un sustituyente, y que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y

30 R¹ 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, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R¹ se puede unir con A para formar una estructura de anillo),

35 [21] el procedimiento, según el punto [20], en el que el compuesto hidroxiaromático tiene una estructura en la que el anillo A contiene, como mínimo, una estructura seleccionada entre el grupo que comprende un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno,

40 [22] el procedimiento, según el punto [21], en el que el compuesto hidroxiaromático es un compuesto representado por la siguiente fórmula (6):



45 (en la que, cada uno de R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representa independientemente un átomo de hidrógeno, o un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno y, como mínimo, uno de R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ no es un átomo de hidrógeno),

[23] el procedimiento, según el punto [22], en el que el compuesto hidroxiaromático es un compuesto representado por la fórmula (2), en la que R² no es un átomo de hidrógeno,

[24] el procedimiento, según el punto [23], en el que el compuesto hidroxiaromático es un compuesto representado por la fórmula (2), en la que un número total de átomos de carbono que constituyen R^2 y R^6 es de 2 a 20,

5 [25] el procedimiento, según el punto [2], en el que el compuesto amina de la etapa (1) es un compuesto de poliamina,

[26] el procedimiento, según el punto [25], en el que el compuesto amina es un compuesto representado por la siguiente fórmula (7):

10



(en la que R^7 representa un grupo que se selecciona entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, el grupo alifático y el grupo aromático contienen un átomo seleccionado entre átomos de carbono y oxígeno, y tienen una valencia igual a n, y n representa un número entero de 2 a 10),

15

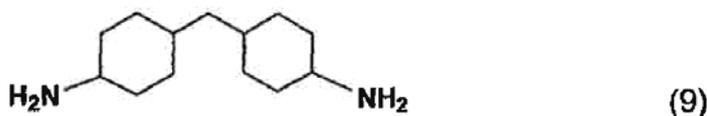
[27] el procedimiento, según el punto [26], en el que el compuesto de poliamina es un compuesto de diamina en el que n en la fórmula (3) es 2,

20

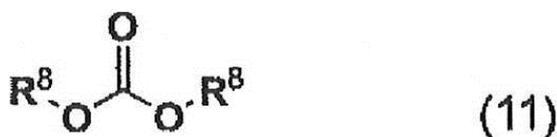
[28] el procedimiento, según el punto [27], en el que el compuesto de diamina es un compuesto en el que R^7 en la fórmula (3) es un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y que contiene átomos seleccionados entre átomos de carbono y oxígeno,

25

[29] el procedimiento, según el punto [28], en el que el compuesto de diamina es, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende compuestos representados por las siguientes fórmulas (8), (9) y (10):



30 [30] el procedimiento, según el punto [2], en el que el éster de ácido carbónico es un compuesto representado por la siguiente fórmula (11):



35 (en la que R^8 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono),

[31] el procedimiento, según el punto [30], en el que el éster de ácido carbónico se produce mediante un procedimiento que comprende la siguiente etapa (A) y etapa (B):

40 etapa (A): hacer reaccionar un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace de estaño-oxígeno-carbono y dióxido de carbono con el fin de obtener una mezcla de reacción que contiene el éster de ácido carbónico; y

etapa (B): separar el éster de ácido carbónico a partir de la mezcla de reacción, así como obtener un residuo de destilación,

45

[32] el procedimiento, según el punto [31], que comprende además la siguiente etapa (C) y etapa (D), además de la etapa (A) y la etapa (B), según el punto [31]:

etapa (C): hacer reaccionar el residuo de destilación obtenido en la etapa (B) con alcohol con el fin de formar un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace estaño-oxígeno-carbono y agua, seguido de eliminar el agua de un sistema de reacción; y

etapa (D): reutilizar el compuesto de estaño orgánico que tiene el enlace estaño-oxígeno-carbono obtenido en la etapa (C) como el compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace de estaño-oxígeno-carbono de la etapa (A),

[33] el procedimiento, según el punto [32], en el que el alcohol separado en la etapa (3), según el punto [2], y/o el alcohol, según el punto [10] y/o el punto [13], se utilizan como la totalidad o una parte del alcohol en la etapa (C), según el punto [32],

[34] el procedimiento, según el punto [2], en el que el alcohol de la etapa (1) es un alcohol que tiene un grupo alquilo derivado de éster de ácido carbónico,

[35] el procedimiento, según el punto [2], en el que la reacción entre el compuesto amina y el éster de ácido carbónico en la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de un compuesto alcóxido metálico,

[36] el procedimiento, según el punto [35], en el que el compuesto alcóxido metálico es un compuesto alcóxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo,

[37] el procedimiento, según el punto [36], en el que un grupo alquilo que constituye el éster de ácido carbónico es idéntico a un grupo alquilo que constituye el compuesto alcóxido metálico,

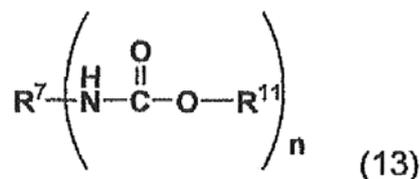
[38] el procedimiento, según el punto [2], en el que el alcohol de la etapa (2) es un compuesto representado por la siguiente fórmula (12):



(en la que R^9 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono),

[39] el procedimiento, según el punto [2], en el que el éster de ácido carbámico es un éster de ácido policarbámico,

[40] el procedimiento, según el punto [39], en el que el éster de ácido policarbámico es un compuesto representado por la siguiente fórmula (13):



(en la que R^7 tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente,

R^{11} representa un grupo alifático o un grupo aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y que contiene un átomo seleccionado entre átomos de carbono y oxígeno, y

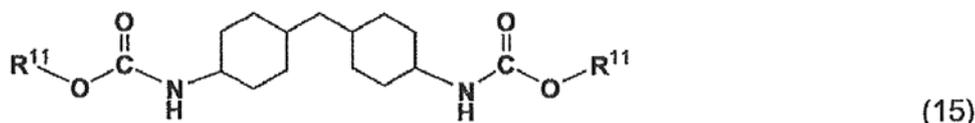
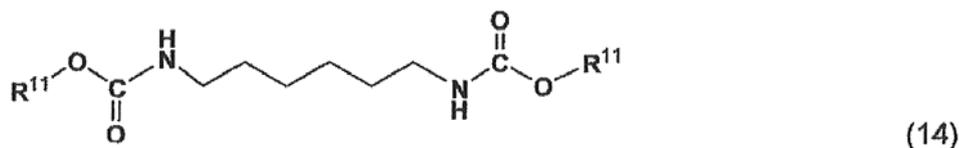
n representa un número entero de 2 a 10),

[41] el procedimiento, según el punto [40], en el que el éster de ácido policarbámico es un compuesto representado por la fórmula (9) en la que n es 2,

[42] el procedimiento, según el punto [41], en el que el éster de ácido policarbámico es un compuesto representado por la fórmula (9) en la que R^{11} es un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y que contiene un átomo seleccionado entre átomos de carbono y oxígeno,

[43] el procedimiento, según el punto [42], en el que el éster de ácido policarbámico es un compuesto representado por la fórmula (9) en la que R^7 es un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono,

[44] el procedimiento, según el punto [43], en el que el éster de ácido policarbámico es, como mínimo, uno de los compuestos seleccionados entre el grupo que comprende compuestos representados por las siguientes fórmulas (14), (15) y (16):



5 (en las que R¹¹ tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente).

Además, según el segundo aspecto de la presente invención, se da a conocer:

10 una composición para la transferencia y el almacenamiento de un éster de ácido carbámico que comprende: un éster de ácido carbámico; y un compuesto hidroxiaromático, en la que

cuando el número de moles de un grupo éster que constituye el éster de ácido carbámico se define como A, y el número de moles de un compuesto hidroxiaromático se define como B, entonces, una relación de B respecto a A está dentro de un intervalo de 0,1 a 50,

15 un punto de fusión del éster de ácido carbámico es de 200°C o inferior, y

un punto de fusión del compuesto hidroxiaromático es de 190°C o inferior.

20 Efectos ventajosos de la invención

La utilización de la composición, según la presente invención permite que se produzca isocianato de manera eficiente sin utilizar fosgeno. Además, la composición, según la presente invención, es capaz de inhibir una reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico durante la transferencia y el almacenamiento del mismo.

25 Mejor manera de llevar a cabo la invención

A continuación, se da a conocer una explicación detallada de la mejor manera para llevar a cabo la presente invención (que se denominará como la "presente realización"). Además, la presente invención no se limita a la siguiente presente realización, sino que se puede modificar de varias formas dentro del alcance de la esencia de la misma.

35 En primer lugar, se da a conocer una explicación de una composición que comprende un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático en la presente realización.

En la composición que comprende el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático en la presente realización:

40 cuando el número de moles de un grupo éster que constituye el éster de ácido carbámico contenido en la composición se define como A, y el número de moles del compuesto hidroxiaromático contenido en la composición se define como B, entonces, una relación de B respecto a A (B/A) está, preferentemente, dentro de un intervalo de 0,1 a 50, y un punto de fusión de la composición es 150°C o inferior. En un aspecto preferente de la presente realización, la composición es una composición para la transferencia y el almacenamiento de éster de ácido carbámico.

45 Dado que ésteres de ácido carbámico utilizados en la presente realización forman fácilmente enlaces de hidrógeno entre las moléculas de los grupos éster que constituyen los ésteres de ácido carbámico, con frecuencia tienen un punto de fusión elevado. En la transferencia de un éster de ácido carbámico de este tipo, un éster de ácido carbámico sólido, por ejemplo, se tritura o se trata con un vehículo para su transformación en gránulos y similares

antes de la transferencia, o el éster de ácido carbámico se licúa antes de la transferencia por calentamiento a una temperatura mayor que el punto de fusión del éster de ácido carbámico. Sin embargo, en el caso de la transferencia del éster carbámico sólido que ha sido tratado con el vehículo, hay una necesidad de un aparato complejo para asegurar la transferencia estable de una cantidad fija de éster de ácido carbámico o la necesidad de un procedimiento para el mantenimiento de la forma del éster de ácido carbámico dentro de un cierto intervalo, en los casos de riesgo de obstrucción de la línea de transferencia o fluctuaciones frecuentes en la forma del éster de ácido carbámico. Por otro lado, en el caso de la transferencia del éster de ácido carbámico en forma de un líquido mediante calentamiento, aunque es necesario calentar a una temperatura superior al punto de fusión del éster de ácido carbámico (por ejemplo, 200°C) teniendo en cuenta la prevención de la solidificación durante la transferencia, en el caso de mantener un éster de ácido carbámico a estas temperaturas elevadas, frecuentemente hay casos en los que se puede formar el isocianato en lugares no deseados, debido a que tiene lugar una reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico o tiene lugar una reacción de desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico, tal como se ha descrito anteriormente. La composición de la presente realización demuestra el efecto de poder mantener la estabilidad del éster de ácido carbámico mediante la inhibición de la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico en la composición, durante la transferencia o el almacenamiento de la composición. Aunque el mecanismo por el que se demuestra el efecto de inhibir la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico no es claro, los inventores de la presente invención suponen que, como resultado de que el compuesto hidroxiaromático que forma la composición forma enlaces de hidrógeno entre los enlaces de uretano (-NHCOO-) del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático, se forma un estado en el que los enlaces de uretano tienen dificultades para acercarse entre sí, de manera que se hace difícil que se produzca una reacción que forme enlaces de urea, tal como, por ejemplo, en una reacción que forma enlaces de urea representada por la fórmula (2) anterior.

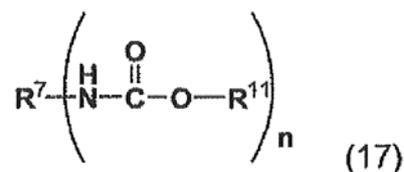
En la composición de la presente realización, aunque el número de moles de (B) del compuesto hidroxiaromático es, preferentemente, mayor que el número de moles de (A) del grupo éster que constituye el éster de ácido carbámico, por otra parte, en consideración de la eficiencia de transferencia del éster de ácido carbámico y el tamaño del tanque de almacenamiento en el momento del almacenamiento, la relación de B respecto a A (B/A) es, preferentemente, de 0,2 a 30, más preferentemente, de 0,3 a 20 y aún más preferentemente, de 0,5 a 10.

Además, el punto de fusión del éster de ácido carbámico que constituye la composición de la presente realización es de 200°C o inferior, el punto de fusión del compuesto hidroxiaromático es, preferentemente, de 190°C o inferior y la composición de compuesto de éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático es, preferentemente, un líquido homogéneo a 180°C. Cuando se transfiere la composición en forma líquida, aunque la composición se hace para que esté en forma líquida por calentamiento de la composición a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión de la misma, en el caso en el que la temperatura a la que la composición se convierte en un líquido homogéneo es mayor que 180°C, tiene lugar la descomposición térmica del éster de ácido carbámico que constituye la composición cuando se transforma la composición en forma líquida, de manera que da como resultado el caso en el que se forma isocianato en lugares no deseados y que lo hace no deseable. Desde este punto de vista, la temperatura a la que la composición se convierte en un líquido homogéneo es, preferentemente, 180°C o inferior, y en consideración a la facilidad de mantenimiento de la temperatura de la línea de transferencia y similares, la temperatura es, más preferentemente, 150°C o inferior y, aún más preferentemente, 100°C o inferior.

En general, la expresión "punto de fusión" se refiere a una temperatura a la que se considera que una fase sólida y una fase líquida están en un estado de equilibrio, e indica un valor basado en una presión de una atmósfera. En la presente realización, el punto de fusión se puede medir por el procedimiento conocido, tal como con un aparato de medición del punto de fusión descrito en la literatura (Diccionario Químico Combinado 9, pág. 357, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Japón, 2003). Además, el punto de fusión puede ser fácilmente medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico diferencial (DTA) y, por ejemplo, se puede definir, como el punto de fusión, el pico endotérmico que se mide durante el calentamiento de una sustancia sólida a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en una atmósfera de nitrógeno con un calorímetro diferencial de barrido.

< Éster de ácido carbámico >

No hay limitaciones particulares sobre el éster de ácido carbámico que se utiliza en la presente realización, y se utilizan, preferentemente, ésteres de ácidos policarbámicos. Entre los ejemplos de ésteres de ácidos policarbámicos, se pueden incluir compuestos representados por la siguiente fórmula (17):



(en la que R^7 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y que tiene una valencia igual a n,

5 R^{11} representa un grupo alifático o un grupo aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que contiene un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno y n representa un número entero de 2 a 10).

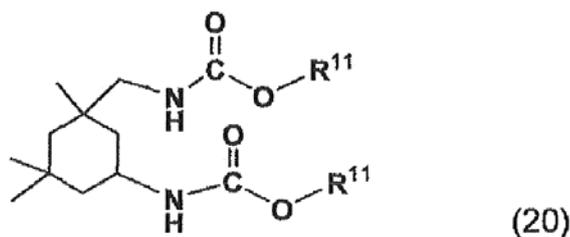
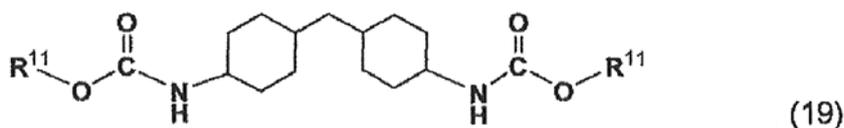
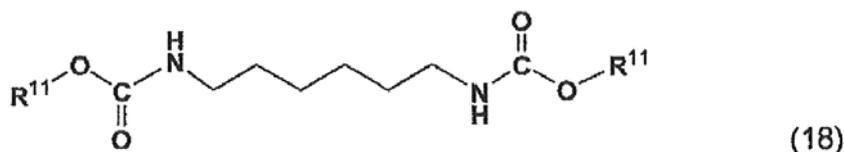
En la fórmula (17) anterior, n es, preferentemente, un número seleccionado entre los números enteros de 2 o más y, más preferentemente, ésteres de ácido policarbámico en los que n es 2.

10 R^{11} en la fórmula (17) representa, preferentemente, un grupo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que contiene un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno y, más preferentemente, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Entre los ejemplos de estos R^{11} , se pueden incluir grupos alquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre
15 números enteros de 1 a 10, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo (incluyendo isómeros), grupo butilo (incluyendo isómeros), grupo pentilo (incluyendo isómeros), grupo hexilo (incluyendo isómeros), grupo heptilo (incluyendo isómeros) o grupo octilo (incluyendo isómeros); y grupos cicloalquilo, en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre los números enteros de 5 a 10, tales como grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo o grupo ciclooctilo.

20 Más preferentemente, R^7 en la fórmula (17) representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, y entre los ejemplos de estos R^7 , se puede incluir grupos hidrocarburos lineales, tales como metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno o octametileno; grupos de hidrocarburos alicíclicos no sustituidos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano,
25 ciclooctano o bis(ciclohexil)alcano; ciclohexanos sustituidos con alquilo, tales como metilciclopentano, etilciclopentano, metilciclohexano (incluyendo isómeros), etilciclohexano (incluyendo isómeros), propilciclohexano (incluyendo isómeros), butilciclohexano (incluyendo isómeros), pentilciclohexano (incluyendo isómeros) o hexilciclohexano (incluyendo isómeros); ciclohexanos sustituidos con dialquilo, tales como dimetilciclohexano (incluyendo isómeros), dietilciclohexano (incluyendo isómeros) o dibutilciclohexano (incluyendo isómeros);
30 ciclohexanos sustituidos con trialquilo, tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (incluyendo isómeros) o 1,5,5-tributilciclohexano (incluyendo 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 difenilalcano o benceno. En particular, se utilizan, preferentemente, hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xilenilo,
35 metilciclohexano, isoforona y dicitlohexilmetano.

Entre los ejemplos de los ésteres de ácido carbámico representados por la fórmula (17), se pueden incluir carbamatos de alquilo, tales como N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de dimetilo, N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de dietilo, N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de dibutilo (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de dipentilo
40 (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de dihexilo (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de dioctilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo, 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dietilo, 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dipropilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dipentilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dihexilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de diheptilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dioctilo (incluyendo isómeros), 3-(metoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo, 3-(etoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de etilo, 3-(propiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de propilo (incluyendo isómeros), 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo (incluyendo isómeros), 3-(pentiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de pentilo (incluyendo isómeros), 3-(hexiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de hexilo (incluyendo isómeros), 3-(heptiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de heptilo (incluyendo isómeros), 3-(octiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de octilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de dimetilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de dietilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de dipropilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de dibutilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de dipentilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de dihexilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de diheptilo (incluyendo isómeros), toluendicarbamato de dioctilo (incluyendo isómeros), N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de dimetilo, N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de dietilo, N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de dipentilo, N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de dibutilo, N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de dipentilo, N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de dihexilo, N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de diheptilo o N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)biscarbamato de dioctilo.
60

Entre estos, se utiliza, preferentemente, un carbamato de alquilo en el que R^7 en la fórmula (17) anterior es un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, mientras que se utiliza, de forma especialmente preferente, un carbamato de alquilo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (18) a (20):
65



5 (en las que R¹¹ tiene el mismo significado que se ha definido anteriormente).

Entre los ejemplos de policarbamatos de alquilo representados por la fórmula (18) se pueden incluir N,N'-hexanodil-
 bis-carbamato de dimetilo, N,N'-hexanodil-bis-carbamato de dietilo, N,N'-hexanodil-bis-carbamato de dibutilo
 (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodil-bis-carbamato de dipentilo (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodil-bis-
 10 carbamato de dihexilo (incluyendo isómeros) y N,N'-hexanodil-bis-carbamato de dioctilo (incluyendo isómeros).
 Además, entre los ejemplos de policarbamatos de alquilo representados por la fórmula (19) se pueden incluir 4,4'-
 metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo, 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dietilo, 4,4'-metilen-
 15 diciclohexilcarbamato de dipropilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo (incluyendo
 isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dipentilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato
 de dihexilo (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de diheptilo (incluyendo isómeros) y 4,4'-
 metilen-diciclohexilcarbamato de dioctilo (incluyendo isómeros). Además, entre los ejemplos de policarbamatos de
 alquilo representados por la fórmula (20), se pueden incluir policarbamatos de alquilo, tales como 3-
 (metoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo, 3-(etoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-
 20 trimetilciclohexilcarbamato de etilo, 3-(propiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de propilo
 (incluyendo isómeros), 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo (incluyendo
 isómeros), 3-(pentiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de pentilo (incluyendo isómeros), 3-
 (hexiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de hexilo (incluyendo isómeros), 3-
 (heptiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de heptilo (incluyendo isómeros) o 3-
 25 (octiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de octilo (incluyendo isómeros).

Se puede utilizar el procedimiento conocido para producir el éster de ácido carbámico. Por ejemplo, los ésteres de
 ácido carbámico se pueden producir por reacción de compuestos de amina con monóxido de carbono, oxígeno y
 alcoholes alifáticos o compuestos hidroxiaromáticos, la reacción de compuestos de amina con urea y alcoholes
 alifáticos o compuestos hidroxiaromáticos o la reacción de ésteres de ácido carbónico con compuestos de amina.

30 <Compuesto hidroxiaromático>

No hay limitaciones particulares sobre el compuesto hidroxiaromático en la presente realización, es,
 preferentemente, un compuesto hidroxiaromático en el que el punto de ebullición normal del compuesto
 35 hidroxiaromático es mayor que el punto de ebullición normal de un compuesto R¹¹OH que tiene una estructura en la
 que un átomo de hidrógeno ha sido añadido a R¹¹O (en la que O representa un átomo de oxígeno) que constituye un
 grupo éster del éster de ácido carbámico representado por la fórmula (17) anterior, más preferentemente, un
 compuesto hidroxiaromático en el que el punto de ebullición normal sea 20°C o más elevado que el de R¹¹OH y, aún
 40 más preferentemente, un compuesto hidroxiaromático en el que el punto de ebullición normal sea 50°C o más
 elevado que el de R¹¹OH. La expresión "punto de ebullición normal" a la que se refiere el presente documento indica
 que el punto de ebullición a una atmósfera.

Además, el punto de ebullición normal del compuesto hidroxiaromático es, preferentemente, mayor que el punto de
 ebullición normal de un compuesto R¹¹OCOOR¹¹ que tiene una estructura en la que el grupo R¹¹O (en la que O
 45 representa un átomo de oxígeno) que constituye un grupo éster de un éster de ácido carbámico representado por la
 fórmula (17) anterior está unido a través de un grupo carbonilo, más preferentemente, 10°C o más elevado que el

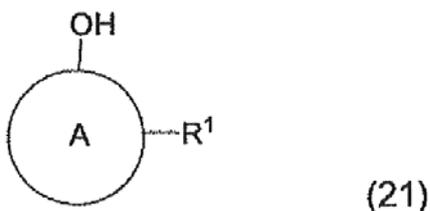
punto de ebullición normal del $R^{11}OCOR^{11}$ y, aún más preferentemente, $20^{\circ}C$ o más elevado que el punto de ebullición normal del $R^{11}OCOR^{11}$.

De esta manera, aunque se utiliza, preferentemente, un compuesto hidroxiaromático en el que el punto de ebullición normal del mismo es mayor que el punto de ebullición normal del $R^{11}OH$ o $R^{11}OCOR^{11}$, esto es para la recuperación de un éster de ácido carbámico en forma de una composición con un compuesto hidroxiaromático desde una parte inferior de una columna de destilación durante la separación por destilación con una columna de destilación, del alcohol y/o éster de ácido carbónico o urea, en presencia de un compuesto hidroxiaromático, a partir de una mezcla obtenida en la etapa (1) o la etapa (2) anterior en un procedimiento de producción preferente de la composición de la presente realización, que se describirá más tarde.

Además, el peso molecular del compuesto hidroxiaromático está, preferentemente, dentro de un intervalo de 120 a 370 y, más preferentemente, dentro de un intervalo de 200 a 350, en consideración al intervalo preferente de puntos de ebullición normales descrito anteriormente, y a la prevención de una excesiva disminución de la eficiencia de la transferencia debido a un porcentaje en peso excesivamente bajo de éster de ácido carbámico en la composición de la presente realización.

Además, el compuesto hidroxiaromático es, preferentemente, un compuesto que tiene grupo hidroxilo unido directamente a un anillo de hidrocarburo aromático que constituye el compuesto hidroxiaromático. Aunque también se puede utilizar un compuesto hidroxiaromático que tiene dos o más grupos hidroxilo unidos directamente a un anillo de hidrocarburo aromático que constituye el compuesto hidroxiaromático, como el compuesto hidroxiaromático que constituye la composición de la presente realización, dado que hay casos en los que la viscosidad de la composición puede ser elevada, esto puede conducir a una disminución en la eficiencia durante la transferencia.

Entre los ejemplos preferentes de compuestos utilizados como estos compuestos hidroxiaromáticos, se pueden incluir compuestos hidroxiaromáticos que están representados por la siguiente fórmula (21) y que tienen, como mínimo, un sustituyente R^1 :



(en la que el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático simple o múltiple que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y que puede tener un sustituyente;

R^1 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, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R^1 se puede unir con A para formar una estructura de anillo).

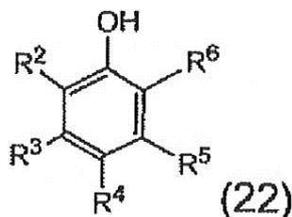
Entre los ejemplos de anillo A en la fórmula (21) anterior se pueden incluir anillo de benceno, anillo de naftaleno, anillo de antraceno, anillo de fenantreno, anillo de naftaceno, anillo de criseno, anillo de pireno, anillo de trifenileno, anillo de pentaleno, anillo de azuleno, anillo de heptaleno, anillo de indaceno, anillo de bifenileno, anillo de acenaftileno, anillo de aceantrileno y anillo de acefenantrileno. Entre los ejemplos preferentes se pueden incluir anillos seleccionados entre el grupo que comprende anillo de benceno, anillo de naftaleno y anillo de antraceno.

Además, estos anillos pueden tener un sustituyente distinto del R^1 mencionado anteriormente, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo (incluyendo isómeros), grupo butilo (incluyendo isómeros), grupo pentilo (incluyendo isómeros), grupo hexilo (incluyendo isómeros), grupo heptilo (incluyendo isómeros), grupo octilo (incluyendo isómeros), grupo nonilo (incluyendo isómeros), grupo decilo (incluyendo isómeros), grupo dodecilo (incluyendo isómeros) o grupo octadecilo (incluyendo isómeros); grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi (incluyendo isómeros), grupo butiloxi (incluyendo isómeros), grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), grupo octiloxi (incluyendo isómeros), grupo noniloxi (incluyendo isómeros), grupo deciloxi (incluyendo isómeros), grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros) o grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros); grupos arilo de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como grupo fenilo, grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), grupo octilfenilo (incluyendo isómeros),

5 grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), grupo bifenilo (incluyendo isómeros), grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), grupo terfenilo (incluyendo isómeros),
 10 grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros) o grupo tributilfenilo (incluyendo isómeros); grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como grupo fenoxi, grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros) o grupo tributilfenoxi (incluyendo isómeros); grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como grupo fenilmetilo, grupo feniletilo (incluyendo isómeros), grupo fenilpropilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilbutilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), grupo fenilhexilo (incluyendo isómeros), grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), grupo feniloctilo (incluyendo isómeros) o grupo fenilnonilo (incluyendo isómeros); y grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tal como grupo fenilmetoxi, grupo feniletoxi (incluyendo isómeros), grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros) o grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros). Estos grupos son, preferentemente, grupos que no contienen átomos distintos de átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno.

Entre los ejemplos de R^1 en la fórmula (21) anterior, se pueden incluir grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo (incluyendo isómeros), grupo butilo (incluyendo isómeros), grupo pentilo (incluyendo isómeros), grupo hexilo (incluyendo isómeros), grupo heptilo (incluyendo isómeros), grupo octilo (incluyendo isómeros), grupo nonilo (incluyendo isómeros), grupo decilo (incluyendo isómeros), grupo dodecilo (incluyendo isómeros) o grupo octadecilo (incluyendo isómeros); grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi (incluyendo isómeros), grupo butiloxi (incluyendo isómeros), grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), grupo octiloxi (incluyendo isómeros), grupo noniloxi (incluyendo isómeros), grupo deciloxi (incluyendo isómeros), grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros) o grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros); grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como grupo fenilo, grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), grupo bifenilo (incluyendo isómeros), grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), grupo terfenilo (incluyendo isómeros), grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros) o grupo tributilfenilo (incluyendo isómeros); grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como grupo fenoxi, grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo tripropilfenoxi (incluyendo isómeros) o grupo tributilfenoxi (incluyendo isómeros); grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como grupo fenilmetilo, grupo feniletilo (incluyendo isómeros), grupo fenilpropilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilbutilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), grupo fenilhexilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), grupo feniloctilo (incluyendo isómeros) o grupo fenilnonilo (incluyendo isómeros); y grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como grupo fenilmetoxi, grupo feniletoxi (incluyendo isómeros), grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros) o grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros). Estos grupos son, preferentemente, grupos que no contienen átomos distintos de átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno.

Entre los ejemplos de un compuesto hidroxiaromático de este tipo, se pueden incluir compuestos representados por la siguiente fórmula (22):



5 (en la que cada uno de R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representa independientemente un átomo de hidrógeno, o 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, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende carbono, oxígeno y nitrógeno y, como mínimo, uno de R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 no representa un átomo de hidrógeno).

Entre los ejemplos de R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se pueden incluir grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tal como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo (incluyendo isómeros), grupo butilo (incluyendo isómeros), grupo pentilo (incluyendo isómeros), grupo hexilo (incluyendo isómeros), grupo heptilo (incluyendo isómeros), grupo octilo (incluyendo isómeros), grupo nonilo (incluyendo isómeros), grupo decilo (incluyendo isómeros), grupo dodecilo (incluyendo isómeros) o grupo octadecilo (incluyendo isómeros); grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi (incluyendo isómeros), grupo butiloxi (incluyendo isómeros), grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), grupo octiloxi (incluyendo isómeros), grupo noniloxi (incluyendo isómeros), grupo deciloxi (incluyendo isómeros), grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros) o grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros); grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como grupo fenilo, grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), grupo bifenilo (incluyendo isómeros), grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), grupo terfenilo (incluyendo isómeros), grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros) o grupo tributilfenilo (incluyendo isómeros); grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como grupo fenoxi, grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros), grupo tripropilfenoxi (incluyendo isómeros) o grupo tributilfenoxi (incluyendo isómeros); grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como grupo fenilmetilo, grupo fenilmetilo (incluyendo isómeros), grupo fenilpropilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilbutilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), grupo fenilhexilo (incluyendo los isómeros), grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), grupo feniloctilo (incluyendo isómeros) o grupo fenilnonilo (incluyendo isómeros); y grupos aralquiloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como grupo fenilmetoxi, grupo feniletoxí (incluyendo isómeros), grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros) o grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros).

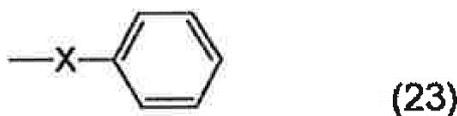
Entre los ejemplos de compuestos hidroxiaromáticos se pueden incluir fenoles monosustituidos, tales como etilfenol (incluyendo isómeros), propilfenol (incluyendo isómeros), butilfenol (incluyendo isómeros), pentilfenol (incluyendo isómeros), hexilfenol (incluyendo isómeros), heptilfenol (incluyendo isómeros), octilfenol (incluyendo isómeros), nonilfenol (incluyendo isómeros), decilfenol (incluyendo isómeros), dodecilfenol (incluyendo isómeros), fenilfenol (incluyendo isómeros), fenoxifenol (incluyendo isómeros) o cumilfenol (incluyendo isómeros); fenoles disustituidos, tales como dimetilfenol (incluyendo isómeros), dietilfenol (incluyendo isómeros), dipropilfenol (incluyendo isómeros), dibutilfenol (incluyendo isómeros), dipentilfenol (incluyendo isómeros), dihexilfenol (incluyendo isómeros), diheptilfenol (incluyendo isómeros), dioctilfenol (incluyendo isómeros), dinonilfenol (incluyendo isómeros),

didecilfenol (incluyendo isómeros), didodecilfenol (incluyendo isómeros), difenilfenol (incluyendo isómeros),
 difenoxifenol (incluyendo isómeros), dicumilfenol (incluyendo isómeros), metiletilfenol (incluyendo isómeros),
 metilpropilfenol (incluyendo isómeros), metilbutilfenol (incluyendo isómeros), metilpentilfenol (incluyendo isómeros),
 5 metilhexilfenol (incluyendo isómeros), metilheptilfenol (incluyendo isómeros), metiloctilfenol (incluyendo isómeros),
 metilnonilfenol (incluyendo isómeros), metildecilfenol (incluyendo isómeros), metildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 metilfenilfenol (incluyendo isómeros), metilfenoxifenol (incluyendo isómeros), metilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 etilpropilfenol (incluyendo isómeros), etilbutilfenol (incluyendo isómeros), etilpentilfenol (incluyendo isómeros),
 etilhexilfenol (incluyendo isómeros), etilheptilfenol (incluyendo isómeros), etiloctilfenol (incluyendo isómeros),
 10 etilnonilfenol (incluyendo isómeros), etildecilfenol (incluyendo isómeros), etildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 etilfenilfenol (incluyendo isómeros), etilfenoxifenol (incluyendo isómeros), etilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 propilbutilfenol (incluyendo isómeros), propilpentilfenol (incluyendo isómeros), propilhexilfenol (incluyendo isómeros),
 propilheptilfenol (incluyendo isómeros), propiloctilfenol (incluyendo isómeros), propilnonilfenol (incluyendo isómeros),
 propildecilfenol (incluyendo isómeros), propildodecilfenol (incluyendo isómeros), propilfenilfenol (incluyendo isómeros),
 15 propilfenoxifenol (incluyendo isómeros), propilcumilfenol (incluyendo isómeros), butilpentilfenol (incluyendo isómeros),
 butilhexilfenol (incluyendo isómeros), butilheptilfenol (incluyendo isómeros), butiloctilfenol (incluyendo isómeros),
 butilnonilfenol (incluyendo isómeros), butildecilfenol (incluyendo isómeros), butildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 butilfenilfenol (incluyendo isómeros), butilfenoxifenol (incluyendo isómeros), butilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 pentilhexilfenol (incluyendo isómeros), pentilheptilfenol (incluyendo isómeros), pentiloctilfenol (incluyendo isómeros),
 20 pentilnonilfenol (incluyendo isómeros), pentildecilfenol (incluyendo isómeros), pentildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 pentilfenilfenol (incluyendo isómeros), pentilfenoxifenol (incluyendo isómeros), hexilheptilfenol (incluyendo isómeros),
 hexiloctilfenol (incluyendo isómeros), hexilnonilfenol (incluyendo isómeros), hexildecilfenol (incluyendo isómeros),
 hexildodecilfenol (incluyendo isómeros), hexilfenilfenol (incluyendo isómeros), hexilfenoxifenol (incluyendo isómeros),
 25 hexilcumilfenol (incluyendo isómeros), heptiloctilfenol (incluyendo isómeros), heptilnonilfenol (incluyendo isómeros),
 heptildecilfenol (incluyendo isómeros), heptilfenilfenol (incluyendo isómeros), heptilfenoxifenol (incluyendo isómeros),
 heptilcumilfenol (incluyendo isómeros), octilnonilfenol (incluyendo isómeros), octildecilfenol (incluyendo isómeros),
 octildodecilfenol (incluyendo isómeros), octilfenilfenol (incluyendo isómeros), octilfenoxifenol (incluyendo isómeros),
 octilcumilfenol (incluyendo isómeros), nonildecilfenol (incluyendo isómeros), nonildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 30 nonilfenilfenol (incluyendo isómeros), nonilfenoxifenol (incluyendo isómeros), nonilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 dodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), dodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros) o dodecilcumilfenol (incluyendo isómeros);
 y fenoles trisustituídos, tales como trimetilfenol (incluyendo isómeros), trietilfenol (incluyendo isómeros),
 tripropilfenol (incluyendo isómeros), tributilfenol (incluyendo isómeros), tripentilfenol (incluyendo isómeros),
 35 trihexilfenol (incluyendo isómeros), triheptilfenol (incluyendo isómeros), trioctilfenol (incluyendo isómeros),
 trinonilfenol (incluyendo isómeros), tridecilfenol (incluyendo isómeros), tridodecilfenol (incluyendo isómeros),
 trifenilfenol (incluyendo isómeros), trifenoxifenol (incluyendo isómeros), tricumilfenol (incluyendo isómeros),
 dimetilpropilfenol (incluyendo isómeros), dimetilbutilfenol (incluyendo isómeros), dimetilpentilfenol (incluyendo isómeros),
 dimetilhexilfenol (incluyendo isómeros), dimetilheptilfenol (incluyendo isómeros), dimetiloctilfenol (incluyendo isómeros),
 40 dimetilnonilfenol (incluyendo isómeros), dimetildecilfenol (incluyendo isómeros), dimetildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 dimetilfenilfenol (incluyendo isómeros), dimetilfenoxifenol (incluyendo isómeros), dimetilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 dietilmetilfenol (incluyendo isómeros), dietilpropilfenol (incluyendo isómeros), dietilbutilfenol (incluyendo isómeros),
 dietilpentilfenol (incluyendo isómeros), dietilhexilfenol (incluyendo isómeros), dietilheptilfenol (incluyendo isómeros),
 45 dietiloctilfenol (incluyendo isómeros), dietilnonilfenol (incluyendo isómeros), dietildecilfenol (incluyendo isómeros),
 dietilfenilfenol (incluyendo isómeros), dietilfenoxifenol (incluyendo isómeros), dietilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 dipropilmetilfenol (incluyendo isómeros), dipropilpentilfenol (incluyendo isómeros), dipropilhexilfenol (incluyendo isómeros),
 dipropilheptilfenol (incluyendo isómeros), dipropiloctilfenol (incluyendo isómeros), dipropilnonilfenol (incluyendo isómeros),
 50 dipropildecilfenol (incluyendo isómeros), dipropildodecilfenol (incluyendo isómeros), dipropilfenilfenol (incluyendo isómeros),
 dipropilfenoxifenol (incluyendo isómeros), dibutilmetilfenol (incluyendo isómeros), dibutilpentilfenol (incluyendo isómeros),
 dibutilhexilfenol (incluyendo isómeros), dibutilheptilfenol (incluyendo isómeros), dibutiloctilfenol (incluyendo isómeros),
 dibutilnonilfenol (incluyendo isómeros), dibutildecilfenol (incluyendo isómeros), dibutildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 55 dibutilfenilfenol (incluyendo isómeros), dibutilfenoxifenol (incluyendo isómeros), dibutilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 dipentilmetilfenol (incluyendo isómeros), dipentilpentilfenol (incluyendo isómeros), dipentilhexilfenol (incluyendo isómeros),
 dipentilheptilfenol (incluyendo isómeros), dipentiloctilfenol (incluyendo isómeros), dipentilnonilfenol (incluyendo isómeros),
 dipentildecilfenol (incluyendo isómeros), dipentildodecilfenol (incluyendo isómeros), dipentilfenilfenol (incluyendo isómeros),
 60 dipentilfenoxifenol (incluyendo isómeros), dipentilcumilfenol (incluyendo isómeros), dihexilmetilfenol (incluyendo isómeros),
 dihexilpentilfenol (incluyendo isómeros), dihexilheptilfenol (incluyendo isómeros), dihexiloctilfenol (incluyendo isómeros),
 dihexilnonilfenol (incluyendo isómeros), dihexildecilfenol (incluyendo isómeros), dihexildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 dihexilfenilfenol (incluyendo isómeros), dihexilfenoxifenol (incluyendo isómeros), dihexilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 65 diheptilmetilfenol (incluyendo isómeros), diheptilpentilfenol (incluyendo isómeros), diheptilhexilfenol (incluyendo isómeros),
 diheptilbutilfenol (incluyendo isómeros), diheptilpentilfenol (incluyendo isómeros), diheptilhexilfenol (incluyendo isómeros)

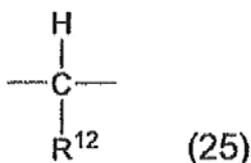
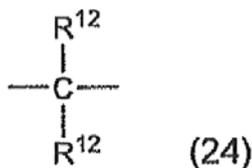
del compuesto hidroxiaromático. Aunque el mecanismo por el cual se inhibe la desnaturalización del éster de ácido carbámico no está claro, los inventores de la presente invención suponen que, por ejemplo, grupos éster del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático forman enlaces de hidrógeno, y se inhibe que los correspondientes grupos éster se acerquen entre sí por los enlaces de hidrógeno, de manera que se inhibe una reacción de descarboxilación de los grupos éster del éster de ácido carbámico correspondiente, tal como la que se muestra en la fórmula (2) anterior. Además, incluso de forma más inesperada, la temperatura a la que la composición de la presente realización, que comprende el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático, es un líquido es más baja que el punto de fusión del éster de ácido carbámico, y también que el punto de fusión del compuesto hidroxiaromático, y dado que la composición se puede mantener a una temperatura comparativamente baja durante la transferencia o el almacenamiento en forma líquida, se demuestra también el efecto por el que se inhibe la reacción de desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico, tal como se ha descrito anteriormente.

Entre estos compuestos hidroxiaromáticos, se utilizan, preferentemente, los compuestos hidroxiaromáticos representados por la fórmula (22) anterior, en la que R^4 es un grupo distinto de un átomo de hidrógeno, a la vez que son aún más preferentes los compuestos hidroxiaromáticos representados por la fórmula (22) anterior, en la que el número total de átomos de carbono que constituyen R^2 y R^6 es de 2 a 20. No hay limitaciones particulares en la combinación de R^4 y R^8 , siempre que el número total de átomos de carbono que constituyen R^2 y R^6 sea de 2 a 20.

Aún más preferentemente, cada uno de R^2 y R^4 en la fórmula (22) anterior representa independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (23), y se utilizan, preferentemente, compuestos hidroxiaromáticos en los que R^3 , R^5 y R^6 son átomos de hidrógeno, o compuestos hidroxiaromáticos en los que R^2 en la fórmula (22) anterior es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y cada uno de R^4 y R^6 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono:



(en la que X representa una única estructura ramificada seleccionada entre las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (24) y (25));



(en las que R^{12} representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono).

Entre los ejemplos de estos compuestos hidroxiaromáticos, se pueden incluir 2-etilfenol, 2-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetilfenol, 2,4-dietilfenol, 2,6-dietilfenol, 2,4-dipropilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dibutilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dipentilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dihexilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-diheptilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-6-etilfenol, 2-metil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4a-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-

4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2,4,6-trimetilfenol, 2,6-dimetil-4-etilfenol, 2,6-dimetil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-fenilfenol, 2,6-dimetil-4-cumilfenol, 2,4,6-trietilfenol, 2,6-dietil-4-metilfenol, 2,6-dietil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-cumilfenol, 2,4,6,-tripropilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-etilfenol, 2-metil-4,6-dietilfenol, 2-metil-4-propil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4,6-dipropilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-etil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-butilfenol, 2-metil-4,6-dibutilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-propil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-etil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-pentilfenol, 2-metil-4,6-dipentilfenol, 2-metil-4-propil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-etil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-hexilfenol, 2-metil-4,6-dihexilfenol, 2-metil-4-propil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-metil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dipropil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4,6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-etil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-pentil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-hexil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-heptil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-octil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-fenil-6-butilfenol (incluyendo isómeros) y 2-propil-4-cumil-6-butilfenol (incluyendo isómeros). Se puede utilizar un tipo de estos compuestos hidroxiaromáticos o se puede utilizar, en combinación, una pluralidad de tipos.

60 <Procedimiento de producción de isocianatos>

En la presente realización, los isocianatos se pueden producir utilizando la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático, tal como se ha descrito anteriormente. A continuación, se da a conocer una explicación de un procedimiento de producción de isocianatos en la presente realización.

65

En el procedimiento de producción de isocianatos de la presente realización, los isocianatos se pueden producir mediante la transferencia de la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático, tal como se ha descrito anteriormente, a un recipiente de reacción, en el que se lleva a cabo una reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico. Este procedimiento es un procedimiento para producir isocianatos que comprende las siguientes etapas (1), (3), (4) y (5) o un procedimiento que comprende las siguientes etapas (2), (3), (4) y (5):

etapa (1): hacer reaccionar un compuesto amina y un éster de ácido carbámico con el fin de obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico, un alcohol y un éster de ácido carbámico;

etapa (2): hacer reaccionar un compuesto amina, una urea y un alcohol con el fin de obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico, un alcohol y un compuesto de urea;

etapa (3): separar el alcohol y el éster de ácido carbámico o la urea contenida en la mezcla utilizando la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) y el compuesto hidroxiaromático con el fin de obtener una composición que contiene el éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático;

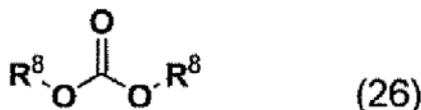
etapa (4): transferir la composición obtenida en la etapa (3) en un estado líquido a una etapa (5); y

etapa (5): producir el isocianato utilizando la composición transferida en la etapa (4).

<Etapa (1)>

A continuación, se da a conocer una explicación de un procedimiento para producir un éster de ácido carbámico mediante una reacción entre el éster de ácido carbámico y el compuesto amina en la etapa (1).

Se puede utilizar un éster de ácido carbámico representado por la siguiente fórmula (26) como el éster de ácido carbámico:



(en la que R⁸ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono).

Entre los ejemplos más preferentes de R⁸ en la fórmula (26) anterior se pueden incluir grupos hidrocarburo alifáticos lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, mientras que los ejemplos aún más preferentes pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono. Entre los ejemplos de estos R⁸ se pueden incluir grupos alquilo en forma de grupos de hidrocarburos alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre el grupo que comprende números enteros de 1 a 8, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo (incluyendo isómeros), grupo butilo (incluyendo isómeros), grupo pentilo (incluyendo isómeros), grupo hexilo (incluyendo isómeros), grupo heptilo (incluyendo isómeros) o grupo octilo (incluyendo isómeros). Entre los ejemplos de estos carbonatos de dialquilo, se pueden incluir carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo (incluyendo isómeros), carbonato de dibutilo (incluyendo isómeros), carbonato de dipentilo (incluyendo isómeros), carbonato de dihexilo (incluyendo isómeros), carbonato de diheptilo (incluyendo isómeros) y carbonato de dioctilo (incluyendo isómeros). En particular, se utilizan, preferentemente, carbonatos de dialquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo alquilo es un número seleccionado entre el grupo que comprende los números enteros de 4 a 6.

Aunque se puede utilizar el procedimiento conocido para producir el éster de ácido carbámico, el éster de ácido carbámico se produce, preferentemente, mediante reacción de un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace estaño-oxígeno-carbono con dióxido de carbono. Es decir, el éster de ácido carbámico se puede producir mediante las siguientes etapas:

etapa (A): (etapa de formación del éster de ácido carbámico) hacer reaccionar un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace estaño-oxígeno-carbono con dióxido de carbono con el fin de obtener una mezcla de reacción que contiene un éster de ácido carbámico; y

etapa (B): (etapa de separación del éster de ácido carbámico) separar el éster de ácido carbámico a partir de la mezcla de reacción, así como obtener un residuo de destilación.

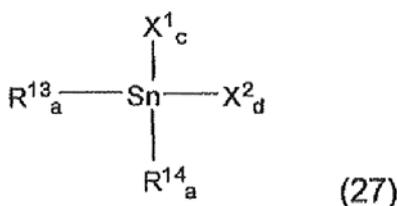
Además, las siguientes etapas (C) y (D) pueden llevarse a cabo además de estas etapas (A) y (B):

etapa (C): (etapa de regeneración del compuesto de estaño orgánico) hacer reaccionar el residuo de destilación obtenido en la etapa (B) con un alcohol con el fin de formar un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace estaño-oxígeno-carbono y agua, seguido de eliminar el agua de un sistema de reacción; y

5 etapa (D): (etapa de reciclaje) reutilizar el compuesto de estaño orgánico que tiene el enlace estaño-oxígeno-carbono obtenido en la etapa (C) como el compuesto de estaño orgánico que tiene el enlace estaño-oxígeno-carbono en la etapa (A).

10 Preferentemente, se utilizan compuestos de dialquilo de estaño para el compuesto de estaño orgánico utilizado en la etapa (A). La expresión "compuesto de dialquilo de estaño" se refiere a un compuesto de estaño orgánico en el que dos grupos alquilo están unidos a un único átomo de estaño.

15 Entre los ejemplos de estos compuestos de dialquilo de estaño se pueden incluir compuestos seleccionados entre, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado entre el grupo que comprende compuestos de dialquilo de estaño representados por la siguiente fórmula (27) y compuestos de tetraalquilo de diestannoxano representados por la siguiente fórmula (28):

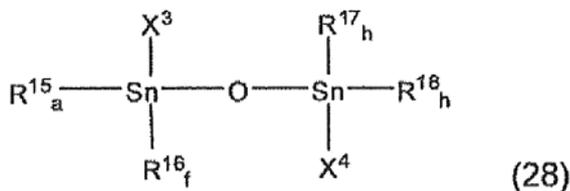


20 (en la que cada uno de R^{13} y R^{14} representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,

Cada uno de X^1 y X^2 representa independientemente, como mínimo, un tipo de sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alcoxi, un grupo aciloxi y un átomo de halógeno,

25 cada uno de a y b representa independientemente un número entero de 0 a 2, y $a + b = 2$, y

cada uno de c y d representa independientemente un número entero de 0 a 2, y $c + d = 2$);



30 (en la que cada uno de R^{15} , R^{16} , R^{17} y R^{18} representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,

35 X^3 y X^4 representan, como mínimo, un tipo de sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alcoxi, un grupo aciloxi y un átomo de halógeno, y

cada uno de e, f, g y h representa independientemente un número entero de 0 a 2, $e + f = 2$ y $g + h = 2$).

40 Entre los ejemplos de R^{13} y R^{14} en el catalizador de dialquilo de estaño representado por la fórmula (27) anterior, así como ejemplos de R^{15} , R^{16} , R^{17} y R^{18} en el compuesto tetraalquil diestannoxano representado por la fórmula (28) anterior se pueden incluir grupos alquilo en forma de grupos de hidrocarburos alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre el grupo que comprende números enteros de 1 a 12, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo (incluyendo isómeros), grupo butilo (incluyendo isómeros), grupo pentilo (incluyendo isómeros), grupo hexilo (incluyendo isómeros), grupo heptilo (incluyendo isómeros), grupo octilo (incluyendo isómeros), grupo nonilo (incluyendo isómeros), grupo decilo (incluyendo isómeros) o grupo dodecilo (incluyendo isómeros). Entre los ejemplos más preferentes, se pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre el grupo que comprende números enteros de 1 a 8, y aunque se pueden utilizar compuestos de dialquilo de estaño en los que el grupo alquilo es un grupo alquilo en el que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo se encuentra fuera del intervalo indicado anteriormente, hay casos en los que la fluidez puede ser deficiente o la productividad puede verse afectada. Además, es más preferente un grupo n-butilo o un grupo n-octilo en consideración a la facilidad de adquisición durante la producción industrial.

X^1 y X^2 del compuesto de dialquilo de estaño representado por la fórmula (27) anterior y X^3 y X^4 del compuesto de tetraalquil diestannoxano representado por la fórmula (28) anterior representan, como mínimo, un tipo de sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alcoxi, un grupo aciloxi y un átomo de halógeno, y en el caso en el que el grupo es un grupo alcoxi y/o un grupo aciloxi, el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es, preferentemente, un número seleccionado entre el grupo que comprende números enteros de 0 a 12. Entre los ejemplos de estos grupos se pueden incluir grupos alcoxi compuestos de un grupo alquilo lineal o ramificado saturado y un átomo de oxígeno, tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi (incluyendo isómeros), grupo butoxi (incluyendo isómeros), grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), grupo octiloxi (incluyendo isómeros), grupo noniloxi (incluyendo isómeros) o grupo deciloxi (incluyendo isómeros); grupos aciloxi compuestos de un grupo alquilo lineal o ramificado saturado, un grupo carbonilo y un átomo de oxígeno, tales como grupo acetoxi, grupo propioniloxi, grupo butiriloxi, grupo valeriloxi o grupo lauroiloxi; y átomos de halógeno, tales como grupo cloro o grupo bromo. Entre los ejemplos más preferentes, se pueden incluir grupos alcoxi que tienen de 4 a 6 átomos de carbono en consideración a la fluidez y solubilidad, así como a la utilización del éster de ácido carbónico como catalizador de producción.

Entre los ejemplos de compuestos de dialquil estaño representado por la fórmula (27) se pueden incluir dialcóxidos de dialquil estaño, tales como dimetil-dimetoxi estaño, dimetil-dietoxi estaño, dimetil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dibutoxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dinoniloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dideciloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dimetoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dietoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dinoniloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dideciloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dimetoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dietoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dibutiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dinoniloxi estaño (incluyendo isómeros) o dioctil-dideciloxi estaño (incluyendo isómeros); dialquil-diaciloxi estaños, tales como dimetil-diacetoxi estaño, dimetil-dipropioniloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dibutiriloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-valeriloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil dilauroiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-diacetoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dipropioniloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dibutiriloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-divaleriloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dilauroiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-diacetoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipropioniloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dibutiriloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-valeriloxi estaño (incluyendo isómeros) o dioctil-dilauroiloxi estaño (incluyendo isómeros); y dihaluros de dialquil estaño, tales como dimetil-dicloro estaño, dimetil-dibromo estaño, dibutil-dicloro estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dibromo estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dicloro estaño (incluyendo isómeros) o dioctil-dibromo estaño (incluyendo isómeros).

Entre éstos, son preferentes los dialcóxidos de dialquil estaño, tales como dimetil-dimetoxi estaño, dimetil-dietoxi estaño, dimetil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dibutoxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dinoniloxi estaño (incluyendo isómeros), dimetil-dideciloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dimetoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dietoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dibutiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dinoniloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dideciloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dimetoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dietoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dibutiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dinoniloxi estaño (incluyendo isómeros) o dioctil-dideciloxi estaño (incluyendo isómeros), son más preferentes dialquil dialcoxi estaños, tales como dibutil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dibutiriloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipropoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dibutoxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros) o dioctil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), y son aún más preferentes dibutil-dibutiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros), dibutil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dibutiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dipentiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-dihexiloxi estaño (incluyendo isómeros), dioctil-diheptiloxi estaño (incluyendo isómeros) o dioctil-dioctiloxi estaño (incluyendo isómeros).

Aunque el compuesto de dialquilo de estaño representado por la fórmula (27) tiene una estructura monomérica, éste puede tener una estructura polimérica o asociada.

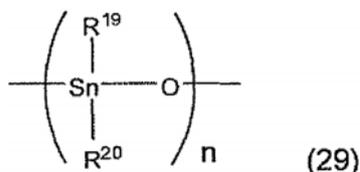
los dialcóxidos de tetraalquil diestannoxanos están presentes formando una estructura de escalera, en la que dos o tres moléculas están asociadas, incluso en los casos en los que hay cambios en este estado asociado, la representación de un compuesto en forma de una estructura monomérica es común para un experto en la materia.

- 5 Además, el compuesto de dialcóxido de dialquil estaño indicado anteriormente se puede utilizar solo, o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla.

10 Preferentemente, se puede utilizar un procedimiento de producción dado a conocer anteriormente (tal como el dado a conocer en el documento WO 2005/111049), como el procedimiento para producir el compuesto de dialquilo de estaño. Este procedimiento es un procedimiento para producir un compuesto de dialquilo de estaño a partir de un óxido de dialquil estaño y un alcohol.

15 Entre los ejemplos de alcoholes utilizados en la presente realización se pueden incluir alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol (incluyendo isómeros), butanol (incluyendo isómeros), pentanol (incluyendo isómeros), hexanol (incluyendo isómeros), heptanol (incluyendo isómeros), octanol (incluyendo isómeros), nonanol (incluyendo isómeros) o decanol (incluyendo isómeros), y se utiliza, preferentemente, un alcohol en el que el número de átomos de carbono que constituyen el alcohol es un número seleccionado entre el grupo que comprende números enteros de 1 a 12.

- 20 Óxidos de dialquil estaño representados por la siguiente fórmula (29) se utilizan como el óxido de dialquil estaño utilizado en el procedimiento de síntesis de alcóxido de alquil estaño:



- 25 (en la que cada uno de R^{19} y R^{20} representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono).

30 Entre los ejemplos de R^{19} y R^{20} , se pueden incluir grupos alquilo en forma de grupos de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo (incluyendo isómeros), grupo butilo (incluyendo isómeros), grupo pentilo (incluyendo isómeros), grupo hexilo (incluyendo isómeros), grupo heptilo (incluyendo isómeros), grupo octilo (incluyendo isómeros), grupo nonilo (incluyendo isómeros), grupo decilo (incluyendo isómeros), grupo undecilo (incluyendo isómeros) o grupo dodecilo (incluyendo isómeros). Los ejemplos más preferentes pueden incluir grupos alquilo saturados lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono. Entre los ejemplos aún más preferentes, se pueden incluir un grupo n-butilo y un grupo n-octilo.

35 Un dialcóxido de tetraalquil diestannoxano y/o un dialcóxido de dialquil estaño se obtienen mediante una reacción de deshidratación del alcohol y el óxido de dialquil estaño, a la vez que se elimina del sistema el agua formada. La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción está, por ejemplo, dentro del intervalo de 80 a 180°C, y con el fin de separar por destilación el agua formada desde el sistema, aunque varía en función de la presión de la reacción, es preferente una temperatura de 100 a 180°C. Aunque una temperatura elevada es preferente para que la temperatura de reacción acelere la velocidad de reacción, dado que también se producen reacciones no deseadas, tales como la descomposición a temperaturas elevadas, lo que disminuye el rendimiento, la temperatura de reacción está, más preferentemente, dentro del intervalo de 100 a 160°C. La presión de reacción es una presión que permite que el agua formada se elimine del sistema, y la reacción se lleva a cabo a una presión de 20 a 1×10^6 Pa, aunque varía en función de la temperatura de reacción. No hay limitaciones particulares sobre el tiempo de reacción de la reacción de deshidratación y, generalmente, es de 0,001 a 50 horas, preferentemente, de 0,01 a 10 horas y, más preferentemente, de 0,1 a 2 horas. La reacción se puede terminar una vez que se ha obtenido la composición alcóxido de alquil estaño deseada. La progresión de la reacción también se determina midiendo la cantidad de agua extraída fuera del sistema, y también puede ser determinada mediante un procedimiento que utiliza RMN de ^{119}Sn tomando muestras del líquido de reacción. Con el fin de producir la mezcla de la presente realización en la etapa 1, la reacción se termina después de confirmar la obtención de una composición en la que la relación molar de dialcóxido de tetraalquil diestannoxano y dialcóxido de dialquil estaño contenidos en la composición de alcóxido de alquil estaño obtenida en la reacción anterior, cuando se expresa como la relación molar combinada de ambos, está dentro del intervalo de 0:100 a 80:20 y, más preferentemente, dentro del intervalo de 10:90 a 70:30. El alcohol utilizado se puede utilizar mientras siga presente en el sistema de reacción, y el alcohol se puede utilizar también por destilación del alcohol, dependiendo del caso. Dado que existe la ventaja de poder reducir el tamaño de los recipientes de reacción de las otras etapas, es preferente eliminar la mayor cantidad de alcohol que sea posible. Como el procedimiento de eliminación, es preferente la eliminación mediante destilación conocida, y se puede utilizar un equipo de destilación conocido como destilador utilizado para la destilación. Para el aparato de destilación se utiliza, preferentemente, un aparato de destilación en película fina, dado que el alcohol se puede eliminar en un período de tiempo corto. No hay limitaciones particulares sobre el tipo de recipiente de reacción de la reacción de

deshidratación, y se pueden utilizar el recipiente de reacción de tipo tanque conocido o de tipo columna conocidos. Una mezcla de reacción de punto de ebullición bajo que contiene agua se extrae en forma de gas del recipiente de reacción por destilación, a la vez que se extrae una mezcla de reacción de punto de ebullición elevado que contiene alcóxido de alquil estaño o una mezcla de alcóxido de alquil estaño producida en forma de líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción. Se utilizan diversos procedimientos conocidos para este recipiente de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna de relleno, un aparato de destilación en película fina, un reactor provisto con un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de gotas descendentes, un reactor de flujo por goteo o una columna de borboteo, y los tipos que utilizan de combinaciones de los mismos. Los procedimientos que utilizan un reactor de columna son preferentes desde el punto de vista de desplazar de forma eficaz el equilibrio hacia el lado de los productos, a la vez que es preferente una estructura que tiene un área de contacto gas líquido grande, por ser capaz de transferir rápidamente el agua formada a la fase gaseosa. Aunque se pueden añadir también procedimientos continuos que utilizan un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas o una columna de relleno rellena con un relleno, dado que el óxido de dialquil estaño utilizado en esta etapa es, generalmente, un sólido, es preferente utilizar un procedimiento en el que la reacción se lleva a cabo, en primer lugar, en un recipiente de reacción de tipo tanque seguido del aumento del contenido de dialcóxido de dialquil estaño en un recipiente de reacción de tipo columna. Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para los materiales del recipiente de reacción y las líneas siempre que no tengan un efecto perjudicial, materiales, tales como SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y se pueden utilizar preferentemente. Según sea necesario, pueden añadirse aparatos de proceso conocidos, tales como un caudalímetro, un termómetro, u otros instrumentos de medición o un calderín, una bomba o un condensador y similares, se pueden utilizar para el calentamiento procedimientos conocidos, tales como vapor o un calentador, y se pueden utilizar para la refrigeración procedimientos conocidos, tales como refrigeración por aire, agua de refrigeración o solución saturada de cloruro sódico.

La etapa (A) es una etapa para la producción de ésteres de ácido carbónico mediante reacción de compuestos de dialquil estaño producidos, según el procedimiento descrito anteriormente, con dióxido de carbono gaseoso. Se utiliza, preferentemente, en esta etapa un procedimiento de producción de ésteres de ácido carbónico descrito anteriormente (tal como el dado a conocer en los documentos WO 03/055.840 o WO 04/014.840).

El compuesto de alquil estaño suministrado a esta etapa se puede suministrar a partir de una etapa de síntesis de alcóxido de alquil estaño en el inicio de la producción, o a partir de una etapa de producción del compuesto de dialquil estaño de la etapa (C) que se describirá más adelante, durante la producción continua.

En esta etapa, el alcóxido de dialquil estaño mencionado anteriormente y el dióxido de carbono gaseoso se absorben y se someten a una reacción química para obtener una mezcla que contiene una forma enlazada al dióxido de carbono del alcóxido de dialquilo de estaño.

Durante esta reacción química, el alcóxido de dialquilestaño se hace reaccionar en forma líquida. El alcóxido de dialquil estaño se pone, preferentemente, en forma líquida mediante calentamiento. Además, también se puede poner en forma líquida mediante un disolvente y similares. Aunque varía según la temperatura de reacción, la presión de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de una presión normal a 1 MPa, más preferentemente, dentro del intervalo de la presión normal a 0,6 MPa. Aunque varía según la presión de reacción, la temperatura de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de -40 a 80°C, y en consideración a la fluidez durante la transferencia, más preferentemente, de 0 a 80°C, e incluso más preferentemente, dentro del intervalo de una temperatura normal (por ejemplo, 20°C) a 80°C. El tiempo de reacción puede estar dentro del intervalo de varios segundos a 100 horas, y en consideración a la productividad y similares es, preferentemente, de varios minutos a 10 horas. Un recipiente de reacción de tipo tanque o un recipiente de reacción de tipo columna conocidos se pueden utilizar como el recipiente de reacción. Además, se puede utilizar en combinación una pluralidad de recipientes de reacción. Dado que la reacción es una reacción entre dióxido de carbono gaseoso (gas) y una composición de alcóxido de alquil estaño (líquido), con el fin de llevar a cabo la reacción de manera eficiente, es preferente aumentar el área de superficie de contacto entre el gas y el líquido aumentando la interfase gas-líquido. Se pueden utilizar descubrimientos conocidos para el procedimiento para hacer reaccionar, al tiempo que se aumenta la interfase de gas-líquido de esta manera, y entre los ejemplos de procedimientos preferentes de los mismos se pueden incluir el aumento de la velocidad de agitación o la generación de burbujas en el líquido en el caso de un recipiente de reacción de tipo tanque, y utilizando una columna de relleno o utilizando una columna de platillos en el caso de un recipiente de reacción de tipo columna. Entre los ejemplos de estos recipientes de reacción de tipo columna se pueden incluir tipos de columna con platillos que utilizan una bandeja como bandeja de borboteo, una bandeja de placa porosa, una bandeja de válvula o una bandeja de contracorriente, y los tipos de columna de relleno empacados con varios tipos de materiales de relleno, tales como anillos de raschig, anillos lessing, anillos de polo, de tipo silla Berl, una silla Interlock, rellenos Dixon, rellenos McMahon, Helipack, relleno Sulzer o Mellapak. Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para los materiales del recipiente de reacción y las líneas, siempre que no tengan un efecto perjudicial, materiales, tales como SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y se pueden utilizar preferentemente. Según sea necesario, pueden añadirse aparatos de proceso conocidos, tales como un

caudalímetro, un termómetro u otros instrumentos de medición o un calderín, una bomba o un condensador y similares, se pueden utilizar para el calentamiento procedimientos conocidos, tales como vapor o un calentador, y se pueden utilizar para la refrigeración procedimientos conocidos, tales como refrigeración por aire, agua de refrigeración o solución saturada de cloruro sódico. Dado que la reacción es generalmente una reacción exotérmica, se puede enfriar el recipiente de reacción o éste puede ser enfriado mediante la disipación de calor desde el mismo. Como alternativa, se puede calentar también el recipiente de reacción si el propósito es la combinación con una reacción de esterificación de ácido carbónico. Un procedimiento conocido, tal como un procedimiento que utiliza una camisa de calor o un procedimiento que utiliza un serpentín interno, se puede utilizar para calentar y enfriar el recipiente de reacción. La composición del dióxido de carbono gaseoso y el alcóxido de alquil estaño suministrado al recipiente de reacción se puede suministrar por separado al recipiente de reacción o se puede mezclar antes de suministrar al recipiente de reacción. Estos componentes también se pueden suministrar a partir de una pluralidad de ubicaciones en el recipiente de reacción. La finalización de la reacción se puede determinar mediante, por ejemplo, análisis de RMN de ^{119}Sn .

A continuación, se obtiene el líquido de reacción que contiene éster de ácido carbónico a partir del alcóxido de dialquil estaño asociado al dióxido de carbono de obtenido de la manera anterior, según el procedimiento descrito a continuación.

Aunque la temperatura de reacción está dentro del intervalo de 110 a 200°C, y una temperatura elevada es preferente como la temperatura de reacción con el fin de acelerar la velocidad de reacción, dado que reacciones no deseadas, tales como la descomposición, se producen también a temperaturas elevadas lo que disminuye el rendimiento, la temperatura de reacción está, más preferentemente, dentro del intervalo de 120 a 180°C, el tiempo de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de 0,1 a 10 horas y la presión de reacción es de 1,5 a 20 MPa y, preferentemente, de 2,0 a 10 MPa. La reacción se termina después de que se haya formado el éster de ácido carbónico deseado en el recipiente de reacción. La progresión de la reacción se puede confirmar mediante, por ejemplo, toma de muestras del líquido de reacción en el recipiente de reacción, y el análisis del éster de ácido carbónico formado por un procedimiento, tal como RMN de ^1H o cromatografía de gases. Por ejemplo, la reacción puede terminarse después de que el éster de ácido carbónico se haya formado en una relación molar del 10% o más del alcóxido de dialquil estaño y/o alcóxido de dialquil estaño asociado con dióxido de carbono contenido en el alcóxido de dialquil estaño y/o alcóxido de dialquil estaño asociado con dióxido de carbono, y en el caso de desear aumentar el rendimiento del éster de ácido carbónico, la reacción puede terminarse después de permitir que continúe hasta que el valor alcance el 90% o más. Se puede utilizar un recipiente de reacción conocido como el recipiente de reacción, y se pueden utilizar, preferentemente, un recipiente de reacción de tipo columna o un recipiente de reacción de tipo tanque. Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para los materiales del recipiente de reacción y las líneas, siempre que no tengan un efecto perjudicial, materiales, tales como SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y se pueden utilizar preferentemente. Según sea necesario, pueden añadirse aparatos de proceso conocidos, tales como un caudalímetro, un termómetro u otros instrumentos de medición o un calderín, una bomba o un condensador y similares, se pueden utilizar para el calentamiento procedimientos conocidos, tales como vapor o un calentador, y se pueden utilizar para la refrigeración procedimientos conocidos, tales como refrigeración por aire, agua de refrigeración o solución saturada de cloruro sódico.

La etapa (B) en la presente realización es una etapa para la obtención de un residuo de destilación a partir del líquido de reacción que contiene éster de ácido carbónico obtenido en la etapa (A) anterior, separando el éster de ácido carbónico. Preferentemente, se pueden utilizar un procedimiento o aparato conocido para el procedimiento de separación, y un procedimiento preferente es la destilación.

El éster de ácido carbónico y residuo de destilación se obtienen mediante destilación por lotes, semidiscontinua o continua del líquido de reacción transferido desde la etapa (A) anterior. Un ejemplo preferente del procedimiento de destilación puede incluir suministrar el líquido de reacción a un destilador, separar el éster de ácido carbónico en forma de un componente de la fase gaseosa desde una parte superior del destilador fuera del sistema, y extraer el residuo de destilación en forma de un componente líquido desde la parte inferior del destilador. Aunque varía según el punto de ebullición y la presión del éster de ácido carbónico, la temperatura en esta etapa está dentro del intervalo de desde una temperatura normal (por ejemplo, 20°C) a 200°C, y dado que hay casos en los que se puede producir la desnaturalización de compuestos de estaño en el residuo de destilación o la cantidad de éster de ácido carbónico puede disminuir debido a una reacción inversa a temperaturas elevadas, la temperatura de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo desde temperatura normal (por ejemplo, 20°C) a 150°C. Aunque varía según el tipo de éster de ácido carbónico y la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, la reacción se lleva a cabo generalmente de presión normal a condiciones de presión reducida, y en consideración a la productividad, la presión está, más preferentemente, dentro del intervalo de 100 Pa a 80 kPa y, de la manera más preferente, dentro del intervalo de 100 Pa a 50 kPa. La reacción se puede llevar a cabo con un tiempo de reacción dentro del intervalo de 0,01 a 10 horas, y dado que hay casos en los que los compuestos de estaño contenidos en el líquido de reacción se desnaturalizan y casos en los que la cantidad de éster de ácido carbónico disminuye debido a una reacción inversa cuando la reacción se lleva a cabo durante un largo periodo de tiempo a temperaturas elevadas, preferentemente, el tiempo de reacción está dentro del intervalo de 0,01 a 0,5 horas y, de la manera más preferente, dentro del intervalo de 0,01 a 0,3 horas. Se puede utilizar como el destilador un destilador conocido, se puede utilizar, preferentemente, un destilador de tipo columna o un destilador de tipo tanque, o se puede utilizar en combinación una pluralidad de

tipos. Entre los ejemplos más preferentes de los destiladores, se pueden incluir un aparato de destilación en película fina y un destilador de película fina, y es más preferente un aparato de destilación en película fina provisto de una columna de destilación o un destilador de película fina. Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para los materiales del recipiente de reacción y las líneas, siempre que no tengan un efecto perjudicial, materiales, tales como SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y se pueden utilizar preferentemente. Según sea necesario, pueden añadirse aparatos de proceso conocidos, tales como un caudalímetro, un termómetro u otros instrumentos de medición o un calderín, una bomba o un condensador y similares, se pueden utilizar para el calentamiento procedimientos conocidos, tales como vapor o un calentador, y se pueden utilizar para la refrigeración procedimientos conocidos, tales como refrigeración por aire, agua de refrigeración o solución saturada de cloruro sódico.

Aunque lo anterior ha indicado un ejemplo de producción del éster de ácido carbónico con el compuesto de dialquilo de estaño, pueden llevarse a cabo las siguientes etapas (C) y (D) además de las etapas (A) y (B) mencionadas anteriormente.

La etapa (C) es una etapa para la regeneración de un compuesto de dialquilo de estaño, haciendo reaccionar el residuo de destilación obtenido en la etapa (B) con un alcohol.

Entre los ejemplos de alcoholes utilizados en esta etapa se pueden incluir alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol (incluyendo isómeros), butanol (incluyendo isómeros), pentanol (incluyendo isómeros), hexanol (incluyendo isómeros), heptanol (incluyendo isómeros), octanol (incluyendo isómeros), nonanol (incluyendo isómeros) o decanol (incluyendo isómeros), y aunque se utiliza, preferentemente, un alcohol, en el que el número de átomos de carbono que constituyen el alcohol es un número seleccionado entre el grupo que comprende números enteros de 1 a 12, se utiliza, más preferentemente, un alcohol que sea el mismo alcohol que el alcohol utilizado en la etapa de síntesis de alcóxido de alquil estaño anterior.

Las condiciones de la reacción de deshidratación son, preferentemente, las mismas que las condiciones de la etapa de síntesis de alcóxido de alquil estaño mencionada anteriormente. La reacción se puede terminar una vez que se ha obtenido la composición deseada de alcóxido de alquil estaño. La progresión de la reacción se determina también midiendo la cantidad de agua extraída fuera del sistema, y también se puede determinar mediante un procedimiento que utiliza RMN de ^{119}Sn muestreando el líquido de reacción. Con el fin de producir la mezcla de la presente realización en la etapa 1, la reacción se termina después de confirmar la obtención de una composición en la que la relación molar de dialcóxido de tetraalquil diestannoxano y dialcóxido de dialquil estaño contenidos en la composición alcóxido de alquil estaño obtenida en la reacción anterior, cuando se expresa como la relación molar combinada de ambos, está dentro del intervalo de 0:100 a 80:20 y, más preferentemente, dentro del intervalo de 10:90 a 70:30. El alcohol utilizado se puede utilizar mientras siga presente en el sistema de reacción, y el alcohol también se puede utilizar por destilación del alcohol, dependiendo del caso. Dado que hay la ventaja de poder reducir el tamaño de los recipientes de reacción de las otras etapas, es preferente eliminar la mayor cantidad de alcohol que sea posible. La eliminación por destilación conocida es preferente para el procedimiento de eliminación, y se puede utilizar un equipo de destilación conocido como el destilador utilizado para la destilación. Se utiliza, preferentemente, un aparato de destilación en película fina como el aparato de destilación, dado que el alcohol se puede eliminar en un período de tiempo corto. A diferencia de la etapa de síntesis de alcóxido de alquil estaño, dado que el óxido de dialquil estaño, que está normalmente en un estado sólido no se utiliza en esta etapa, hay pocas restricciones en el recipiente de reacción. Es decir, no hay limitaciones particulares sobre el tipo de recipiente de reacción de la reacción de deshidratación, y se puede utilizar un recipiente de reacción conocido de tipo tanque o uno de tipo columna. Una mezcla de reacción de punto de ebullición bajo que contiene agua se extrae en forma gaseosa desde el recipiente de reacción por destilación, a la vez que una mezcla de reacción de punto de ebullición elevado que contiene un alcóxido de alquil estaño o una mezcla de alcóxido de alquil estaño producidos se extrae en forma de un líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción. Se utilizan diversos procedimientos conocidos para este tipo de recipiente de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un reactor provisto de un soporte en el interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de gotas descendentes, un reactor de flujo de goteo o una columna de borboteo y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los procedimientos que utilizan un reactor de columna son preferentes desde el punto de vista de desplazar eficazmente el equilibrio hacia el lado de los productos, a la vez que una estructura que tiene un área de contacto gas-líquido grande es preferente para poder transferir rápidamente el agua formada a la fase gaseosa. Los procedimientos continuos que utilizan un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas o una columna de relleno rellena de un relleno son particularmente preferentes. Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para los materiales del recipiente de reacción y las líneas, siempre que no tengan un efecto perjudicial, materiales, tales como SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y se pueden utilizar, preferentemente. Según sea necesario, pueden añadirse aparatos de proceso conocidos, tales como un caudalímetro, un termómetro u otros instrumentos de medición o un calderín, una bomba o un condensador y similares, se pueden utilizar para el calentamiento procedimientos conocidos, tales como vapor o un calentador, y se

pueden utilizar para la refrigeración procedimientos conocidos, tales como refrigeración por aire, agua de refrigeración o solución saturada de cloruro sódico.

5 Un compuesto de dialquilo de estaño producido en la etapa (C) anterior se reutiliza como el compuesto de dialquilo de estaño utilizado en la etapa (A) como resultado de llevar a cabo la siguiente etapa (D).

Por otro lado, se utilizan, preferentemente, los compuestos de amina representados por la siguiente fórmula (30) como los compuestos de amina utilizados en la etapa (1).



15 (en la que R^7 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y que tiene una valencia igual a n, y n representa un número entero de 2 a 10).

En la fórmula (30) anterior, se utiliza, más preferentemente, una poliamina en la que n es 2 o más y, se utiliza más preferentemente, un compuesto de diamina en el que n es 2.

20 En la fórmula (30) anterior, R^7 representa, preferentemente, un grupo que se ha explicado anteriormente.

Entre los ejemplos de estos compuestos de poliamina, se pueden incluir diaminas alifáticas, tales como hexametildiamina, 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexandiamina (incluyendo isómeros) o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluyendo isómeros); y diaminas aromáticas, tales como fenilendiamina (incluyendo isómeros), toluendiamina (incluyendo isómeros) o 4,4'-metilendianilina. Entre estos, se utilizan, preferentemente, diaminas alifáticas, tales como hexametildiamina, 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexandiamina (incluyendo isómeros) o 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluyendo isómeros), se utilizan más preferentemente, hexametildiamina, 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

30 Las condiciones de reacción en las que se lleva a cabo la reacción de la etapa (1) varían en función de los compuestos que reaccionan, y aunque el carbonato de dialquilo está, preferentemente, en exceso con respecto a los grupos amino del compuesto amina, para acelerar la velocidad de reacción y completar la reacción rápidamente a una relación estequiométrica de carbonato de dialquilo a grupos amino del compuesto amina dentro de un intervalo de 2 a 1.000 veces, el intervalo es, preferentemente, de 2 a 100 veces y, más preferentemente, de 2,5 a 30 veces en consideración al tamaño del recipiente de reacción. La temperatura de reacción está, generalmente, dentro del intervalo de una temperatura normal (20°C) a 300°C y, aunque temperaturas más elevadas son preferentes con el fin de acelerar la velocidad de reacción, dado que reacciones no deseadas pueden por el contrario ocurrir a temperaturas elevadas, la temperatura de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de 50 a 150°C. Un aparato de refrigeración o aparato de calentamiento conocidos pueden instalarse en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque varía según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser una presión reducida, una presión normal o una presión aumentada y, generalmente, la reacción se lleva a cabo a una presión dentro del intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares sobre el tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo) y, generalmente, es de 0,001 a 50 horas, preferentemente, de 0,01 a 10 horas y, más preferentemente, de 0,1 a 5 horas. Además, la reacción también se puede terminar mediante la confirmación de que una cantidad deseada de carbamato de alquilo se ha formado mediante, por ejemplo, cromatografía líquida después de muestrear el líquido de reacción. En la presente realización, se puede utilizar un catalizador según sea necesario, y entre los ejemplos de catalizadores que se pueden utilizar, se pueden incluir compuestos organometálicos y compuestos metálicos inorgánicos de estaño, plomo, cobre o titanio, y catalizadores básicos, tales como alquilatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos en forma de metilatos, etilatos y butiratos (incluyendo isómeros) de litio, sodio, potasio, calcio o bario.

55 Aunque no se requiere necesariamente la utilización de un disolvente de reacción en la presente realización, se utiliza, preferentemente, un disolvente inerte adecuado como disolvente de reacción con el fin de facilitar el procedimiento de reacción, ejemplos de los cuales pueden incluir alcanos, tales como hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros) o decano (incluyendo isómeros); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, xileno (incluyendo isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (incluyendo isómeros), dibutilbenceno (incluyendo isómeros) o naftaleno; compuestos aromáticos sustituidos con un grupo halógeno o nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno o nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburos policíclicos, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno o dibenciltolueno (incluyendo isómeros); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclohexano, ciclooctano o etilciclohexano; cetonas, tales como metiletilcetona o acetofenona; ésteres, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo o ftalato de bencilbutilo; éteres y tioéteres, tales como éter de difenilo o sulfuro de difenilo; y sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido o

difenilsulfóxido. Estos disolventes se pueden utilizar solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla. Además, el carbonato de dialquilo utilizado en exceso con respecto a los grupos amino del compuesto amina también se utiliza, preferentemente, como disolvente en la reacción.

5 Se puede utilizar como el recipiente de reacción un recipiente de reacción de tipo tanque, un recipiente de reacción de tipo columna o una columna de destilación conocidos, y aunque se pueden utilizar materiales conocidos para el recipiente de reacción y líneas, siempre que no tengan un efecto perjudicial en los productos de partida o reactivos, se pueden utilizar, preferentemente, SUS304, SUS316 o SUS316L y similares, dado que son de bajo coste.

10 Según la etapa (1), se obtiene la mezcla de reacción que contiene éster de ácido carbámico, un exceso de éster de ácido carbónico y el alcohol formado como un subproducto de la reacción. El alcohol en la mezcla es un alcohol que tiene un grupo alquilo derivado de éster de ácido carbónico utilizado en la etapa (1).

<Etapa (2)>

15 A continuación, se da a conocer una explicación sobre un procedimiento para producir un éster de ácido carbámico por una reacción entre urea, un alcohol y un compuesto amina de la etapa (2).

20 Se pueden utilizar, como el alcohol, los alcoholes representados por la siguiente fórmula (31).



(en la que R^9 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono).

25 Entre los ejemplos de R^9 en la fórmula (31) anterior se pueden incluir un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros) y un grupo decilo (incluyendo isómeros).

30 Se puede utilizar, como el compuesto amina, un compuesto amina descrito anteriormente.

Aunque las condiciones de reacción varían, según los compuestos que reaccionan, la relación estequiométrica de la cantidad de alcohol a los grupos amino del compuesto amina utilizada está dentro del intervalo de 1 a 500 veces. Aunque es preferente utilizar una cantidad en exceso de alcohol, dado que se forman fácilmente compuestos de urea sustituidos de manera compleja, si la cantidad de alcohol utilizado es inferior a 1 vez los grupos amino del compuesto amina, en consideración al tamaño del recipiente de reacción, la cantidad de alcohol utilizado está, preferentemente, dentro del intervalo de 1 a 100 veces y, más preferentemente, dentro del intervalo de 5 a 50 veces. La relación estequiométrica de la cantidad de urea respecto a los grupos amino del compuesto de poliamina se encuentra dentro del intervalo de 0,5 a 3 veces. Aunque es preferente utilizar una cantidad en exceso de urea, dado que se forman fácilmente compuestos de urea sustituidos de manera compleja si la cantidad de alcohol utilizado es menor que 0,5 veces los grupos amino del compuesto amina, dado que se forman fácilmente compuestos de urea sustituidos de manera compleja o queda urea sin reaccionar incluso en los casos de la utilización de una cantidad en exceso de urea, la cantidad de urea utilizada está, preferentemente, dentro del intervalo de 0,8 a 2 veces. La temperatura de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de 150 a 280°C. Dado que el alcohol y el compuesto amina, la urea y amoníaco subproducto se enlazan fuertemente a temperaturas inferiores a 150°C, la reacción se ralentiza o casi no se produce en absoluto, o aumentan compuestos de urea sustituidos de manera compleja, lo que no es deseable. Por otra parte, a temperaturas mayores que 280°C, la urea se descompone, el alcohol se deshidrogena y desnaturaliza, o se produce fácilmente la descomposición y la desnaturalización y demás del producto en forma de éster de ácido policarbámico, lo que no es deseable. En este sentido, la temperatura de reacción está, más preferentemente, dentro del intervalo de 180 a 260°C y, aún más preferentemente, dentro del intervalo de 200 a 250°C.

Dado que la reacción es una reacción en equilibrio y la reacción está desplazada hacia el lado de los reactivos, es preferente llevar a cabo la reacción a la vez que se elimina el amoníaco subproducto fuera del sistema. Entre los ejemplos de procedimientos de esto, se pueden incluir destilación reactiva, la utilización de un gas inerte, la separación por membrana y la separación por adsorción. Por ejemplo, la destilación reactiva se refiere a un procedimiento para separar amoníaco formado continuamente como un subproducto durante la reacción, mediante destilación en forma de un gas. Esto se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente o durante la ebullición de un compuesto hidroxilo con el fin de aumentar la eficiencia de la destilación del amoníaco. Además, un procedimiento que utiliza un gas inerte se refiere a un procedimiento para separar amoníaco, formado continuamente como un subproducto durante la reacción del sistema de reacción, en forma de un gas junto con el gas inerte. Entre los ejemplos de gases inertes utilizados, se pueden incluir nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, metano, etano y propano, éstos se pueden utilizar solos o como una mezcla, y un procedimiento en el que se introduce el gas inerte en el sistema de reacción es preferente. Entre los ejemplos de adsorbentes utilizados en los procedimientos que utilizan separación por adsorción, se pueden incluir adsorbentes capaces de ser utilizados a las condiciones de temperatura en las que se lleva a cabo la reacción, tales como sílice, alúmina, varios tipos de zeolita o tierra de

diatomeas. Estos procedimientos para la eliminación de amoniaco fuera del sistema pueden llevarse a cabo solos o se puede llevar a cabo una pluralidad de tipos, en combinación.

Se puede utilizar un catalizador en la reacción con el fin de aumentar la velocidad de reacción. Entre los ejemplos de catalizadores que se utilizan, preferentemente, se pueden incluir catalizadores básicos, tales como metilatos, etilatos o butiratos (incluyendo isómeros) de litio, sodio, potasio, calcio o bario, elementos de las tierras raras, antimonio o bismuto solos o como óxidos, sulfuros y sales de los mismos, boro solo o compuestos de boro, metales de la familia del cobre, la familia del cinc, familia del aluminio, la familia del carbono y de la familia del titanio en la tabla periódica, así como óxidos metálicos y sulfuros de los mismos y los carburos y nitruros de elementos de la familia del carbono, excepto el carbono, de la familia del titanio, la familia del vanadio y de la familia de cromo en la tabla periódica. Aunque no hay limitaciones particulares sobre la cantidad de catalizador utilizado en el caso de utilizar un catalizador, se puede utilizar un catalizador dentro del intervalo de una relación estequiométrica desde 0,0001 a 100 veces los grupos amino del compuesto amina.

Aunque la presión de reacción varía en función de la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción, el procedimiento de eliminación de amoniaco, el aparato de reacción y similares, en general la reacción se lleva a cabo, preferentemente, dentro del intervalo de 0,01 a 10 MPa y, preferentemente, dentro del intervalo de 0,1 a 5 MPa en consideración a la facilidad de su aplicación industrial. Aunque varía según la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción, el procedimiento de eliminación de amoniaco, el aparato de reacción y la presión de reacción y similares, el tiempo de reacción es, generalmente, de 0,01 a 100 horas.

Aunque no se requiere necesariamente la utilización de un disolvente de reacción en la presente realización, se utiliza, preferentemente, un disolvente inerte adecuado como disolvente de reacción con el fin de facilitar el procedimiento de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir alcanos, tales como pentano (incluyendo isómeros), hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros) o decano (incluyendo isómeros); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, tolueno, xileno (incluyendo isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (incluyendo isómeros), dibutilbenceno (incluyendo isómeros) o naftaleno; compuestos de nitrilo, tales como acetonitrilo o benzonitrilo; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol (incluyendo isómeros), butanol (incluyendo isómeros), pentanol (incluyendo isómeros), hexanol (incluyendo isómeros), heptanol (incluyendo isómeros), octanol (incluyendo isómeros) o nonanol (incluyendo isómeros); compuestos aromáticos sustituidos con un grupo halógeno o nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno o nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburos policíclicos, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno o dibencilotolueno (incluyendo isómeros); compuestos hidroxiaromáticos, tales como fenol, metilfenol (incluyendo isómeros), etilfenol (incluyendo isómeros), butilfenol (incluyendo isómeros), pentilfenol (incluyendo isómeros), dimetilfenol (incluyendo isómeros), dietilfenol (incluyendo isómeros), dibutilfenol (incluyendo isómeros) o dipentilfenol (incluyendo isómeros); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano o etilciclohexano; alcoholes alicíclicos, tales como ciclohexanol, ciclopentanol o ciclooctanol; cetonas, tales como metiletilcetona o acetofenona; ésteres, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo o ftalato de bencilbutilo; éteres y tioéteres, tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter de difenilo o sulfuro de difenilo; compuestos de cetona, tales como acetona o metiletilcetona; compuestos de éster, tales como acetato de etilo o benzoato de etilo; y sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido o difenilsulfóxido. Además, entre los ejemplos adicionales se pueden incluir compuestos de hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, fluorobenceno, clorotolueno, cloronaftaleno o bromonaftaleno, y compuestos de hidrocarburos alifáticos halogenados o compuestos de hidrocarburos alicíclicos halogenados, tales como clorohexano, clorociclohexano, triclorofluoroetano, cloruro de metileno o tetracloruro de carbono.

No hay limitaciones particulares sobre el aparato de reacción utilizado en la realización de esta reacción, y se puede utilizar un recipiente de reacción conocido. Por ejemplo, se pueden combinar adecuadamente recipientes de reacción conocidos convencionalmente, tales como un tanque de agitación, un tanque de agitación a presión, un tanque de agitación despresurizado, un recipiente de reacción de tipo columna, una columna de destilación, una columna de relleno o un destilador de película fina. No hay limitaciones particulares sobre el material del recipiente de reacción, y se pueden utilizar materiales conocidos, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir vidrio, acero inoxidable, acero al carbono, Hastelloy, materiales vitrificados y materiales recubiertos de Teflon (marca registrada).

Según la etapa (2), se obtiene la mezcla que contiene éster de ácido carbámico, urea y alcohol.

<Etapa (3)>

La etapa (3) es una etapa que utiliza la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) y un compuesto hidroxiaromático para producir una composición que contiene éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático, mediante la separación del alcohol y éster de ácido carbónico o urea contenidos en la mezcla.

A continuación, se da a conocer una explicación de la etapa (3).

La etapa (3) es, preferentemente, una etapa para obtener una composición que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático mediante la separación de un alcohol y un éster de ácido carbónico o urea a partir de una mezcla de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) y un compuesto hidroxiaromático. Aunque
5 varios procedimientos pueden ser considerados como procedimientos para llevar a cabo esta etapa (3), en un aspecto de la misma, esta etapa se lleva a cabo en un aparato de destilación, la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) se suministra a un aparato de destilación como una mezcla con un compuesto hidroxiaromático, el alcohol y el éster de ácido carbónico o urea se recuperan desde una parte superior de la columna, y se obtiene la composición que contiene éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático desde una parte inferior de la columna.

Además, en otro aspecto de la misma, una mezcla obtenida mediante la separación de la totalidad o una parte del alcohol y/o una parte del éster de ácido carbónico o urea de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2), se mezcla con un compuesto hidroxiaromático, y se separa el éster de ácido carbónico o urea de la mezcla. Es decir, la etapa (3) se lleva a cabo en un aparato de destilación, y se lleva a cabo con un procedimiento que comprende las etapas (3-1)
15 y (3-2) siguientes:

etapa (3-1): suministrar la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) a un aparato de destilación, recuperar un alcohol y/o un éster de ácido carbónico o una urea desde una parte superior de la columna, y recuperar una mezcla que contiene el éster de ácido carbámico, alcohol y/o el éster de ácido carbónico o urea desde una parte inferior de la columna;

etapa (3-2): suministrar la mezcla de la etapa (3-1) al aparato de destilación como una mezcla con un compuesto hidroxiaromático, recuperar el alcohol y/o el éster de ácido carbónico o la urea desde una parte superior de la columna, y recuperar la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático desde la parte inferior de la columna.

La composición que contiene la mezcla de éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático se puede obtener también por un procedimiento en el que éster de ácido carbámico se obtiene mediante separación por destilación, del éster de ácido carbónico y el alcohol, o la urea y el alcohol, se separan de un líquido de reacción obtenido mediante la producción de un éster de ácido carbámico, seguido de mezcla con la mezcla del éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático. Sin embargo, en este procedimiento, durante la separación por destilación, por ejemplo, se produce fácilmente la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico como resultado de la dimerización, oligomerización y similares, debido a la aparición de reacciones de descarboxilación entre grupos éster del éster de ácido carbámico, tal como se ha indicado en la fórmula (2) anterior, lo que no sólo provoca una disminución en el rendimiento del éster de ácido carbámico, sino también da como resultado el problema de los tanques poliméricos que se acumulan en el recipiente de reacción, en el que se lleva a cabo la separación por destilación, perjudicando de este modo la operación a largo plazo. Como resultado de llevar a cabo extensos estudios para resolver este problema, los inventores de la presente invención descubrieron que la reacción de desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico, tal como se ha descrito anteriormente, puede ser inhibida mediante la realización de la separación por destilación, del éster de ácido carbónico y el alcohol, o la urea y el alcohol, de un líquido de reacción obtenido mediante la producción de éster de ácido carbámico, en presencia del compuesto hidroxiaromático descrito anteriormente, y la recuperación como una mezcla de éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático, resolviendo de este modo el problema anterior. Aunque el mecanismo por el cual se inhibe la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico no está claro, los inventores de la presente invención suponen que, por ejemplo, los grupos éster del éster del ácido carbámico forman enlaces de hidrógeno con el compuesto hidroxiaromático, inhibiendo de esta manera que los grupos éster del éster de ácido carbámico se acerquen entre sí debido a la presencia de los enlaces de hidrógeno, lo que a su vez inhibe la reacción de descarboxilación entre grupos éster del éster de ácido carbámico.

Aunque la cantidad de compuesto hidroxiaromático utilizado en la realización de la separación por destilación es tal que la relación molar del número de moles de grupos éster del éster de ácido carbámico, que contiene el líquido de reacción, y el número de moles de compuesto hidroxiaromático está dentro del intervalo de 1:0,1 a 1:500, tal como se ha indicado anteriormente, es preferente utilizar una gran cantidad de compuesto hidroxiaromático con el fin de inhibir la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico contenido en el líquido de reacción. Sin embargo, en consideración del tamaño del aparato en el que se lleva a cabo la separación por destilación y la cantidad de calor requerida para la separación por destilación, la relación molar está, más preferentemente, dentro del intervalo de 1:0,2 a 1:300 y, aún más preferentemente, en el intervalo de 1:0,3 a 1:30, y puede ser determinada teniendo en cuenta la relación entre el número de moles de los grupos éster del éster de ácido carbámico en la composición obtenida finalmente de la presente realización y el número de moles de compuesto hidroxiaromático, así como la cantidad destilada de compuesto hidroxiaromático durante la separación por destilación.

Aunque varía según la composición del líquido suministrado al aparato de destilación, en el que se lleva a cabo la separación por destilación, la temperatura, el aparato de destilación y similares, la presión a la que se lleva a cabo la separación por destilación puede ser una presión reducida, una presión atmosférica o una presión aumentada y, en general, la separación por destilación se lleva a cabo, preferentemente, dentro del intervalo de 0,01 kPa a 10 MPa, y en consideración a la facilidad de aplicación industrial, se realiza, más preferentemente, de 0,1 kPa a 1 MPa y, aún más preferentemente, se lleva a cabo dentro del intervalo de 0,5 kPa a 50 kPa.

Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para el aparato y las líneas que se utilizan para llevar a cabo la separación por destilación siempre que no tengan un efecto perjudicial en los productos de partida o reactivos, pueden utilizarse, preferentemente, SUS304, SUS316 o SUS316L y similares, dado que son de bajo coste. No hay limitaciones particulares sobre el tipo de aparato de destilación, y se puede utilizar un aparato de destilación conocido. Un aparato de destilación que se utiliza, preferentemente, está provisto con líneas de extracción de alcohol, éster de ácido carbónico o urea desde el aparato de destilación en forma de un componente gaseoso durante la separación por destilación, y para extraer una mezcla que contiene éster de ácido carbónico y un compuesto hidroxiaromático en forma líquida desde la parte inferior del aparato de destilación. Se utilizan diferentes tipos de procedimientos para el aparato de destilación, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, una columna de destilación continua de múltiples etapas, una columna rellena, un evaporador de película fina, un evaporador de película descendente, un evaporador de goteo descendente y combinaciones de los mismos.

Una columna de destilación de múltiples etapas se refiere a una columna de destilación que tiene múltiples etapas, en las que el número de platos teóricos de destilación es 2 o más, y se puede utilizar cualquier columna de destilación de múltiples etapas, siempre que permita la destilación continua. Se puede utilizar cualquier columna de destilación de múltiples etapas como la columna de destilación de múltiples etapas, siempre que se utilice normalmente como una columna de destilación de múltiples etapas, entre los ejemplos de las cuales se pueden incluir los tipos de columna de bandejas que utiliza una bandeja de borboteo, una bandeja de placa porosa, una bandeja de válvula o una bandeja de contracorriente, y los tipos de columnas de relleno rellenas con varios tipos de materiales de relleno, tales como un anillo Raschig, un anillo Lessing, anillo de polo, de tipo silla Berl, de silla Interlock, relleno de Dixon, relleno McMahon, Helipack, relleno Sulzer o Mellapak. Se puede utilizar cualquier columna de relleno siempre que la columna esté rellena con un material de relleno conocido, tal como los que se han descrito anteriormente. Además, se utiliza, preferentemente, también un tipo de columna combinada de bandeja y relleno que combina una parte de bandeja con una parte de relleno con un material de relleno. Preferentemente, la columna de destilación está provista de una línea para el suministro de un líquido de reacción obtenido mediante la producción de éster de ácido carbónico y un compuesto hidroxiaromático o una mezcla de los mismos, una línea de extracción del alcohol y el éster de ácido carbónico o de la urea en forma de un componente en fase gaseosa, y una línea para la extracción de un líquido mixto que contiene el éster de ácido carbónico y el compuesto hidroxiaromático y la línea de extracción del componente en fase gaseosa está, preferentemente, en una ubicación que permite que el componente en fase gaseosa se extraiga del aparato en el que se realiza la separación por destilación y, de forma particularmente preferente, la línea de extracción del líquido mixto que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático se encuentra localizada por debajo. El alcohol y el éster de ácido carbónico o la urea se pueden destilar respectivamente y extraer en el aparato en el que se lleva a cabo la separación por destilación, o se puede extraer en forma de una mezcla.

Una línea de suministro de gas inerte y/o disolvente inerte líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción puede unirse por separado, y en el caso en el que la composición obtenida mediante el procedimiento de destilación contenga cantidades no deseadas de alcohol, éster de ácido carbónico o urea, una línea de puede estar unida para hacer circular toda o una parte de la composición hacia el aparato en el que se lleva a cabo la destilación. Además, en el caso de utilizar el disolvente inerte mencionado anteriormente, el disolvente inerte puede estar en forma de un gas y/o un líquido.

El alcohol, el éster de ácido carbónico, la urea y los compuestos hidroxiaromáticos azeotrópicos y/o que acompañan y similares extraídos del aparato se pueden reciclar después de la purificación mediante el procedimiento conocido, tal como una columna de destilación. Se pueden añadir equipos para atemperación, refrigeración o calentamiento a cada línea en consideración a la obstrucción y similares.

Se puede hacer que la relación del número de moles de grupos éster del éster de ácido carbónico en la mezcla de éster de ácido carbónico y un compuesto hidroxiaromático obtenido mediante separación por destilación y el número de moles del compuesto hidroxiaromático sea una relación deseada mediante la adición de compuesto hidroxiaromático a la mezcla, en el caso de que la cantidad de compuesto hidroxiaromático sea baja con respecto a la relación molar deseada. Por el contrario, puede hacerse también que la relación del número de moles de grupos éster del éster de ácido carbónico en la mezcla de éster de ácido carbónico y un compuesto hidroxiaromático obtenido mediante separación por destilación y el número de moles de compuesto hidroxiaromático que sea una relación deseada separando adicionalmente el compuesto hidroxiaromático por destilación en el caso de que la cantidad del compuesto hidroxiaromático sea elevada con respecto a la relación molar deseada.

Además, el alcohol y/o el éster de ácido carbónico o la urea recuperada en la etapa (3) que se ha explicado anteriormente se pueden reutilizar en la etapa (1) o la etapa (2).

<Etapa (4)>

La etapa (4) es una etapa para la transferencia de la composición obtenida en la etapa (3) a un recipiente de reacción en el que se lleva a cabo la etapa (5) en un estado líquido. En esta etapa (4), la temperatura durante la transferencia de la composición es, preferentemente, de 180°C o inferior. Cuando se transfiere la composición en

forma líquida, aunque la composición se pone en forma líquida por calentamiento a una temperatura igual o más elevada que la temperatura a la que la composición se convierte en un líquido homogéneo, en el caso en el que la temperatura a la que la composición se convierte en un líquido homogéneo sea mayor que 180°C, se produce la descomposición térmica del éster de ácido carbámico que constituye la composición cuando la composición se vuelve en forma líquida, lo que da como resultado que se forme isocianato en lugares no deseables, lo que no es deseable. Desde este punto de vista, la temperatura a la que la composición se convierte en un líquido homogéneo es, preferentemente, 180°C o inferior y, en consideración de la facilidad de mantenimiento de la temperatura de la línea de transferencia y similares, más preferentemente, la temperatura es 150°C o inferior y, aún más preferentemente, 100°C o inferior.

<Etapa (5)>

La etapa (5) es una etapa para la producción de isocianato con la composición transferida en la etapa (4). La etapa (5) se puede llevar a cabo mediante un procedimiento en el que el isocianato se produce sometiendo el éster de ácido carbámico contenido en la composición a una reacción de descomposición térmica en presencia del compuesto hidroxiaromático contenido en la composición, un procedimiento en el que el isocianato se produce obteniendo el carbamato de arilo que tiene un grupo derivado de un compuesto hidroxiaromático por reacción de éster de ácido carbámico contenido en la composición con el compuesto hidroxiaromático contenido en la composición, seguido de someter el carbamato de arilo a una reacción de descomposición térmica, o un procedimiento que combina estos procedimientos. A continuación, se relaciona una explicación de la etapa (5). La etapa (5) puede llevarse a cabo mediante los dos procedimientos que se indican a continuación.

<Procedimiento Directo>

Como primer procedimiento para llevar a cabo la etapa (5), se explica un procedimiento en el que se produce el isocianato sometiendo el éster de ácido carbámico contenido en la composición a una reacción de descomposición térmica en presencia del compuesto hidroxiaromático contenido en la composición.

La reacción de descomposición térmica contiene, principalmente, una reacción que forma un correspondiente isocianato y el compuesto hidroxilo (compuesto alcohol o hidroxiaromático derivado de un éster de ácido carbámico) de un éster de ácido carbámico, y se lleva a cabo en presencia de un compuesto hidroxiaromático, tal como se ha descrito anteriormente.

Aunque las condiciones de reacción varían según los compuestos utilizados, la relación estequiométrica de la cantidad de compuesto hidroxiaromático que se utiliza para el éster de ácido carbámico utilizado es, preferentemente, de 1 a 100 veces. Aunque es preferente utilizar una gran cantidad de compuesto hidroxiaromático para inhibir reacciones secundarias, tal como se ha descrito anteriormente, en consideración del tamaño del recipiente de reacción y similares, la relación estequiométrica es, más preferentemente, de 2 a 80 veces y, aún más preferentemente, de 2 a 50 veces. Se puede añadir adicionalmente un compuesto hidroxiaromático del mismo tipo que el compuesto hidroxiaromático contenido en la composición durante la reacción de descomposición térmica, y la reacción de descomposición térmica se puede llevar a cabo también añadiendo el compuesto hidroxiaromático de un tipo diferente al compuesto hidroxiaromático contenido en la composición en consideración a la separación del isocianato formado, el compuesto hidroxilo y similares.

Generalmente, la temperatura de la reacción está dentro del intervalo de 100 a 400°C, y aunque una temperatura elevada es preferente para aumentar la velocidad de reacción, dado que a su vez se pueden provocar las reacciones secundarias que se han descrito anteriormente por el éster de ácido carbámico y/o el producto en forma del isocianato, la temperatura de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de 130 a 300°C y, más preferentemente, dentro del intervalo de 150 a 250°C. Se pueden instalar un aparato de refrigeración o aparato de calentamiento conocidos en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque varía según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser una presión reducida, una presión normal o una presión aumentada, y la reacción se lleva a cabo, generalmente, a una presión dentro del intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares sobre el tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo) y, generalmente, es de 0,001 a 100 horas, preferentemente, de 0,01 a 50 horas y, más preferentemente, de 0,1 a 30 horas. Se puede utilizar un catalizador en la presente realización, y el catalizador se utiliza del 0,01 al 30% en peso y, preferentemente, del 0,5 al 20% en peso basado en el peso del carbamato de arilo. Por ejemplo, son adecuados para su utilización como catalizadores, catalizadores organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de plomo o octoato estannoso, o aminas, tales como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, trietilendiamina o trietilamina, a la vez que los catalizadores organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de plomo o octoato de estaño son particularmente preferentes. Estos compuestos se pueden utilizar solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla.

Se puede utilizar también un disolvente en la presente realización, y aunque ejemplos de disolventes que se pueden utilizar pueden incluir alcanos, tales como pentano (incluyendo isómeros), hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros) o decano (incluyendo

isómeros); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, xileno (incluyendo isómeros), etil benceno, diisopropil benceno (incluyendo isómeros), dibutil benceno (incluyendo isómeros) o naftaleno; compuestos de nitrilo, tales como acetonitrilo o benzonitrilo; compuestos aromáticos sustituidos con un grupo halógeno o nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno o nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburos policíclicos, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno o dibenciltolueno (incluyendo isómeros); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano o etilciclohexano; alcoholes alicíclicos, tales como ciclohexanol, ciclopentanol o ciclooctanol; cetonas, tales como metiletilcetona o acetofenona; ésteres, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo o ftalato de bencilbutilo; éteres y tioéteres, tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter de difenilo o sulfuro de difenilo; compuestos de cetona como acetona o metiletilcetona; compuestos éster, tales como acetato de etilo o benzoato de etilo; y, sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido o difenilsulfóxido, basándose en la complejidad del procedimiento durante la separación y recuperación del compuesto hidroxí, la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico se lleva a cabo, preferentemente, sin la utilización de un disolvente.

Tal como se ha descrito anteriormente, aunque la reacción de descomposición térmica de la presente realización es una reacción mediante la cual se forman un isocianato y un compuesto hidroxí correspondiente a partir del éster de ácido carbámico, la reacción de descomposición térmica es una reacción de equilibrio. De este modo, con el fin de obtener con eficiencia isocianato en esta reacción de descomposición térmica, es preferente eliminar, como mínimo, uno de los productos de esta reacción de descomposición térmica en forma de isocianato y compuesto hidroxí del sistema de reacción de descomposición térmica, en forma de un componente gaseoso mediante un procedimiento, tal como la destilación. Si se separa el isocianato o el compuesto hidroxí como un componente gaseoso, puede determinarse arbitrariamente según los compuestos utilizados, y por ejemplo, se comparan los puntos de ebullición normales respectivos del isocianato y el compuesto hidroxí, seguido de la eliminación del compuesto que tiene el punto de ebullición normal inferior en forma de un componente gaseoso.

La reacción de descomposición térmica se lleva a cabo, preferentemente, mediante un procedimiento continuo. Un procedimiento continuo se refiere a un procedimiento en el que se suministra de forma continua el éster de ácido carbámico a un recipiente de reacción en el que se somete a una reacción de descomposición térmica y, como mínimo, se elimina el isocianato formado o el compuesto hidroxí del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, a la vez que se elimina una parte o la totalidad del líquido que contiene el éster de ácido carbámico y/o el compuesto hidroxiaromático desde la parte inferior del recipiente de reacción.

En el caso de llevar a cabo la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico utilizando un procedimiento continuo, el éster de ácido carbámico se suministra al recipiente de reacción, en el que se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica, en forma de una composición con un compuesto hidroxiaromático de la presente realización. Aunque hay muchos casos en los que el éster de ácido carbámico es un sólido a temperaturas normales (por ejemplo, 25°C), dado que hay muchos casos en los que la composición de la presente realización es un líquido, hay muchos casos en los que es ventajoso en términos de suministro continuo al recipiente de reacción. Además, dado que hay muchos casos en los que es ventajoso que la composición de la presente realización tenga una viscosidad baja cuando se transfiera la composición al recipiente de reacción, hay muchos casos en los que se suministra la composición al recipiente de reacción a la vez que se mantiene a una cierta temperatura (por ejemplo, 130°C). Aunque se producen las reacciones secundarias que se han descrito anteriormente que en última instancia, conducen a una disminución en el rendimiento de isocianato, si el éster de ácido carbámico se mantiene en estas condiciones de temperatura durante un período de tiempo largo, los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que la composición de la presente realización es resistente a la aparición de estas reacciones secundarias, incluso si se mantiene en estas condiciones de temperatura durante un largo período de tiempo. Aunque el mecanismo por el que estos compuestos hidroxiaromáticos inhiben las reacciones secundarias no está claro, tal como se ha descrito anteriormente, los inventores de la presente invención suponen que, como resultado de que los compuestos hidroxiaromáticos formen enlaces de hidrógeno entre enlaces de uretano (-NHCOO-) del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático, se forma un estado en el que los enlaces de uretano tienen dificultades para acercarse entre sí, lo que hace difícil que se produzca una reacción que forme enlaces urea, tal como, por ejemplo, en una reacción que forma enlaces de urea representada por la fórmula (2) mencionada anteriormente.

Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para el recipiente de reacción y líneas utilizadas para llevar a cabo la reacción de descomposición térmica, siempre que no tengan un efecto perjudicial sobre el éster de ácido carbámico o de los productos en forma de compuesto hidroxí e isocianato, preferentemente, pueden utilizarse SUS304, SUS316 o SUS316L y similares, dado que son de bajo coste. No hay limitaciones particulares sobre el tipo de recipiente de reacción, y se pueden utilizar un recipiente de reacción de tipo tanque o un recipiente de reacción de tipo columna conocidos. Se utiliza, preferentemente, un recipiente de reacción que está provisto de líneas para extraer una mezcla de punto de ebullición bajo que contiene, como mínimo, el isocianato o el compuesto hidroxí formado en la reacción de descomposición térmica desde el recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y para eliminar la totalidad o una parte de un líquido mixto que contiene éster de ácido carbámico sin reaccionar y compuestos no extraídos en forma de un componente gaseoso desde la parte inferior del recipiente de

reacción. Se utilizan varios procedimientos conocidos para este recipiente de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un reactor provisto de un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de goteo descendente, un reactor de flujo de goteo o una columna de borboteo y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los procedimientos que utilizan un evaporador de película fina o un recipiente de reacción columnar son preferentes desde el punto de vista de la eliminación rápida del componente de punto de ebullición bajo del sistema de reacción, mientras que una estructura que tiene un área de contacto gas-líquido grande es preferente para transferir rápidamente el componente de punto de ebullición bajo formado a la fase gaseosa.

Preferentemente, el recipiente de reacción está provisto de una línea para suministrar el éster de ácido carbámico, una línea para la extracción de un componente gaseoso que contiene, como mínimo, el isocianato o el compuesto hidroxilado formado mediante la reacción de descomposición térmica, y una línea para la extracción de un líquido mixto que contiene compuestos que no se eliminan como un componente gaseoso y éster de ácido carbámico sin reaccionar, y la línea de extracción del componente gaseoso que contiene, como mínimo, el isocianato o el compuesto hidroxilado se encuentra, preferentemente, en una ubicación que permite que se extraiga el componente gaseoso desde el recipiente de reacción, y la línea para extraer el líquido mixto que contiene compuestos que no se eliminan como un componente gaseoso, el éster de ácido carbámico sin reaccionar y el compuesto hidroxiaromático se encuentra, de forma particularmente preferente, por debajo.

Además, puede unirse por separado una línea para el suministro de gas inerte y/o disolvente inerte líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción, y se puede unir también una línea para la recirculación de la totalidad o una parte del líquido mixto que contiene éster de ácido carbámico sin reaccionar y/o hidrógeno activo extraído de la parte inferior del recipiente de reacción. Se pueden añadir equipos para la atemperación, refrigeración o calentamiento a cada línea en consideración a la obstrucción y similares.

Aunque hay muchos casos en los que el componente gaseoso eliminado de la reacción de descomposición térmica, y/o el líquido mixto que contiene compuestos no eliminados como un componente gaseoso, éster de ácido carbámico sin reaccionar y el compuesto hidroxiaromático que contiene compuestos hidroxiaromáticos y/o alcoholes en forma de compuestos distintos de los isocianatos, entre estos compuestos, el compuesto hidroxiaromático se puede reutilizar como el compuesto hidroxiaromático de la etapa (3). Por otra parte, el alcohol se puede reutilizar como el alcohol utilizado en la producción del compuesto de dialquilo de estaño de la etapa (A) en el procedimiento para la producción de éster de ácido carbámico, y el alcohol también se puede volver a utilizar durante la producción de éster de ácido carbámico a partir de un compuesto amina, alcohol y urea.

<Reacción de transesterificación y procedimiento de descomposición>

Se explica un procedimiento para el segundo procedimiento de la etapa (5) para la producción de isocianato haciendo reaccionar el éster de ácido carbámico contenido en la composición de la etapa (4) con el compuesto hidroxiaromático contenido en la composición para obtener el carbamato de arilo que tiene un grupo derivado del compuesto hidroxiaromático, seguido de someter el carbamato de arilo a una reacción de descomposición térmica.

Este procedimiento comprende las siguientes etapas (5-1) y (5-2):

etapa (5-1): hacer reaccionar el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático que están contenidos en la composición de la etapa (4), recuperar un componente de punto de ebullición bajo formado en forma de un componente gaseoso, y eliminar un líquido de reacción que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático desde una parte inferior del recipiente de reacción en el que se produce la reacción, y

etapa (5-2): suministrar el líquido de reacción de la etapa (5-1) a un recipiente de reacción en el que se produce una reacción de descomposición térmica, someter al carbamato de arilo a una reacción de descomposición térmica, recuperar, como mínimo, uno de entre un isocianato y/o un compuesto hidroxilado aromático que se producen en forma de un componente gaseoso, y recuperar la totalidad o una parte de una mezcla que contiene el isocianato y/o el compuesto hidroxiaromático y/o el carbamato de arilo que no se recuperan en forma de un componente gaseoso desde la parte inferior del recipiente de reacción.

<Etapa (5-1)>

En la etapa (5-1), el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático se hacen reaccionar para obtener el carbamato de arilo que tiene un grupo derivado del compuesto hidroxiaromático. En esta reacción, un grupo éster del éster de ácido carbámico se sustituye con un grupo arilo derivado del compuesto hidroxiaromático, lo que da como resultado la formación del correspondiente carbamato de arilo y un compuesto hidroxilado derivado del éster de ácido carbámico (en la presente descripción, referida también como una "reacción de transesterificación").

- Aunque varían según los compuestos que reaccionan, las condiciones de reacción de esta reacción de transesterificación son tales que el compuesto hidroxiaromático se utiliza dentro del intervalo de 2 a 1.000 veces el grupo éster del éster de ácido carbámico cuando se expresa como la relación estequiométrica. Como resultado de la realización de amplios estudios, los inventores de la presente invención descubrieron que, sorprendentemente, mediante la utilización de un compuesto hidroxiaromático que tiene un sustituyente en, como mínimo, una posición orto con respecto al grupo hidroxilo, en esta reacción de transesterificación, tal como se ha descrito anteriormente, las reacciones secundarias como las que se han descrito anteriormente, atribuibles al éster de ácido carbámico y/o producto en forma del carbamato de arilo se pueden inhibir en la reacción de transesterificación. En la reacción de transesterificación, aunque el compuesto hidroxiaromático se utiliza, preferentemente, en exceso con respecto al grupo éster del éster de ácido carbámico con el fin de inhibir reacciones secundarias atribuibles al éster de ácido carbámico y/o producto en forma del carbamato de arilo, así como para permitir que la reacción se complete de forma rápida, el compuesto hidroxiaromático se utiliza, preferentemente, en el intervalo de 2 a 100 veces y, preferentemente, dentro del intervalo de 5 a 50 veces en consideración al tamaño del recipiente de reacción.
- Durante la reacción de transesterificación, se puede añadir, además, un compuesto hidroxiaromático del mismo tipo que el compuesto hidroxiaromático contenido en la composición, o la reacción de descomposición térmica puede llevarse a cabo mediante la adición de un tipo diferente de compuesto hidroxiaromático del compuesto hidroxiaromático contenido en la composición, en consideración a la separación del isocianato resultante, compuesto hidroxilo y similares.
- Generalmente, la temperatura de reacción está dentro del intervalo de 100 a 300°C, y aunque las temperaturas elevadas son preferentes con el fin de aumentar la velocidad de reacción, dado que a su vez puede haber mayor susceptibilidad a la aparición de reacciones secundarias a temperaturas elevadas, la temperatura de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de 150 a 250°C. Puede instalarse un aparato de enfriamiento o un aparato de calentamiento conocidos en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque variable según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser una presión reducida, una presión normal o una presión aumentada, y la reacción, generalmente, se lleva a cabo a una presión dentro del intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares sobre el tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo) y, generalmente, es de 0,001 a 100 horas, preferentemente, de 0,01 a 50 horas y, más preferentemente, de 0,1 a 30 horas. Además, la reacción también puede completarse confirmando que una cantidad deseada de carbamato de arilo se ha formado mediante, por ejemplo, cromatografía líquida después de muestrear el líquido de reacción. En la presente realización, el catalizador se utiliza del 0,01 al 30% en peso y, preferentemente, del 0,5 al 20% en peso, basado en el peso del éster de ácido carbámico. Por ejemplo, son adecuados para su utilización catalizadores organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de plomo u octoato estannoso, o aminas, tales como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, trietilendiamina o trietilamina, mientras que son particularmente preferentes los catalizadores organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de plomo u octoato de estaño. Estos compuestos se pueden utilizar solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla.
- Aunque en la presente realización no se requiere necesariamente la utilización de un disolvente de reacción, se utiliza, preferentemente, un disolvente inerte adecuado como disolvente de reacción con el fin de facilitar el procedimiento de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir alcanos, tales como hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros) o decano (incluyendo isómeros); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, xileno (incluyendo isómeros), etil benceno, diisopropil benceno (incluyendo isómeros), dibutil benceno (incluyendo isómeros) o naftaleno; compuestos aromáticos sustituidos con un grupo halógeno o nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno o nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburos policíclicos, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno o dibenciltolueno (incluyendo isómeros); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclooctano, ciclooctano o etilciclohexano; cetonas, tales como metiletilcetona o acetofenona; ésteres, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo o ftalato de bencilbutilo; éteres y tioéteres, tales como éter de difenilo o sulfuro de difenilo; y sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido o difenilsulfóxido; y aceite de silicona. Estos disolventes se pueden utilizar solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla.
- Tal como se ha descrito anteriormente, aunque la reacción de transesterificación en la presente realización implica un intercambio entre un grupo éster del éster de ácido carbámico y un grupo arilo derivado del compuesto hidroxiaromático, lo que da como resultado la formación del correspondiente carbamato de arilo y un alcohol, la reacción de transesterificación es una reacción en equilibrio. Por lo tanto, con el fin de producir eficientemente el carbamato de arilo mediante esta reacción de transesterificación, es preferente eliminar los productos del sistema de reacción. Dado que el compuesto que tiene el punto de ebullición normal más bajo en el sistema de reacción es el alcohol formado mediante la reacción de transesterificación, preferentemente, se elimina el alcohol del sistema de reacción mediante un procedimiento, tal como separación por destilación.
- Además, la reacción de transesterificación se lleva a cabo, preferentemente, por un procedimiento continuo para permitir que la reacción de transesterificación proceda de manera eficiente. Es decir, se utiliza, preferentemente, un

procedimiento en el que el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático se suministran continuamente al recipiente de reacción para llevar a cabo la reacción de transesterificación, se elimina el alcohol formado del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y se elimina continuamente un líquido de reacción que contiene el carbamato de arilo formado y el compuesto hidroxiaromático desde la parte inferior del recipiente de reacción. En el caso de llevar a cabo la reacción de transesterificación según este procedimiento, además de promover la reacción de transesterificación, existe también el efecto inesperado de poder mejorar el rendimiento final de isocianato mediante la inhibición de reacciones secundarias, tales como las que se han descrito anteriormente.

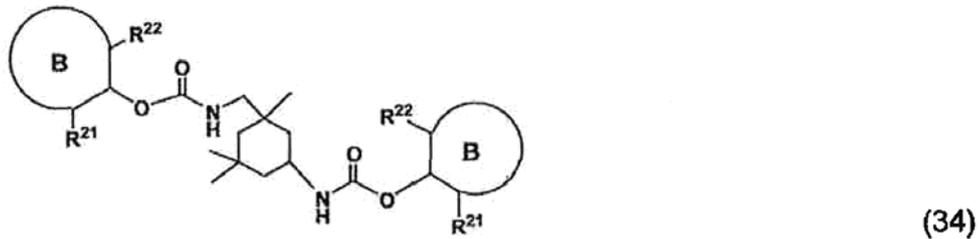
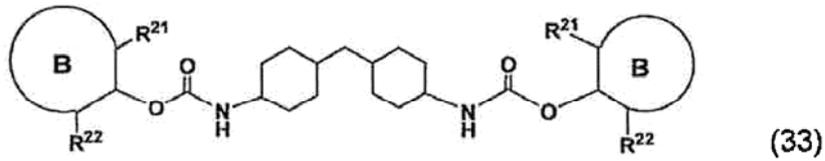
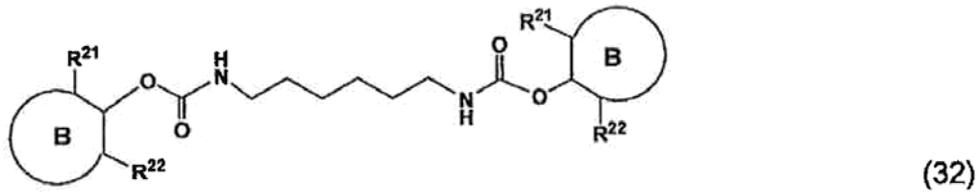
Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para el recipiente de reacción y líneas utilizadas para llevar a cabo la reacción de transesterificación, siempre que no tengan un efecto perjudicial sobre las sustancias o reactivos de partida, pueden utilizarse, preferentemente, SUS304, SUS316 o SUS316L y similares, dado que son de bajo coste. No hay limitaciones particulares sobre el tipo de recipiente de reacción, y se puede utilizar un recipiente de reacción de tipo tanque o de tipo columna conocidos. Se utiliza, preferentemente, un recipiente de reacción que está provisto de líneas para la extracción de una mezcla de reacción de punto de ebullición bajo que contiene el alcohol formado en la reacción de transesterificación del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y para la extracción de un líquido mixto que contiene el carbamato de arilo producido y el compuesto hidroxiaromático desde la parte inferior del recipiente de reacción en forma de un líquido. Se utilizan diversos procedimientos conocidos para este recipiente de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un reactor provisto de un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de goteo descendente, un reactor de flujo de goteo o una columna de borboteo y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los procedimientos que utilizan un evaporador de película fina o un reactor de columna son preferentes desde el punto de vista de desplazar eficazmente el equilibrio hacia el lado de los productos, mientras que una estructura que tiene un área de contacto gas-líquido grande es preferente para poder transferir rápidamente el alcohol formado a la fase gaseosa.

Una columna de destilación de múltiples etapas se refiere a una columna de destilación que tiene múltiples etapas en las que el número de platos teóricos de destilación es 2 o más, y se puede utilizar cualquier columna de destilación de múltiples etapas, siempre que permita la destilación continua. Se puede utilizar cualquier columna de destilación de múltiples etapas para la columna de destilación de múltiples etapas, siempre que se utilice normalmente como una columna de destilación de múltiples etapas, entre los ejemplos de las cuales se pueden incluir los tipos de columna de bandejas que utiliza una bandeja de borboteo, una bandeja de placa porosa, una bandeja de válvula o una bandeja de contracorriente, y los tipos de columnas de relleno rellenas con varios tipos de materiales de relleno, tales como un anillo Raschig, un anillo Lessing, anillo de polo, de tipo silla Berl, de silla Interlock, relleno de Dixon, relleno McMahon, Helipack, relleno Sulzer o Mellapak. Se puede utilizar cualquier columna de relleno, siempre que la columna esté rellena con un material de relleno conocido, tal como los que se han descrito anteriormente. Además, se utiliza, preferentemente, también un tipo de columna combinada de bandeja y relleno que combina una parte de bandeja con una parte de relleno con un material de relleno. El recipiente de reacción está provisto, preferentemente, de una línea para el suministro de una mezcla que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático, una línea para la extracción de un componente de fase gaseosa que contiene alcohol formado mediante la reacción de transesterificación, y una línea para la extracción de un líquido mixto que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático, y la línea de extracción del componente en fase gaseosa que contiene el alcohol está, preferentemente, en una ubicación que permite que se extraiga el componente en fase gaseosa del recipiente de reacción, y la línea de extracción del líquido mixto que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático se encuentra, de forma particularmente preferente, por debajo.

Puede unirse por separado una línea de suministro de gas inerte y/o disolvente líquido inerte desde la parte inferior del recipiente de reacción, y en el caso de que el líquido mixto que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático formado contenga éster de ácido carbámico sin reaccionar, puede estar unida una línea para la recirculación de la totalidad o una parte de la mezcla líquida al recipiente de reacción. Además, en el caso de utilizar el disolvente inerte mencionado anteriormente, el disolvente inerte puede estar en forma de un gas y/o un líquido.

Se puede ser purificar el componente gaseoso que contiene alcohol extraído del recipiente de reacción utilizando un procedimiento conocido, tal como una columna de destilación y se puede reciclar el compuesto hidroxiaromático azeotrópico y/o de acompañamiento y similares. Se pueden añadir equipos para la atemperación, refrigeración o calentamiento de cada línea en consideración a obstrucción y similares.

El carbamato de arilo producido, preferentemente, mediante la reacción de transesterificación es un carbamato de arilo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (32) a (34):

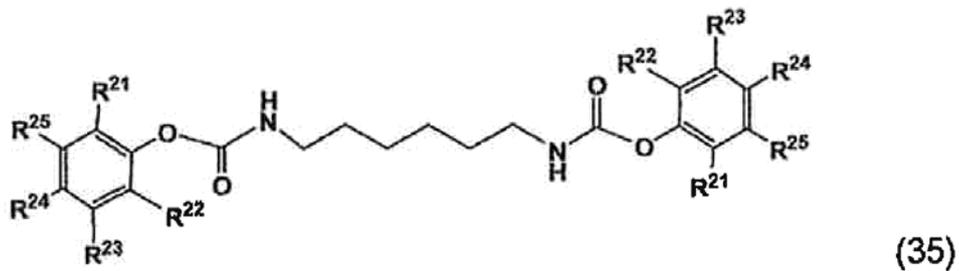


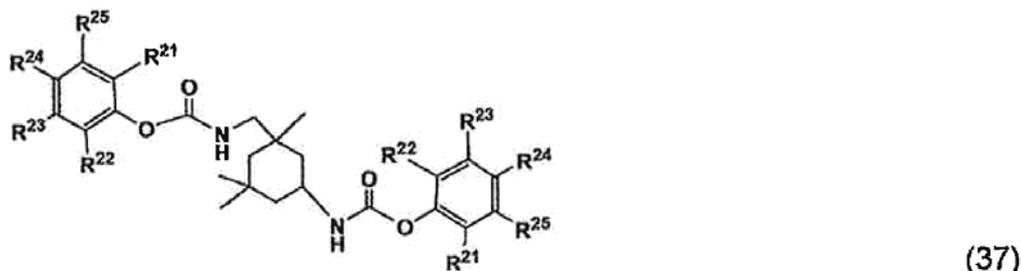
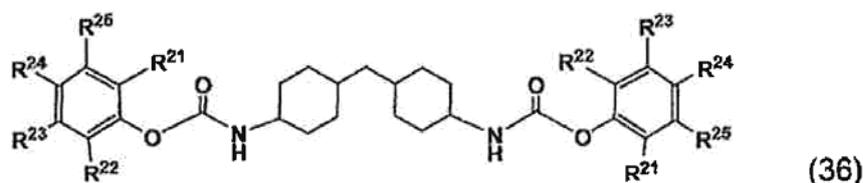
5 (en la que el anillo B representa una estructura que contiene, como mínimo, una estructura seleccionada entre el grupo que comprende anillo de benceno, anillo de naftaleno y anillo de antraceno, la estructura puede tener un sustituyente,

10 R^{21} representa un grupo distinto de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y

15 R^{22} representa un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno).

20 Entre estos, un carbamato de arilo producido, de forma más preferente, es un carbamato de arilo representado por cualquiera de las siguientes fórmulas (35) a (37):





(en la que R^{21} representa un grupo distinto de un átomo de hidrógeno en forma de un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y

cada uno de R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} representa independientemente un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono, oxígeno y de nitrógeno, o un átomo de hidrógeno).

Entre los ejemplos de carbamatos de arilo representados por la fórmula (35) se pueden incluir N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2-etilfenilo), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2-propilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2-butilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2-pentilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2-hexilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil bis-carbamato de bis(2-octilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2-cumilfenilo), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-dietilfenilo), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-dipropilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-dibutilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-dipentilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-dihexilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-dioctilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-dicumilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,6-dimetilfenilo), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,6-dietilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,6-dipropilfenilo) (incluyendo isómeros), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4,6-trimetilfenilo), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,3,6-trimetilfenilo), N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4,6-trietilfenilo), y N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4,6-tripropilfenilo) (incluyendo isómeros). Además entre los ejemplos de alquil carbamatos representados por la fórmula (36) se incluyen 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-etilfenilo), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-propilfenil) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-butilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-pentilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-hexilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-heptilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-octilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2-cumilfenilo), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-dietilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-dipropilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-dibutilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-dipentilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-dihexilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-diheptilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-dioctilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4-dicumilfenilo), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,6-dimetilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,6-dietilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,6-dipropilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4,6-trimetilfenilo) (incluyendo isómeros), 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4,6-trietilfenilo) (incluyendo isómeros) y 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamatato de bis(2,4,6-tripropilfenilo) (incluyendo isómeros). Además, entre los ejemplos de alquil carbamatos representados por la fórmula (37) se pueden incluir 3-((2-etilfenoxi)carbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamatato de (2-etilfenilo), 3-((2-propilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamatato de (2-propilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2-

butilfenoxi)carbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2-butilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2-pentilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2-pentilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2-hexilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2-hexilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2-heptilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2-heptilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2-octilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2-octilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2-cumilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2-cumilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4-dietilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-dietilfenilo), 3-((2,4-dipropilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-dipropilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4-dibutilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-dibutilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4-dipentilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-dipentilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4-dihexilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-dihexilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4-diheptilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-diheptilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4-dioctilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-dioctilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4-dicumilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4-dicumilfenilo), 3-((2,6-dimetilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,6-dimetilfenilo), 3-((2,6-dietilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,6-dietilfenilo), 3-((2,6-dipropilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,6-dipropilfenilo) (incluyendo isómeros), 3-((2,4,6-trimetilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4,6-trimetilfenilo), 3-((2,4,6-trietilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4,6-trietilfenilo), y 3-((2,4,6-tripropilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4,6-tripropilfenilo) (incluyendo isómeros).

El carbamato de arilo producido en la reacción de transesterificación se puede someter a la reacción de descomposición térmica posterior, mientras está todavía como un líquido mixto que contiene carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático eliminado del recipiente de reacción, o en el carbamato de arilo se puede someter a la reacción de descomposición térmica después de la purificación del líquido mixto. Se puede utilizar un procedimiento conocido para purificar el carbamato de arilo del líquido de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir la eliminación del compuesto hidroxiaromático mediante destilación, el lavado con un disolvente y la purificación del carbamato de arilo mediante cristalización.

Dado que el carbamato de arilo de la presente realización es un éster de ácido carbámico compuesto por un compuesto hidroxiaromático y un isocianato, la temperatura de descomposición térmica es baja, tal como es generalmente conocido. Además, de forma inesperada, el carbamato de arilo de la presente realización es extremadamente resistente a la aparición de reacciones secundarias (tales como una reacción que da como resultado la formación de un enlace urea, tal como se ha descrito anteriormente) a temperaturas elevadas (por ejemplo, 200°C) a las que se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica. Aunque el mecanismo por el que se inhiben las reacciones secundarias no está claro, tal como se ha descrito anteriormente, se supone que un sustituyente en la posición orto con respecto al grupo hidroxilo protege estéricamente el enlace uretano, obstaculizando de este modo la reacción entre un éster de ácido carbámico diferente y el enlace uretano.

Además, aunque el compuesto hidroxiaromático formado mediante la reacción de descomposición térmica del carbamato de arilo de la presente realización es un compuesto hidroxiaromático que tiene un sustituyente en la posición orto con respecto a un grupo hidroxilo, dado que la velocidad de reacción entre el compuesto hidroxiaromático y el isocianato es sorprendentemente baja, es decir, la velocidad de reacción inversa a la reacción de descomposición térmica es sorprendentemente baja, al llevar a cabo la reacción de descomposición térmica del carbamato de arilo, existe la ventaja de poder separar fácilmente el compuesto hidroxiaromático y el isocianato.

El alcohol derivado del éster de ácido carbámico formado en la etapa de reacción de transesterificación mencionada anteriormente puede ser reutilizado como el alcohol utilizado para producir el compuesto de dialquilo de estaño de la etapa (A) en el procedimiento para la producción del éster de ácido carbónico, o se puede volver a utilizar como el alcohol utilizado cuando se produce el éster de ácido carbámico a partir de un compuesto amina, alcohol y urea.

<Etapa (5-2)>

A continuación, se relaciona una explicación de la reacción de descomposición de carbamato de arilo de la etapa (5-2).

La reacción de descomposición de la presente realización es una reacción de descomposición térmica por la que el correspondiente isocianato y el compuesto hidroxiaromático se forman a partir del carbamato de arilo.

La temperatura de reacción está, generalmente, dentro del intervalo de 100 a 300°C, y aunque una temperatura elevada es preferente para aumentar la velocidad de reacción, dado que a su vez se pueden provocar las reacciones secundarias, tal como las que se han descrito anteriormente por el carbamato de arilo y/o el producto de reacción en forma del isocianato, la temperatura de reacción está, preferentemente, dentro del intervalo de 150 a 250°C. Puede instalarse un aparato de refrigeración o aparato de calentamiento conocidos en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque variable según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser una presión reducida, una

presión normal o una presión aumentada, y la reacción, generalmente, se lleva a cabo a una presión dentro del intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares sobre el tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo) y, generalmente, es de 0,001 a 100 horas, preferentemente, de 0,01 a 50 horas y, más preferentemente, de 0,1 a 30 horas. Se puede utilizar un catalizador en la presente realización, y el catalizador se utiliza del 0,01 al 30% en peso y, preferentemente, del 0,5 al 20% en peso basado en el peso del carbamato de arilo. Por ejemplo, son adecuados para su utilización catalizadores organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de plomo u octoato estannoso, o aminas, tales como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, trietilendiamina o trietilamina, mientras que son particularmente preferentes los catalizadores organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de plomo u octoato de estaño. Estos compuestos se pueden utilizar solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla. En el caso de utilizar un catalizador en la reacción de transesterificación mencionada anteriormente, el catalizador contenido en el líquido mezclado después de la reacción de transesterificación se puede utilizar como un catalizador en la reacción de descomposición térmica o se puede añadir catalizador fresco al carbamato de arilo cuando se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica.

Aunque en la presente realización no se requiere necesariamente la utilización de un disolvente de reacción, se utiliza, preferentemente, un disolvente inerte adecuado como disolvente de reacción con el fin de facilitar el procedimiento de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir alcanos, tales como hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros) o decano (incluyendo isómeros); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, xileno (incluyendo isómeros), etil benceno, diisopropilbenceno (incluyendo isómeros), dibutil benceno (incluyendo isómeros) o naftaleno; compuestos aromáticos sustituidos con un grupo halógeno o nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno o nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburos policíclicos, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno o dibenciltolueno (incluyendo isómeros); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano o etilciclohexano; cetonas, tales como metiletilcetona o acetofenona; ésteres, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo o ftalato de bencilbutilo; éteres y tioéteres, tales como éter de difenilo o sulfuro de difenilo; y sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido o difenilsulfóxido; y aceite de silicona. Estos disolventes se pueden utilizar solos o pueden utilizarse dos o más tipos como una mezcla.

Tal como se ha descrito anteriormente, aunque la reacción de descomposición térmica de la presente realización es una reacción por la que se forman el isocianato y el compuesto hidroxiaromático correspondientes a partir del carbamato de arilo, la reacción de descomposición térmica es una reacción en equilibrio. De este modo, con el fin de obtener de manera eficiente isocianato en esta reacción de descomposición térmica, es preferente eliminar, como mínimo, uno de los productos de esta reacción de descomposición térmica en forma de isocianato y compuesto hidroxiaromático del sistema de reacción de descomposición térmica en forma de un componente gaseoso mediante un procedimiento, tal como la destilación. Si se separa el isocianato o el compuesto hidroxiaromático como un componente gaseoso, puede determinarse arbitrariamente según los compuestos utilizados, y por ejemplo, se comparan los respectivos puntos de ebullición normales del isocianato y el compuesto hidroxiaromático, seguido de la eliminación del compuesto que tiene el menor punto de ebullición normal en forma de un componente gaseoso.

El carbamato de arilo también es susceptible a la aparición de reacciones secundarias, tal como las que se han descrito anteriormente, en el caso mantenerse a una temperatura elevada durante un largo periodo de tiempo, aunque en un grado mucho menor que el éster de ácido carbámico. Además, las reacciones secundarias mencionadas anteriormente también pueden ser inducidas por el isocianato formado mediante la reacción de descomposición térmica. De este modo, el tiempo durante el cual el carbamato de arilo y el isocianato se mantienen a una temperatura elevada es, preferentemente, lo más corto posible, y la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo, preferentemente, mediante un procedimiento continuo. Un procedimiento continuo se refiere a un procedimiento en el cual se suministra continuamente el carbamato de arilo al recipiente de reacción en el que se somete a una reacción de descomposición térmica y, como mínimo, se elimina el isocianato o el compuesto hidroxiaromático formados del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso.

Aunque se pueden utilizar materiales conocidos para el recipiente de reacción y líneas utilizadas para llevar a cabo la reacción de descomposición térmica, siempre que no tengan un efecto perjudicial sobre el carbamato de arilo o los productos en forma de compuesto hidroxiaromático e isocianato, pueden utilizarse, preferentemente, SUS304, SUS316 o SUS316L y similares, dado que son de bajo coste. No hay limitaciones particulares sobre el tipo de recipiente de reacción, y se puede utilizar un recipiente de reacción de tipo de tanque o un recipiente de reacción de tipo columna conocidos. Se utiliza, preferentemente, un recipiente de reacción que está provisto de líneas para extraer una mezcla de punto de ebullición bajo que contiene, como mínimo, el isocianato o el compuesto hidroxiaromático formados en la reacción de descomposición térmica desde el recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y para eliminar un líquido mixto que contiene carbamato de arilo sin reaccionar y los compuestos no extraídos en forma de líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción. Se utilizan diversos procedimientos conocidos para este recipiente de reacción, entre los ejemplos de los cuales se pueden incluir tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un

5 reactor provisto de un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de gotas descendientes, un reactor de flujo de goteo o una columna de borboteo, y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Son preferentes los procedimientos que utilizan un evaporador de película fina o un reactor de columna, desde el punto de vista de la eliminación de rápida de un componente de punto de ebullición bajo del sistema de reacción, a la vez que es preferente una estructura que tiene un área de contacto gas-líquido grande para transferir rápidamente el componente de punto de ebullición bajo formado a la fase gaseosa.

10 El recipiente de reacción está provisto, preferentemente, de una línea para suministrar el carbamato de arilo, una línea para la extracción de un componente gaseoso que contiene, como mínimo, el isocianato o el compuesto hidroxiaromático formado mediante la reacción de descomposición térmica, y una línea para la extracción de un líquido mixto que contiene compuestos que no se eliminan como un componente gaseoso y el carbamato de arilo sin reaccionar, la línea de extracción del componente gaseoso que contiene, como mínimo, el isocianato o el compuesto hidroxiaromático se encuentra, preferentemente, en una ubicación que permite que se extraiga el componente gaseoso desde el recipiente de reacción, y la línea para extraer los compuestos que contienen líquidos mixtos que no se eliminan como un componente gaseoso y el carbamato de arilo sin reaccionar se encuentra de manera particularmente preferente por debajo.

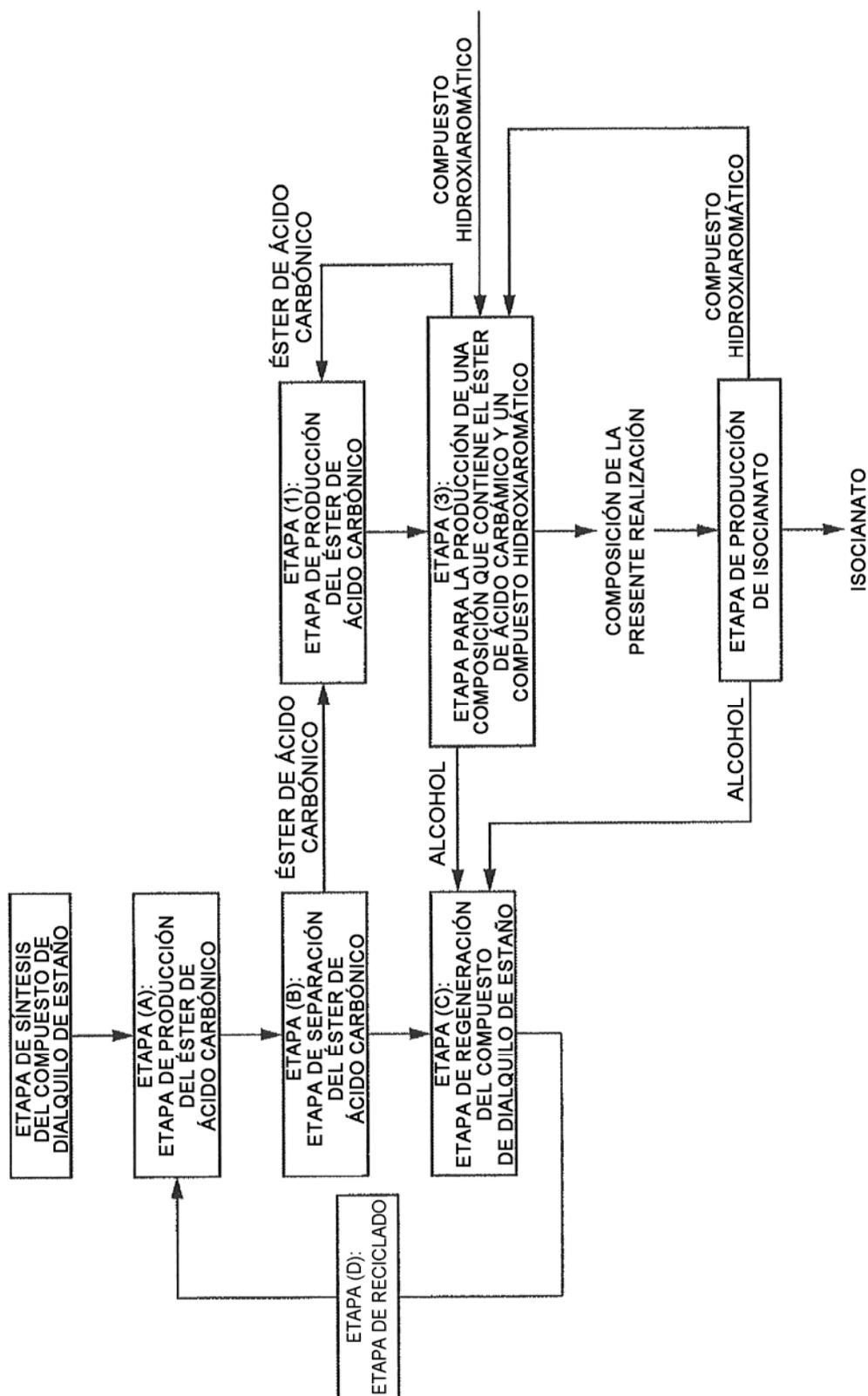
20 Además, puede unirse por separado una línea para el suministro de gas inerte y/o disolvente inerte líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción, y una línea puede estar unida también para la recirculación de la totalidad o una parte de la mezcla líquida que contiene carbamato de arilo sin reaccionar y compuestos no eliminados como un componente gaseoso del recipiente de reacción. Pueden añadirse, a cada línea, equipos para la atemperación, refrigeración o calentamiento, en consideración a la obstrucción y similares. Además, en el caso de utilizar el disolvente inerte mencionado anteriormente, el disolvente inerte puede estar en forma de un gas y/o un líquido.

25 El compuesto hidroxiaromático obtenido en la reacción de descomposición térmica se puede reutilizar como el compuesto hidroxiaromático en la etapa (3) en el procedimiento para producir la composición de la presente realización. Al reutilizar el compuesto hidroxiaromático, el compuesto hidroxiaromático se puede reutilizar después de purificarse mediante un procedimiento conocido, tal como la purificación por destilación. Además, se puede reutilizar toda la cantidad del compuesto hidroxiaromático obtenido en la reacción de descomposición térmica o se puede reutilizar sólo una parte del mismo.

35 La tabla 1 es una tabla que muestra el flujo del proceso de un ejemplo de un procedimiento modificado para la producción de isocianato, que combina la composición de la presente realización, una etapa para la producción de éster de ácido carbónico y la composición que utiliza el éster de ácido carbónico, una etapa para la producción de isocianato utilizando la composición, y la reutilización de alcohol y/o compuesto hidroxiaromático obtenido en cada etapa.

40 Tabla 1

TABLA 1



5 Se produce una mezcla que contiene el éster de ácido carbónico producido pasando a través de las etapas (A) y (B) y el éster carbámico en la etapa (1) utilizando compuestos amina. El éster de ácido carbónico y el exceso de alcohol subproducto contenido en esta mezcla se someten a separación por destilación en la etapa (3) en presencia de un compuesto hidroxiaromático, para obtener la composición de la presente realización que contiene éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático. El alcohol se reutiliza como el alcohol en la etapa de regeneración del compuesto de dialquilo de estaño de la etapa (C), mientras que el éster de ácido carbónico se reutiliza como el éster

de ácido carbónico de la etapa (1). A continuación, aunque el isocianato se produce utilizando la composición de la presente realización obtenida en la etapa (3), la producción de isocianato se puede llevar a cabo mediante un procedimiento en el que el isocianato se produce sometiendo la composición a una reacción de transesterificación, tal como la que se ha descrito anteriormente, mediante un procedimiento en el que el isocianato se produce mediante la producción de carbamato de arilo sometiendo la composición a una reacción de transesterificación y, a continuación, sometiendo el carbamato de arilo a una reacción de descomposición térmica, o mediante un procedimiento que combina ambos. En la etapa de producción de isocianato, el alcohol derivado del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático separados se reutilizan en la etapa de regeneración del compuesto de dialquilo de estaño de la etapa (C) y en la etapa para producir la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático de la etapa (3), respectivamente. También se pueden someter a una etapa de purificación y similares, además de las etapas descritas anteriormente.

La composición de la presente realización, tal como se ha descrito anteriormente, es una composición adecuada para la transferencia y el almacenamiento de ésteres de ácido carbámico, y esta composición permite que se inhiban reducciones en el rendimiento de éster de ácido carbámico provocadas por la desnaturalización térmica y similares. Además, la composición también se puede utilizar en la producción de isocianato, y el isocianato producido con esta composición se puede utilizar, preferentemente, como una materia prima de producción de espuma de poliuretano, pinturas, adhesivos y similares, haciéndola de este modo sumamente importante de forma industrial.

20 EJEMPLOS

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

25 <Procedimientos Analíticos>

1) Análisis de RMN

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

30 (1) Preparación de muestras de análisis de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn

Se pesaron, aproximadamente, 0,3 g de solución de muestra, seguido por la adición de, aproximadamente, 0,7 g de cloroformo pesado (99,8%, Aldrich Corp., EE.UU.) y, aproximadamente, 0,05 g de patrón interno en forma de tetrametil estaño (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y se mezclaron hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis de RMN.

(2) Análisis cuantitativo

40 Los análisis se realizaron para cada patrón y se realizaron análisis cuantitativos en las soluciones de muestra de análisis basándose en la curva de calibración resultante.

2) Cromatografía líquida

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

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

Disolvente de revelado: líquido mixto de hexano/tetrahidrofurano (80/20) (v/v)

Caudal del disolvente: 2 ml/min

Temperatura de la columna: 35°C

50 Detector: I. R. (refractómetro)

(1) Muestras de análisis de cromatografía líquida

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 se mezclaron hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis de cromatografía líquida.

(2) Análisis cuantitativo

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

3) Cromatografía de gases

65 Aparato: GC-2010, Shimadzu Corporation, Japón

Columna: columna DB-1, Agilent Technologies Corp., EE.UU., longitud: 30 m, diámetro interior: 0,250 mm, espesor de la película: 1,00 μm

Temperatura de la columna: mantenida a 50°C durante 5 minutos, seguido de aumento a un ritmo de 10°C/min hasta 200°C; mantenida a 200°C durante 5 minutos, seguido de aumento a un ritmo de 10°C/min hasta 300°C

Detector: FID

(1) Muestras de análisis de cromatografía de gases

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

(2) Análisis cuantitativo

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

[Ejemplo 1]

Etapa (1-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se colocaron 625 g (2,7 mol) de óxido de di-n-butil estaño (Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd., Japón) y 2.020 g (22,7 mol) de 3-metil-1-butanol (Kuraray Co., Ltd., Japón) en un matraz volumétrico de 5.000 ml en forma de pera. El matraz se conectó a un evaporador (R-144, Shibata Co., Ltd., Japón) al que estaba conectado un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) equipado con un controlador de temperatura, una bomba de vacío (G-50A, Ulvac Inc., Japón) y un controlador de vacío (VC-10S, Okano Seisakusho Co., Ltd.). La salida de la válvula de purga de este evaporador se conectó a una línea que contenía nitrógeno gaseoso a presión normal. Después de cerrar la válvula de purga del evaporador para reducir la presión dentro del sistema, la válvula de purga se abrió gradualmente para permitir que el nitrógeno fluyera en el sistema y volviera a la presión normal. La temperatura del baño de aceite se fijó a, aproximadamente, 145°C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. Después de calentar durante, aproximadamente, 40 minutos en presencia de nitrógeno a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador mantenida abierta, comenzó la destilación del 3-metil-1-butanol que contenía agua. Después de mantener en este estado durante 7 horas, la válvula de purga se cerró, la presión dentro del sistema se redujo gradualmente y se destiló el exceso de 3-metil-1-butanol con la presión dentro del sistema de 74 a 35 kPa. Después de que ya no apareciera fraccionamiento, el matraz se sacó del baño de aceite. Después de dejar enfriar el matraz hasta cerca de la temperatura ambiente (25°C), el matraz se sacó del baño de aceite, la válvula de purga se abrió gradualmente y la presión dentro del sistema se devolvió a la presión atmosférica. Se obtuvieron 1.173 g de líquido de reacción en el matraz. Sobre la base de los resultados de análisis de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C , se confirmó que se había obtenido 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano con un rendimiento del 99% basado en el óxido de di-n-butil estaño. A continuación, se repitió el mismo procedimiento 12 veces para obtener un total de 10.335 g de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano.

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) en un aparato de producción continua, tal como el mostrado en la figura 1. Se suministró 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano producido de la forma descrita anteriormente a un caudal 4.388 g/h desde una línea de transferencia -4- a un recipiente de reacción de tipo columna -102- relleno con relleno Metal Gauze CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y que tenía un diámetro interior de 151 mm y una longitud efectiva de 5.040 mm, y se suministró 3-metil-1-butanol purificado con una columna de destilación -101- a un caudal de 14.953 g/h desde una línea de transferencia -2-. La temperatura del líquido en el interior de recipiente de reacción -102- se controló a 160°C mediante un calentador y un calderín -112- y la presión se ajustó a, aproximadamente, 120 kPa-G con una válvula de control de presión. El tiempo de residencia en el recipiente de reacción fue de, aproximadamente, 17 minutos. Se bombearon 3-metil-1-butanol que contenía agua a un caudal de 15.037 g/h desde la parte superior del recipiente de reacción a través de una línea de transferencia -6- y 3-metil-1-butanol a un caudal de 825 g/h a través de línea de alimentación -1-, a la columna de destilación -101- rellena de relleno Metal Gauze CY Packing y provista de un calderín -111- y un condensador -121- para llevar a cabo la purificación por destilación. En la parte superior de la columna de destilación -101-, se condensó una fracción que contenía una concentración elevada de agua mediante el condensador -121- y se recuperó desde una línea de recuperación -3-. Se bombeó 3-metil-1-butanol purificado al recipiente de reacción de tipo columna -102- a través de la línea de transferencia -2- situada en la parte inferior de la columna de destilación -101-. Se obtuvo una composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño que contenía di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi)estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano desde la parte inferior del recipiente de reacción de tipo columna -102- y se suministró a un aparato de destilación en película fina -103- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) a través de una línea de transferencia -5-. Se separó por destilación el 3-metil-1-butanol en un aparato de destilación en película fina -103- y se devolvió al recipiente de reacción de tipo columna -102- a través de un condensador -123-, una línea de transferencia -8- y una línea de transferencia -9-. La composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño se bombeó desde la parte inferior del aparato de destilación en película fina -103- a través

de una línea de transferencia -7- y se suministró a un autoclave -104-, a la vez que se ajustó el caudal de di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi) estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 5.130 g/h. Se suministró dióxido de carbono al autoclave mediante una línea de transferencia -9-, a un caudal de 973 g/h, y la presión dentro del autoclave se mantuvo a 4 MPa-G. La temperatura dentro del autoclave se ajustó a 120°C, el tiempo de residencia se ajustó a, aproximadamente, 4 horas, y se llevó a cabo una reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño para obtener un líquido de reacción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Este líquido de reacción se transfirió a un tanque de descarbonización -105- a través de una línea de transferencia -10- y una válvula de control para eliminar el dióxido de carbono residual, y el dióxido de carbono se recuperó desde una línea de transferencia -11-. Posteriormente, el líquido de reacción se transfirió a un aparato de destilación en película fina -106- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) fijado a, aproximadamente, 142°C y, aproximadamente, 0,5 kPa a través de una línea de transferencia -12- y se suministró a la vez que se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 4.388 g/h para obtener una fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Por otro lado, el residuo de evaporación se hizo circular al recipiente de reacción de tipo columna -102- a través de la línea de transferencia -13- y la línea de transferencia -4-, a la vez que se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 4.388 g/h. La fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) se suministró a una columna de destilación -107- rellena de relleno Metal Gauze CY Packing y equipada con un calderín -117- y un condensador -127- a través de un condensador -126- y una línea de transferencia -14- a un caudal de 959 g/h, seguido de purificación por destilación para obtener el 99% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) de una línea de recuperación -16- a un caudal de 944 g/h. Cuando se analizó la composición del catalizador de alcóxido de alquil estaño de una línea de transferencia -13- mediante análisis de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C , se descubrió que contenía 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano, pero no contenía di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi)estaño. Después de llevar a cabo la operación continua mencionada anteriormente durante, aproximadamente, 240 horas, se extrajo la composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño desde una línea de extracción -16- a un caudal de 18 g/h, a la vez que se suministró 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano producido según el procedimiento anterior desde una línea de alimentación -17- a un caudal de 18 g/h.

Etapa (1-2): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)

Se colocaron 1.537 g (7,6 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenido en la etapa (1-2) y 220,8 g (1,9 moles) de hexametilendiamina (Aldrich Corp., EE.UU.) en un matraz volumétrico de 5 l de cuatro bocas, se colocó un agitador en el matraz, y se acoplaron al matraz un condensador Dimroth y una válvula de tres vías. Después de sustituir el interior del sistema con nitrógeno, el matraz se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 80°C seguido por la adición de 18,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol, Aldrich Corp., EE.UU.) con una jeringa para iniciar la reacción. Se recogieron adecuadamente muestras del líquido de reacción y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se terminó en el punto en el que ya no se detectó hexametilendiamina.

La solución resultante se depositó en una resina de intercambio iónico ácida de ácido sulfónico (Amberlyst-15, esférica, Rohm and Haas Co., EE.UU.) ajustada mediante la eliminación de la humedad y se suministró a una columna calentada a 65°C por una camisa externa para neutralizar el metóxido sódico en la solución.

Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía líquida, se descubrió que la solución contenía el 36,7% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo).

Etapa (1-3): Preparación de la composición

Se mezcló la solución obtenida en la etapa (1-2) y 2.218 g de 2,4-di-*terc*-amil-fenol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) para obtener una solución homogénea. La solución se suministró a un aparato de destilación molecular (MS-300, Sibata Scientific Technology, Ltd., Japón) a un caudal de 300 g/h y se eliminaron los componentes de punto de ebullición bajo a una temperatura de, aproximadamente, 130°C y una presión de, aproximadamente, 0,13 kPa para obtener 1.097 g de un destilado. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se determinó que el destilado fue una solución que contenía el 69,2% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 29,0% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando se analizó el residuo de destilación obtenido en el matraz por cromatografía líquida, se determinó que el residuo de destilación contenía el 22,7% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) basado en hexametilendiamina fue del 98%. La composición tenía una relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) respecto a 2,4-di-*terc*-amil-fenol de 1: 5,0. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) fue del 22,6% en peso.

[Ejemplo 2]

Etapa (2-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (2-2): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)

Se obtuvo una solución que contenía el 31,3% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 2.039 g (10,1 mol) del carbonato bis(3-metilbutilo) obtenidos en la etapa (2-1), utilización de 244 g (2,1 moles) de hexametildiamina, y utilización de 20,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (2-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.097 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (2-2) y 3.560 g de 2-fenilfenol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) en lugar de 2,4-di-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 75,1% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 22,0% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 16,9% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) basado en hexametildiamina fue del 97%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) y 2-fenilfenol fue de 1:9,9. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) fue del 16,9% en peso.

[Ejemplo 3]

Etapa (3-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutil) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (3-2): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)

Se obtuvo una solución que contenía el 28,4% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 2.630 g (13,0 mol) del carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenidos en la etapa (3-1), la utilización de 291 g (2,5 moles) de hexametildiamina, y la utilización de 24,1 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (3-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 2.068 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (3-2) y 2.401 g de 2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) en lugar de 2,4-di-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 79,3% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 20,3% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 25,5% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) basado en hexametildiamina fue del 97%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) respecto a 2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol fue de 1:3,0. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) fue del 25,3% en peso.

[Ejemplo 4]

Etapa (4-1): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo

Se obtuvo una solución que contenía el 33,4% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo realizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 1.517 g (16,8 mol) de carbonato de dimetilo (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 325 g (2,8 moles) de hexametildiamina y utilizando 5,4 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (4-2): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.326 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (4-1) y 6.493 g de 2,6-xilenol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol y ajustando la presión dentro del aparato a 13,1 kPa. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 77,9% en peso de carbonato de dimetilo y el 12,8% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 8,8%

en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo, y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo basado en hexametildiamina fue del 95%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo respecto a 2,6-xilenol fue de 1:19,6. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 180°C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo fue del 8,8% en peso.

[Ejemplo 5]

Etapa (5-1): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo

Se obtuvo una solución que contenía el 44,6% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo realizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 1.113 g (12,3 mol) de carbonato de dimetilo (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), la utilización de 325 g (2,8 moles) de hexametildiamina y la utilización de 5,4 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (5-2): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.086 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (5-1) y 13.915 g de 2,4,6-trimetilfenol (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol, y ajustando que la presión dentro del aparato a 13,1 kPa. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 54,4% en peso de carbonato de dimetilo y el 15,7% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 4,4% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo, y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo basado en hexametildiamina fue del 96%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo respecto a 2,4,6-trimetilfenol fue de 1:37,1. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo fue del 4,3% en peso.

[Ejemplo 6]

Etapa (6-1): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo

Se obtuvo una solución que contenía el 22,5% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo realizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 1.987 g (22,0 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), la utilización de 256 g (2,2 moles) de hexametildiamina, y la utilización de 4,2 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (6-2): Producción de la composición

Se obtuvieron 2.234 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (6-1) y 11.092 g de 2-etoxifenol (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol, y ajustando la presión dentro del aparato a 13,1 kPa. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 69,0% en peso de carbonato de dimetilo y el 5,9% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 4,5% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo, y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo basado en hexametildiamina fue del 96%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo respecto a 2-etoxifenol fue de 1:36,1. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 15 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo fue del 4,3% en peso.

[Ejemplo 7]

Etapa (7-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se colocaron 692 g (2,78 mol) de óxido de di-n-butil estaño y 2.000 g (27 moles) de 1-butanol (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en un matraz volumétrico de 3.000 ml en forma de pera. El matraz, que contenía la mezcla en forma de una suspensión de color blanco se conectó a un evaporador al que estaba conectado un baño de aceite equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío y un controlador de vacío. La salida de la válvula de purga de este evaporador se conectó a una línea que contenía nitrógeno gaseoso a presión normal. Después de cerrar la válvula de purga del evaporador para reducir la presión dentro del sistema, la válvula de purga se abrió gradualmente para permitir que el nitrógeno fluyera en el sistema y volver a la presión normal. La temperatura del baño de aceite se fijó a, aproximadamente, 126°C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. Después de agitar y calentar durante, aproximadamente, 30 minutos a presión normal con la válvula de purga del evaporador mantenida abierta, la mezcla hirvió y comenzó la destilación de un componente de punto de

ebullición bajo. Después de mantenerla en este estado durante 8 horas, se cerró la válvula de purga, se redujo gradualmente la presión dentro del sistema, y se destiló el componente de punto de ebullición bajo restante con la presión dentro del sistema de 76 a 54 kPa. Después de que ya no apareciera el componente de punto de ebullición bajo, el matraz se sacó del baño de aceite. El líquido de reacción se había convertido en un líquido transparente. Posteriormente, el matraz se sacó del baño de aceite, la válvula de purga se abrió gradualmente y la presión dentro del sistema se devolvió a la presión normal. Se obtuvieron en el matraz 952 g de líquido de reacción. Sobre la base de los resultados de análisis de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C , se obtuvo el producto 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano con un rendimiento del 99% basado en el óxido de di-n-butil estaño. A continuación, se repitió el mismo procedimiento 12 veces para obtener un total de 11.480 g de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano.

Se produjo éster de ácido carbónico en un aparato de producción continua como el mostrado en la figura 1. Se suministró 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano producido de la forma descrita anteriormente a un caudal de 4.201 g/h desde una línea de alimentación -4- a un recipiente de reacción de tipo columna -102- relleno de Mellapak 750Y Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y que tenía un diámetro interior de 151 mm y una longitud efectiva de 5.040 mm, y se suministró 1-butanol purificado con una columna de destilación -101- a un caudal de 24.717 g/h desde una línea de alimentación -2-. La temperatura del líquido en el interior de recipiente de reacción -102- se controló a 160°C mediante un calentador y un calderín -112- y se ajustó la presión a, aproximadamente, 250 kPa-G con una válvula de control de presión. El tiempo de residencia en el recipiente de reacción fue de, aproximadamente, 10 minutos. Se bombearon 1-butanol que contenía agua a un caudal de 24.715 g/h desde la parte superior del recipiente de reacción a través de una línea de transferencia -6-, y 1-butanol a un caudal de 824 g/h a través de la línea de alimentación -1-, a la columna de destilación -101- rellena de Metal Gauze CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y provista de un calderín -111- y un condensador -121-, para llevar a cabo la purificación por destilación. En la parte superior de la columna de destilación -101-, se condensó una fracción que contenía una concentración elevada de agua por el condensador -121- y se recuperó desde una línea de transferencia -3-. Se bombeó 1-butanol purificado a través de la línea de transferencia -2- situada en la parte inferior de la columna de destilación -101-. Se obtuvo una composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño que contenía di-n-butóxido de di-n-butil-estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano desde la parte inferior del recipiente de reacción de tipo columna -102- y se suministró a un aparato de destilación en película fina -103- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) a través de una línea de transferencia -5-. Se separó por destilación el 1-butanol en un aparato de destilación en película fina -103- y se devolvió al recipiente de reacción de tipo columna -102- a través del condensador -123-, la línea de transferencia -8- y la línea de transferencia -4-. La composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño se bombeó desde la parte inferior del aparato de destilación en película fina -103- a través de la línea de transferencia -7- y se suministró al autoclave -104-, a la vez que se ajustó el caudal de los componentes activos en forma de dibutóxido de dibutilestaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 4.812 g/h. El dióxido de carbono se suministró al autoclave mediante una línea de alimentación -9- a un caudal de 973 g/h, y la presión dentro del autoclave se mantuvo a 4 MPa-G. La temperatura dentro del autoclave se ajustó a 120°C, el tiempo de residencia se ajustó a, aproximadamente, 4 horas, y se llevó a cabo una reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño para obtener un líquido de reacción que contenía carbonato de dibutilo. Este líquido de reacción se transfirió al tanque de descarbonización -105- a través de la línea de transferencia -10- y una válvula de control para eliminar el dióxido de carbono residual, y el dióxido de carbono se recuperó desde la línea de transferencia -11-. Posteriormente, el líquido de reacción se bombeó a un aparato de destilación en película fina -106- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) ajustado a, aproximadamente, 140°C y, aproximadamente, 1,4 kPa a través de la línea de transferencia -12- y se suministró a la vez que se ajustó el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 4.201 g/h para obtener una fracción que contenía carbonato de dibutilo. Por otro lado, el residuo de evaporación se hizo circular al recipiente de reacción de tipo columna -102- a través de la línea de transferencia -13- y la línea de transferencia -4-, a la vez que se ajustó el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 4.201 g/h. Se suministró la fracción que contenía carbonato de dibutilo a la columna de destilación -107- rellena de relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y equipada con un calderín -117- y un condensador -127- a través del condensador -126- y la línea de transferencia -14- a un caudal de 830 g/h, seguido de la purificación por destilación para obtener el 99% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) desde la línea de transferencia -16- a un caudal de 814 g/h. Cuando se analizó la composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño de la línea de transferencia -13- mediante análisis de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C , se descubrió que contenía 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano pero no contenía di-n-butóxido de di-n-butil estaño. Después de llevar a cabo la operación continua mencionada anteriormente durante, aproximadamente, 600 horas, se extrajo la composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño desde la línea de extracción -16- a un caudal de 16 g/h, a la vez que se suministró 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)diestannoxano producido según el procedimiento anterior desde la línea de alimentación -17- a un caudal de 16 g/h.

Etapa (7-2): Producción de N,N'-hexanodil-bis-carbamato de dibutilo

Se obtuvo una solución que contenía el 18,7% en peso de N,N'-hexanodil-bis-carbamato de dibutilo realizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 2.760 g (15,8 mol) de

carbonato de dibutilo obtenido en la etapa (7-1) en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), la utilización de 209 g (1,8 moles) de hexametilendiamina, y la utilización de 10,4 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

5 Etapa (7-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 2.241 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (7-2) y 3.957 g de 2,6-dimetoxifenol (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol, y ajustando la presión dentro del aparato a 13,1 kPa. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 85,1% en peso de carbonato de dibutilo y el 5,4% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 12,3% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo, y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo basándose en hexametilendiamina fue del 95%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo respecto a 2,6-dimetoxifenol fue de 1:14,1. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 12 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo fue del 12,3% en peso.

[Ejemplo 8]

20 Etapa (8-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo carbonato de dibutilo utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (7-1) del ejemplo 7.

25 Etapa (8-2): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo

Se obtuvo una solución que contenía el 28,8% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo realizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 1.821 g (10,5 mol) de carbonato de dibutilo obtenido en la etapa (8-1) en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), la utilización de 221 g (1,9 moles) de hexametilendiamina, y la utilización de 11,0 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

30 Etapa (8-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.488 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (8-2) y 8.710 g de 4-nonilfenol (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol, y ajustando la presión dentro del aparato a 13,1 kPa. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 75,2% en peso de carbonato de dibutilo y el 17,7% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 6,2% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo, y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo basándose en hexametilendiamina fue del 83%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo respecto a 4-nonilfenol fue de 1:24,7. Esta composición fue un líquido a 70°C, y después de mantenerla a 70°C en una atmósfera de nitrógeno durante 70 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo fue del 6,2% en peso.

45 [Ejemplo 9]

Etapa (9-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

50 Etapa (9-2): Producción de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo

Se colocaron 2.549 g (12,6 mol) de carbonato bis(3-metilbutilo) obtenido en la etapa (9-1) y 358 g (2,1 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Aldrich Corp., EE.UU.) en un matraz volumétrico de 5 l de cuatro bocas, se colocó un agitador en el matraz y se acopló un condensador Dimroth y una válvula de tres vías. Después de sustituir el interior del sistema con nitrógeno, se sumergió el matraz en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 80°C seguido de la adición de 20,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol) con una jeringa para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se terminó en el punto en el que ya no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

La solución resultante se colocó en una resina de intercambio iónico básica de ácido sulfónico (Amberlyst-15, esférica, Rohm and Haas Co., EE.UU.) ajustada mediante la eliminación de humedad y se suministró a una columna calentada a 65°C mediante una camisa externa para neutralizar el metóxido sódico en la solución.

Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía líquida, se descubrió que la solución contenía el 28,2% en peso de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo.

5 Etapa (9-3): Preparación de la composición

La solución obtenida en la etapa (9-2) y 4.654 g de 2,4-di-*terc*-amilfenol se mezclaron para obtener una solución homogénea. La solución se suministró a un aparato de destilación molecular (MS-300, Sibata Scientific Technology, Ltd., Japón) a un caudal de 300 g/h y se eliminaron los componentes de punto de ebullición bajo a una temperatura de, aproximadamente, 130°C y una presión de, aproximadamente, 0,13 kPa para obtener 2.398 g de un destilado.

10 Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se determinó que el destilado fue una solución que contenía el 68,4% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 14,3% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando se analizó el residuo de destilación obtenido en el matraz por cromatografía líquida, se determinó que el residuo de destilación contenía el 15,6% en peso de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo y el rendimiento de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 96%. La composición tenía una relación estequiométrica de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo respecto a 2,4-di-*terc*-amilfenol de 1:9,1. Esta composición fue un líquido a 80°C, y después de mantenerla a 80°C en una atmósfera de nitrógeno durante 100 días, la concentración de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo fue del 15,5% en peso.

20 [Ejemplo 10]

Etapa (10-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

25 Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (10-2): Producción de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo

30 Se obtuvo una solución que contenía el 33,0% en peso de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-2) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de 2.124 g (10,5 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenido en la etapa (10-1), la utilización de 358 g (2,1 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y la utilización de 20,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

35 Etapa (10-3): Producción de la composición

40 Se obtuvieron 1.618 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-3) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (10-2) y 2.625 g de 2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol en lugar de 2,4-di-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 76,1% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 21,5% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 23,2% en peso de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo, y el rendimiento de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 95%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo respecto a 2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol fue de 1:3,9. Esta composición fue un líquido a 170°C, y después de mantenerla a 179°C en una atmósfera de nitrógeno durante 3 días, la concentración de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo fue del 23,1% en peso.

50 [Ejemplo 11]

Etapa (11-1): Producción de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo

55 Se obtuvo una solución que contenía el 38,2% en peso de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-2) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de 1.820 g (20,2 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), la utilización de 545 g (3,2 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y la utilización de 12,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

60 Etapa (11-2): Producción de la composición

65 Se obtuvieron 2.027 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-3) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (11-1) y 16.270 g de 2,6-xilenol en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol, y ajustando la presión dentro del aparato a 13,1 kPa. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 59,0% en peso de carbonato de dimetilo y el 9,6% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que

el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 5,1% en peso de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo, y el rendimiento de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 95%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo respecto a 2,6-xilenol fue de 1:43,3. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 días, la concentración de 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de 3-metilbutilo o fue del 5,1% en peso.

[Ejemplo 12]

Etapa (12-1): Producción de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo

Se obtuvo una solución que contenía el 46,7% en peso de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-2) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de 1.214 g (13,4 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 478 g (2,8 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y utilizando 10,8 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (12-2): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.427 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-3) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (12-1) y 11.960 g de 2,4,6-trimetilfenol en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol, y ajustando la presión dentro del aparato a 13,1 kPa. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 71,2% en peso de carbonato de dimetilo y el 17,1% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 6,0% en peso de 33-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo, y el rendimiento de 33-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 94%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo respecto a 2,4,6-trimetilfenol fue 1:32,7. Esta composición fue un líquido a 150°C, y después de mantenerla a 150°C en una atmósfera de nitrógeno durante 2 días, la concentración de 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo fue del 6,0% en peso.

[Ejemplo 13]

Etapa (13-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo carbonato de dibutilo utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (7-1) del ejemplo 7.

Etapa (13-2): Producción de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo

Se obtuvo una solución que contenía el 35,6% en peso de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-2) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de 2.342 g (13,4 mol) de carbonato de dibutilo obtenido en la etapa (13-1), la utilización de 477 g (2,8 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y la utilización de 20,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (13-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.633 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-3) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (13-2) y 5.805 g de 4-nonilfenol en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 82,6% en peso de carbonato de dibutilo y el 10,4% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 14,1% en peso de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo y el rendimiento de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 90%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo respecto a 4-nonilfenol fue de 1:10,2. Esta composición fue un líquido a 30°C, y después de mantenerla a 30°C en una atmósfera de nitrógeno durante 100 días, la concentración de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo fue del 13,9% en peso.

[Ejemplo 14]

La etapa (14-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo carbonato de dibutilo utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (7-1) del ejemplo 7.

Etapa (14-2): Producción de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo

Se obtuvo una solución que contenía el 28,3% en peso de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-2) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de 3.403 g (19,5 mol) de carbonato de dibutilo obtenido en la etapa (14-1), utilizando 528 g (3,1 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y utilizando 12,0 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (14-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 2.814 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (9-3) del ejemplo 9, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (14-2) y 9.443 g de 2,4-dimetoxifenol en lugar de 2,4-di-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 81,0% en peso de carbonato de dibutilo y el 15,3% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación en el matraz contenía el 10,3% en peso de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo y el rendimiento de 33-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo sobre la base de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 94,1%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo respecto a 2,4-dimetoxifenol fue de 1:20,8. Esta composición fue un líquido a 30°C, y después de mantenerla a 30°C en atmósfera de nitrógeno durante 90 días, la concentración de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo fue del 10,0% en peso.

[Ejemplo 15]

Etapa (15-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo carbonato de dibutilo utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (7-1) del ejemplo 7.

Etapa (15-2): Producción de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo

Se colocaron 2.305 g (13,2 moles) de carbonato de dibutilo obtenido en la etapa (15-1) y 442 g (2,1 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., EE.UU.) en un matraz volumétrico de 5 l de cuatro bocas, se colocó un agitador en el matraz, y se acoplaron al matraz un condensador Dimroth y una válvula de tres vías. Después de sustituir el interior del sistema con nitrógeno, se sumergió el matraz en un baño de aceite calentado a 80°C seguido de la adición de 20,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol) con una jeringa para iniciar la reacción. Se recogieron adecuadamente muestras del líquido de reacción y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se terminó en el punto en el que ya no se detectó 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina).

La solución resultante se colocó en una resina de intercambio iónico básica de ácido sulfónico (Amberlyst-15, esférica, Rohm and Haas Co., EE.UU.) ajustada mediante la eliminación de la humedad y se suministró a una columna calentada a 65°C mediante una camisa externa para neutralizar el metóxido sódico en la solución.

Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía líquida, se descubrió que la solución contenía el 30,8% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo.

Etapa (15-3): Preparación de la composición

La solución obtenida en la etapa (15-2) y 6.023 g de 2-*terc*-amilfenol se mezclaron para obtener una solución homogénea. La solución se suministró a un aparato de destilación molecular (MS-300, Sibata Scientific Technology, Ltd., Japón) a un caudal de 300 g/h y se eliminaron los componentes de punto de ebullición bajo a una temperatura de, aproximadamente, 130°C y una presión de, aproximadamente, 0,13 kPa para obtener 1.977 g de un destilado. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se determinó que el destilado fue una solución que contenía el 78,2% en peso de carbonato de dibutilo y el 15,2% en peso de 1-butanol. Además, cuando se analizó el residuo de destilación obtenido en el matraz por cromatografía líquida, se determinó que el residuo de destilación contenía el 12,4% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo y el rendimiento de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 97%. La composición tenía una relación estequiométrica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo respecto a 2-*terc*-amil-fenol de 1:17,6. Esta composición fue un líquido a 30°C, y después de mantenerla a 30°C en una atmósfera de nitrógeno durante 85 días, la concentración de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo fue del 12,2% en peso.

[Ejemplo 16]

Etapa (16-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (16-2): Producción de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo)

5 Se obtuvo una solución que contenía el 34,7% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo) llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-2) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de 2.270 g (11,2 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) en lugar de carbonato de dibutilo, utilizando 463 g (2,2 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., EE.UU.), y utilizando 21,2 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

10 Etapa (16-3): Producción de la composición

15 Se obtuvieron 1.775 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-3) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (16-2) y utilizando 2.476 g de 2,4-di-*terc*-amil-fenol en lugar de 2-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 75,7% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 16,9% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 27,5% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo) basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 96%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo) respecto a 2,4-di-*terc*-amil-fenol fue de 1:4,7. Esta composición fue un líquido a 30°C, y después de mantenerla a 30°C en una atmósfera de nitrógeno durante 85 días, la concentración de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo) fue del 27,2% en peso.

25 [Ejemplo 17]

La etapa (17-1): Producción de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo

30 Se obtuvo una solución que contenía el 48,3% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-2) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de 1.150 g (12,7 moles) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de dibutilo, utilizando 547 g (2,6 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., EE.UU.) y la utilización de 25,1 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

35 Etapa (17-2): Producción de la composición

40 Se obtuvieron 1.045 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-3) del ejemplo 15 con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (17-1) y utilizando 5.287 g de 2,4-diisopropilfenol en lugar de 2-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 63,8% en peso de carbonato de dimetilo y el 15,1% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 13,6% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo, y el rendimiento de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 95%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo respecto a 2,4-diisopropilfenol fue de 1:11,5. Esta composición fue un líquido a 30°C, y después de mantenerla a 30°C en una atmósfera de nitrógeno durante 98 días, la concentración de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo fue del 13,2% en peso.

50 [Ejemplo 18]

Etapa (18-1): Producción de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo

55 Se obtuvo una solución que contenía el 42,6% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-2) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de 1.625 g (18,0 moles) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de dibutilo, la utilización de 631 g (3,0 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., EE.UU.), y la utilización de 17,4 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

60 Etapa (18-2): Producción de la composición

65 Se obtuvieron 1.699 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-3) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (18-1) y utilizando 9.600 g de 2,6-xilenol en lugar de 2-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 62,6% en peso de carbonato de dimetilo y el 10,9% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 9,4% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo, y el rendimiento de

4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 97%, esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo respecto a 2,6-xilenol fue 1:25,7. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 3 días, la concentración de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dimetilo fue del 9,2% en peso.

[Ejemplo 19]

Etapa (19-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (19-2): Producción de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo)

Se obtuvo una solución que contenía el 29,5% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo) llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-2) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de 3.010 g (14,9 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenido en la etapa (16-1) en lugar de carbonato de dibutilo, utilizando 505 g (2,4 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y utilizando 23,1 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (19-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 2.511 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-3) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (19-2) y utilizando 5.492 g de 2-fenilfenol en lugar de 2-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 79,0% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 16,1% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 15,0% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo) basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 91,2%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo) respecto a 2-fenilfenol fue de 1:14,1. Esta composición fue un líquido a 150°C, y después de mantenerla a 150°C en una atmósfera de nitrógeno durante 1 día, la concentración de 4,4'-metilen-diciclohexil carbamato de bis(3-metilbutilo) fue del 13,3% en peso.

[Ejemplo 20]

La etapa (20-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo carbonato de dibutilo utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (7-1) del ejemplo 7.

Etapa (20-2): Producción de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo

Se obtuvo una solución que contenía el 33,0% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-2) del ejemplo 15 con la excepción de la utilización de 3.133 g (18,0 mol) de carbonato de dibutilo obtenido en la etapa (20-1), utilizando 652 g (3,1 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), y la utilización de 29,9 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (20-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 2.533 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (15-3) del ejemplo 15, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (20-2) y utilizando 4.025 g de 4-*terc*-butilfenol en lugar de 2-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 78,8% en peso de carbonato de dibutilo y el 17,4% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 21,4% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo, y el rendimiento de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 87,4%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo respecto a 4-*terc*-butilfenol fue de 1:9,7. Esta composición fue un líquido a 100°C, y después de mantenerla a 100°C en una atmósfera de nitrógeno durante 30 días, la concentración de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de dibutilo fue del 21,0% en peso.

[Ejemplo 21]

Etapa (21-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (21-2): Producción de toluen-2,4-dicarbamato de bis(3-metilbutilo)

Se colocaron 1.529 g (7,6 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenido en la etapa (21-1) y 257 g (2,1 mol) de 2,4-toluendiamina (Aldrich Corp., EE.UU.) en un matraz volumétrico de 5 l de cuatro bocas, se colocó un agitador en el matraz, y se acoplaron al matraz un condensador Dimroth y una válvula de tres vías. Después de sustituir el interior del sistema con nitrógeno, se sumergió el matraz en un baño de aceite calentado a 80°C, seguido de la adición de 28,4 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol) con una jeringa para iniciar la reacción. Se recogieron adecuadamente muestras del líquido de reacción y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se terminó en el punto en el que ya no se detectó 2,4-toluendiamina.

La solución resultante se colocó en una resina de intercambio iónico básica de ácido sulfónico (Amberlyst-15, esférica, Rohm and Haas Co., EE.UU.) ajustada mediante la eliminación de la humedad y se suministró a una columna calentada a 65°C mediante una camisa externa para neutralizar el metóxido sódico en la solución.

Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía líquida, se descubrió que la solución contenía el 39,8% en peso de toluen-2,4-dicarbamato de bis(3-metilbutilo).

Etapa (21-3): Preparación de la composición

Se mezclaron la solución obtenida en la etapa (21-2) y 5.411 g de 2,6-xilenol para obtener una solución homogénea. La solución se suministró a un aparato de destilación molecular (MS-300, Sibata Scientific Technology, Ltd., Japón) a un caudal de 300 g/h y se eliminaron los componentes de punto de ebullición bajo a una temperatura de, aproximadamente, 130°C y una presión de, aproximadamente, 0,13 kPa para obtener 1.461 g de un destilado. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se determinó que el destilado fue una solución que contenía el 46,4% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 23,9% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando se analizó el residuo de destilación obtenido en el matraz por cromatografía líquida, se determinó que el residuo de destilación contenía el 12,3% en peso de toluen-2,4-dicarbamato de bis(3-metilbutilo) y el rendimiento de toluen-2,4-dicarbamato de bis(3-metilbutilo) basado en 2,4-toluendiamina fue del 95%. La composición tenía una relación estequiométrica de toluen-2,4-dicarbamato de bis(3-metilbutilo) respecto a 2-*terc*-amil-fenol de 1:20,3. Esta composición fue un líquido a 120°C, y después de mantenerla a 120°C en una atmósfera de nitrógeno durante 2 días, la concentración de toluen-2,4-dicarbamato de bis(3-metilbutilo) fue del 12,1% en peso.

[Ejemplo 22]

Etapa (22-1): Producción de toluen-2,4-dicarbamato de dimetilo

Se obtuvo una solución que contenía el 33,1% en peso de toluen-2,4-dicarbamato de dimetilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (21-2) del ejemplo 21, con la excepción de la utilización de 1.422 g (15,8 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), la utilización de 305 g (2,5 mol) de 2,4-toluendiamina, y la utilización de 33,8 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (22-2): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.179 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (21-3) del ejemplo 21, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (22-1) y utilizando 5.554 g de 2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol en lugar de 2,6-xilenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 81,2% en peso de carbonato de dimetilo y el 13,0% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 9,4% en peso de toluen-2,4-dicarbamato de dimetilo, y el rendimiento de toluen-2,4-dicarbamato de dimetilo basado en 2,4-toluendiamina fue del 96%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de toluen-2,4-dicarbamato de dimetilo respecto a 2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol fue de 1:6,9. Esta composición fue un líquido a 130°C, y después de mantenerla a 130°C en una atmósfera de nitrógeno durante 1 día, la concentración de toluen-2,4-dicarbamato de dimetilo fue del 12,8% en peso.

[Ejemplo 23]

Etapa (23-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (23-2): Producción de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de bis(3-metilbutilo)

Se colocaron 2.634 g (13,0 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenido en la etapa (23-1) y 416,3 g (2,1 mol) de 4,4'-metilendianilina (Aldrich Corp., EE.UU.) en un matraz volumétrico de 5 l de cuatro bocas, se colocó un agitador

en el matraz, y se acoplaron al matraz un condensador Dimroth y una válvula de tres vías. Después de sustituir el interior del sistema con nitrógeno, se sumergió el matraz en un baño de aceite calentado a 80°C seguido de la adición de 16,2 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol) con una jeringa para iniciar la reacción. Se recogieron adecuadamente muestras del líquido de reacción y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se terminó en el punto en el que ya no se detectó 4,4'-metilendianilina.

La solución resultante se colocó en una resina de intercambio iónico básica de ácido sulfónico (Amberlyst-15, esférica, Rohm and Haas Co., EE.UU.) ajustada mediante la eliminación de la humedad y se suministró a una columna calentada a 65°C mediante una camisa externa para neutralizar el metóxido sódico en la solución.

Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía líquida, se descubrió que la solución contenía el 28,6% en peso de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de bis(3-metilbutilo).

Etapa (23-3): Preparación de la composición

Se mezclaron la solución obtenida en la etapa (23-2) y 2.339 g de 2,4-di-*terc*-amilfenol para obtener una solución homogénea. La solución se suministró a un aparato de destilación molecular (MS-300, Sibata Scientific Technology, Ltd., Japón) a un caudal de 300 g/h y se eliminaron los componentes de punto de ebullición bajo a una temperatura de, aproximadamente, 130°C y una presión de, aproximadamente, 0,13 kPa para obtener 2.341 g de un destilado. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se determinó que el destilado fue una solución que contenía el 74,5% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 14,9% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando se analizó el residuo de destilación obtenido en el matraz por cromatografía líquida, se determinó que el residuo de destilación contenía el 28,6% en peso de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de bis(3-metilbutilo) basado en 4,4'-metilendianilina fue del 95%. La composición tenía una relación estequiométrica de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de bis(3-metilbutilo) respecto a 2,4-di-*terc*-amilfenol de 1:4,5. Esta composición fue un líquido a 30°C, y después de mantenerla a 30°C en una atmósfera de nitrógeno durante 10 días, la concentración de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de bis(3-metilbutilo) fue del 28,3% en peso.

[Ejemplo 24]

Etapa (24-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo carbonato de dibutilo utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (7-1) del ejemplo 7.

Etapa (24-2): Producción de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de dibutilo

Se obtuvo una solución que contenía el 36,9% en peso de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de dibutilo llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (23-2) del ejemplo 23, con la excepción de la utilización de 1.622 g (9,3 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 377 g (1,9 mol) de 4,4'-metilendianilina, y la utilización de 11,0 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (24-3): Producción de la composición

Se obtuvieron 1.430 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (23-3) del ejemplo 23, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (24-2) y utilizando 1.988 g de 2,4,6-trimetilfenol en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 66,5% en peso de carbonato de dibutilo y el 18,8% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 28,8% en peso de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de dibutilo, y el rendimiento de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de dibutilo basado en 4,4'-metilendianilina fue del 96%. Esta solución era una composición en la que la relación estequiométrica de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de dibutilo respecto a 2,4,6-trimetilfenol fue de 1:7,2. Esta composición fue un líquido a 120°C, y después de mantenerla a 120°C en una atmósfera de nitrógeno durante 3 días, la concentración de N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbamato de dibutilo fue del 28,2% en peso.

[Ejemplo 25]

Producción de diisocianato de hexametileno a partir de la composición de N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)/2,4-di-*terc*-amilfenol

Se añadieron 58,7 g de dilaurato de dibutilestaño (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) a la composición obtenida en la etapa (1-3) del ejemplo 1 para obtener una solución homogénea.

Se llevó a cabo una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción, tal como se muestra en la figura 2 utilizando esta solución.

Un aparato de destilación en película fina -202- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a, aproximadamente, 1,3 kPa. La solución anterior se colocó en un tanque de alimentación -201- y se suministró al aparato de destilación en película fina a un caudal de, aproximadamente, 980 g/h a través de una línea -21-. Se extrajo un componente líquido desde una línea -23- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -202- y se devolvió al tanque de alimentación -201- a través de una línea -24-. Se extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno, 3-metil-1-butanol y 2,4-di-*terc*-amilfenol desde una línea -22- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -202-. El componente gaseoso se introdujo en una columna de destilación -203-, seguido de la separación del 3-metil-1-butanol, y una parte de un componente de punto de ebullición elevado se devolvió al tanque de alimentación -201- a través de una línea -26- provista en el fondo de la columna de destilación -203-, a través de la línea -24-. Se extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,4-di-*terc*-amilfenol desde una línea -27- provista en la columna de destilación -203-, y se introdujo en una columna de destilación -204-. Después de reaccionar durante 13 horas, se recuperaron 294 g de una solución desde la línea -32-. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ¹H y ¹³C, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento basado en hexametilendiamina fue del 91,9%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

[Ejemplo 26]

Producción de diisocianato de hexametileno a partir de la composición de N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)/2-fenilfenol

Se recuperaron 301 g de una solución desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 25, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (2-3) del ejemplo 2 en lugar de la composición obtenida en la etapa (1-3) de ejemplo 1, y la utilización de 64,2 g de dilaurato de dibutilestaño (calidad de laboratorio). Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ¹H y ¹³C, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento basado en hexametilendiamina fue del 85,2%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

[Ejemplo 27]

Producción de diisocianato de hexametileno a partir de la composición de N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)/2,4-bis(α,α -dimetilbencilo)fenol

Se recuperaron 378 g de una solución de la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 25, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (3-3) del ejemplo 3 en lugar de la composición obtenida en la etapa (1-3) de ejemplo 1, y la utilización de 76,4 g de dilaurato de dibutilestaño (calidad de laboratorio). Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ¹H y ¹³C, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento basado en hexametilendiamina fue del 90,0%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

[Ejemplo 28]

Producción de diisocianato de hexametileno a partir de la composición de N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)/2,6-xilenol

Etapa (28-1): Producción de N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de di(2,6-dimetilfenilo) mediante transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se añadieron 83,9 g de dilaurato de dibutilestaño a la composición obtenida en la etapa (4-3) del ejemplo 4 para obtener una solución homogénea. La solución se introdujo en un tanque de alimentación -401-. Un aparato de destilación en película fina -402- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 240°C y se sustituyó el interior del aparato de destilación en película fina con nitrógeno a presión atmosférica. Se suministró la solución al aparato de destilación en película fina a un caudal de, aproximadamente, 1.200 g/h a través de una línea -41-. Se extrajo un gas mixto que contenía 3-metil-1-butanol y 2,6-xilenol desde una línea -45- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -402- y se suministró a una columna de destilación -403- rellena de Metal Gauze CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). Se separaron 3-metil-1-butanol y 2,6-xilenol en la columna de destilación -403- y el 2,6-xilenol se devolvió a la parte superior del aparato de destilación en película fina -402- desde una línea -46- provista en el fondo de la columna de

destilación -403-. Se extrajo un líquido de reacción desde una línea -42- provista en el fondo del aparato de destilación en película fina -402- y se devolvió al tanque de alimentación -401- a través de una línea -43-.

5 Después de llevar a cabo esta etapa durante 62 horas, se extrajo un líquido de reacción desde una línea -44-. Se extrajeron 6.926 g de líquido de reacción y se recuperaron 166 g de una solución desde una línea -47- provista en la parte superior de una columna de destilación -203-.

10 Cuando se analizó el líquido de reacción extraído mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 15,2% en peso de N,N'-hexanodiol-bis-carbamato de di(2,6-dimetilfenilo). Además, cuando la solución recuperada desde la línea -47- se analizó mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de metanol.

15 Etapa (28-2): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de N,N'-hexanodiol-bis-carbamato de di(2,6-dimetilfenilo)

Se llevó a cabo una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 2.

20 Un aparato de destilación en película fina -202- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a, aproximadamente, 1,3 kPa. Se introdujo la solución obtenida en la etapa (28-1) en un tanque de alimentación -201- y se suministró al aparato de destilación en película fina a un caudal de, aproximadamente, 680 g/h a través de la línea -21-. Se extrajo un componente líquido desde la línea -23- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -202- y se devolvió al tanque de alimentación -201- a través de la línea -24-. Se extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,6-dimetilfenol desde la línea -22- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -202-. El componente gaseoso se introdujo en la columna de destilación -203-, seguido de la separación del diisocianato de hexametileno y 2,6-dimetilfenol, se extrajo 2,6-dimetilfenol desde una línea -25- después de pasar por la parte superior de la columna de destilación -203-, y se extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno desde una línea -27- provista en la columna de destilación -203-. Por otro lado, se extrajo un componente de punto de ebullición elevado desde la línea -26- provista en la parte inferior de la columna de destilación, y una parte del mismo se devolvió al tanque de alimentación -201- a través de la línea -24-. El componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno extraído desde la línea -27- se transfirió a la columna de destilación -204-, y se separó el diisocianato de hexametileno por destilación en la columna de destilación -204-. Se extrajo un componente de punto de ebullición elevado desde la línea -31- provista en la columna de destilación -204-, y una parte del mismo se devolvió al tanque de alimentación -201- a través de la línea -24-. Por otro lado, se extrajo un componente gaseoso desde la línea -30-, y se extrajo diisocianato de hexametileno desde la línea -32- después de pasar a través de un condensador. Después de reaccionar durante 11 horas, se recuperaron 416 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno desde la línea -32-. El rendimiento basado en hexametilendiamina fue del 88,4%.

[Ejemplo 29]

45 Producción de diisocianato de hexametileno utilizando la composición de N,N'-hexanodiol-bis-carbamato de dimetilo/2,4,6-trimetilfenol

Se añadieron 84,9 g de dilaurato de dibutilestaño a la composición obtenida en la etapa (5-2) para obtener una solución homogénea.

50 Se llevó a cabo una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 4, utilizando de esta solución.

55 Un aparato de destilación en película fina -502- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a, aproximadamente, 1,3 kPa. Se colocó la solución anterior en un tanque de alimentación -501- y se suministró al aparato de destilación en película fina a un caudal de, aproximadamente, 980 g/h a través de una línea -51-. Se extrajo un componente líquido desde una línea -53- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -502- y se devolvió al tanque de alimentación -501- a través de una línea -54-. Se extrajo un componente gaseoso, que contenía diisocianato de hexametileno, metanol y 2,4,6-trimetilfenol, desde una línea -52- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -502-. Se introdujo el componente gaseoso en una columna de destilación -503- seguido de la separación del metanol, y una parte de un componente de punto de ebullición elevado se devolvió al tanque de alimentación -501- a través de una línea -56- provista en el fondo de la columna de destilación -503- a través de la línea -54-. Se extrajo un componente gaseoso, que contenía diisocianato de hexametileno y 2,4,6-trimetilfenol, desde una línea -57- provista en la columna de destilación -503-, y se introdujo en una columna de destilación -504-. Se separó 2,4,6-trimetilfenol en la columna de destilación -504- y se recuperó desde una línea -62-. Se extrajo un componente, que contenía diisocianato de hexametileno gaseoso

desde una línea -64- provista en la columna de destilación -504- y se introdujo en una columna de destilación -505-. Se separó el diisocianato de hexametileno por destilación en la columna de destilación -505- y se recuperó desde una línea -67-. Después de reaccionar durante 13 horas, se recuperaron 430 g de una solución desde la línea -67-. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento basado en hexametildiamina fue del 91,2%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

[Ejemplo 30]

10 Producción de diisocianato de hexametileno utilizando la composición de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo/2-etoxifenol

15 Se recuperaron 330 g de una solución de la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (6-2) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 66,7 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento basado en hexametildiamina fue del 89,3%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

20 [Ejemplo 31]

Producción de diisocianato de hexametileno a partir de la composición de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo/2,6-dimetoxifenol

25 * Etapa (31-1): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,6-dimetoxifenilo) mediante transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

30 Se recuperaron 4.088 g de un líquido de reacción desde la línea -44- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-1) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (7-3) del ejemplo 7 en lugar de la composición obtenida en la etapa (4-3) del ejemplo 4, y la utilización de 54,0 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar el líquido de reacción mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 19,1% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,6-dimetoxifenilo). Además, como resultado del análisis de la solución recuperada desde la línea -47- mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 96% en peso de butanol.

35 Etapa (31-2): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,6-dimetoxifenilo)

40 Se recuperaron 267 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-2) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (31-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (28-1). El rendimiento basado en hexametildiamina fue del 88,4%.

45 [Ejemplo 32]

Producción de diisocianato de hexametileno a partir de la composición de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo/4-nonilfenol

50 Se recuperaron 257 g de una solución desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento del ejemplo 25, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (8-3) del ejemplo 8 en lugar de la composición obtenida en la etapa (1-3) del ejemplo 1, y la utilización de 56,8 g de dilaurato de dibutilestaño (calidad de laboratorio). Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento basado en hexametildiamina fue del 80,4%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

60 [Ejemplo 33]

Producción de diisocianato de isoforona a partir de la composición de 3-((3-metilbutil)oxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamatato de (3-metilbutilo)/2,4-di-*terc*-amilfenol

65 Se recuperaron 390 g de una solución de la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 25, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (9-3) del ejemplo 9 en lugar de la composición obtenida en la etapa (1-3) del ejemplo 1, y la utilización de 62,7 g de dilaurato de dibutilestaño

(calidad de laboratorio). Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 85,1%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

[Ejemplo 34]

Producción de diisocianato de isoforona a partir de la composición de 3-((3-metilbutil)oxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (3-metilbutilo)/2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol

Se recuperaron 392 g de una solución de la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 25, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (10-3) del ejemplo 10 en lugar de la composición obtenida en la etapa (1-3) del ejemplo 1, y la utilización de 62,6 g de dilaurato de dibutilestaño (calidad de laboratorio). Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 84,0%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

[Ejemplo 35]

Producción de diisocianato de isoforona a partir de la composición de 3-(metiloxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo/2,6-dimetilfenol

Se recuperaron 588 g de una solución desde la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (11-2) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 96,1 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 82,7%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina.

[Ejemplo 36]

Producción de diisocianato de isoforona a partir de la composición de 3-(metiloxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de metilo/2,4,6-trimetilfenol

Etapa (36-1): Producción de 3-((2,4,6-trimetilfenil)oxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4,6-trimetilfenilo) por transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se recuperaron 12.410 g de un líquido de reacción desde la línea -44- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-1) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (12-2) del ejemplo 12 en lugar de la composición obtenida en la etapa (4-3) del ejemplo 4, y la utilización de 83,2 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar el líquido de reacción mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 10,1% en peso de 3-((2,4,6-trimetilfenil)oxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4,6-trimetilfenilo). Además, como resultado del análisis de la solución recuperada desde la línea -47- mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de metanol.

Etapa (36-2): Producción de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de 3-((2,4,6-trimetilfenil)oxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,4,6-trimetilfenilo)

Se recuperaron 544 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-2) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (36-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (28-1). El rendimiento basado en 3-amino-metil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 87,5%.

[Ejemplo 37]

Producción de diisocianato de isoforona a partir de la composición de 3-(butiloxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo/4-nonilfenol

Etapa (37-1): Producción de 3-((4-nonilfenil)oxycarbonil-amino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (4-nonilfenilo) mediante transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se añadieron 83,2 g de dilaurato de dibutilestaño a la composición obtenida en la etapa (13-3) del ejemplo 13 para obtener una solución homogénea. Se colocó la solución en el tanque de alimentación -401-. Un aparato de destilación en película fina -402- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 240°C y el interior del aparato de destilación en película fina se sustituyó con nitrógeno a presión atmosférica. Se suministró la solución al aparato de destilación en película fina a un caudal de, aproximadamente, 1.200 g/h a través de la línea de alimentación -41-. Se extrajo un gas mixto que contenía 1-butanol y 4-nonilfenol desde la línea -45- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -402- y se suministró a la columna de destilación -403- rellena con Metal Gauze CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). Se separaron 1-butanol y 4-nonilfenol en la columna de destilación -403-, y el 4-nonilfenol se devolvió a la parte superior del aparato de destilación en película fina -402- desde la línea -46- provista en la parte inferior de la columna de destilación -403-. Se extrajo un líquido de reacción desde la línea -42- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -402- y se devolvió al tanque de alimentación -401- a través de la línea -43-.

Después de llevar a cabo esta etapa durante 62 horas, se extrajo un líquido de reacción de la línea -44-. Se extrajeron 6.419 g de líquido de reacción y se recuperaron 575 g de una solución desde la línea -47- provista en la parte superior de una columna de destilación -403-. Cuando se analizó el líquido de reacción extraído mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 24,5% en peso de 3-((4-nonilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (4-nonilfenilo). Además, cuando la solución recuperada desde la línea -47- se analizó mediante análisis de RMN de ¹H y ¹³C, se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de 1-butanol.

Etapa (37-2): Producción de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de 3-((4-nonilfenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (4-nonilfenilo)

Se llevó a cabo una reacción de descomposición térmica en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 5.

Un aparato de destilación en película fina -702- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m² se calentó a 200°C y la presión dentro del aparato de destilación en película fina se ajustó a, aproximadamente, 1,3 kPa. Se colocó la solución obtenida en la etapa (37-2) en un tanque de alimentación -701- y se suministró al aparato de destilación en película fina a un caudal de, aproximadamente, 980 g/h a través de una línea -71-. Se extrajo un componente líquido de una línea -73- provista en la parte inferior del aparato de destilación en película fina -702- y se devolvió al tanque de alimentación -701- a través de una línea -74-. Se extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de isoforona y 4-nonilfenol desde una línea -72- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -702-. Se introdujo el componente gaseoso en una columna de destilación -703-, se separaron el diisocianato de isoforona y 4-nonilfenol, y una parte del 4-nonilfenol se devolvió al tanque de alimentación -701- a través de la línea -74- a través de una línea -76- provista en el fondo de la columna de destilación -703-. Después de reaccionar durante 13 horas, se recuperaron 484 g de una solución desde una línea -75-. Como resultado de analizarla mediante análisis de RMN de ¹H y ¹³C se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 77,8%.

[Ejemplo 38]

Producción de diisocianato de isoforona a partir de la composición de 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de butilo/2,6-dimetoxifenol

Etapa (38-1): Producción de 3-((2,6-dimetoxifenil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,6-dimetoxifenilo) mediante transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se recuperaron 10.121 g de un líquido de reacción desde la línea -44- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-1) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (14-3) del ejemplo 14 en lugar de la composición obtenida en la etapa (4-3) del ejemplo 4, y la utilización de 92,1 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar el líquido de reacción mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 14,7% en peso de 3-((2,6-dimetoxifenil)oxicarbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,6-dimetoxifenilo) producido mediante la reacción de transesterificación. Además, como resultado del análisis de la solución recuperada desde la línea -47- mediante análisis de RMN de ¹H y ¹³C, se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de 1-butanol.

Etapa (38-2): Producción de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de 3-((2,6-dimetoxifenil)oxicarbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbamato de (2,6-dimetoxifenilo)

Se recuperaron 579 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-2) del ejemplo 28, con la excepción de la

utilización de la solución obtenida en la etapa (38-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (28-1). El rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 84,0%.

[Ejemplo 39]

5 Producción de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) utilizando la composición de 4,4'-metilen-diciclohexil carbamato de dibutilo/2-*terc*-amilfenol

10 Se recuperaron 481 g de una solución desde la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (15-3) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 64,4 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo). El rendimiento basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 87,3%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo 40]

20 Producción de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) utilizando la composición de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(3-metilbutilo)/2,4-di-*terc*-amilfenol

25 Se recuperaron 498 g de una solución desde la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (16-3) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 66,7 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo). El rendimiento basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 86,4%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

30 [Ejemplo 41]

Producción de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) utilizando la composición de 4,4'-metilen-diciclohexil carbamato de dimetilo/2,6-diisopropilfenol

35 Se recuperaron 577 g de una solución desde la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (17-2) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 78,1 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo). El rendimiento basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 84,6%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo 42]

45 Producción de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) a partir de la composición de 4,4'-metilen-diciclohexil carbamato de dimetil /2,6-dimetilfenol

La etapa (42-1): Producción de 4,4'-metilendiciclohexil carbamato de bis(2,6-dimetilfenilo) mediante transesterificación

50 Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

55 Se recuperaron 5.832 g de un líquido de reacción desde la línea -44- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-1) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (18-2) del ejemplo 18 en lugar de la composición obtenida en la etapa (4-3) del ejemplo 4, y la utilización de 78,1 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar el líquido de reacción mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 25,2% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(2,6-dimetilfenilo). Además, como resultado del análisis de la solución recuperada desde la línea -47- mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 96% en peso de metanol.

* Etapa (42-2): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(2,6-dimetilfenilo)

65 Se recuperaron 603 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-2) del ejemplo 28 con la

excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (42-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (28-1). El rendimiento basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 88,5%.

[Ejemplo 43]

Producción de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) a partir de la composición de 4,4'-metilen-diciclohexil carbamato de bis(3-metilbutilo)/2-fenilfenol

Etapa (43-1): Producción de 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato carbamato de bis(2-fenilfenilo) mediante transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se recuperaron 6.091 g de un líquido de reacción de la línea -44- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-1) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (19-3) del ejemplo 19 en lugar de la composición obtenida en la etapa (4-3) del ejemplo 4, y la utilización de 72,8 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar el líquido de reacción mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 25,2% en peso de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(2-fenilfenilo). Además, como resultado del análisis de la solución recuperada desde la línea -47- mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 96% en peso de 3-metil-1-butanol.

Etapa (43-2): Producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de 4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato de bis(2-fenilfenilo)

Se recuperaron 517 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-2) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (43-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (28-1). El rendimiento basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 82,0%.

[Ejemplo 44]

Producción de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo) utilizando la composición de 4,4'-metilen-diciclohexil carbamato de dibutilo/4-*terc*-butilfenol

Se recuperaron 630 g de una solución desde la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (20-3) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 92,6 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilenbis(ciclohexilo). El rendimiento basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 77,5%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo 45]

Producción de 2,4-diisocianato de tolueno utilizando la composición de toluen-2,4-dicarbamato de bis(3-metilbutilo)/2,6-dimetilfenol

Se recuperaron 325 g de una solución desde la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (21-3) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 63,6 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 2,4-diisocianato de tolueno. El rendimiento basado en 2,4-toluendiamina fue del 89,1%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo 46]

Producción de 2,4-diisocianato de tolueno utilizando la composición de toluen-2,4-dicarbamato de dimetilo/2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenol

Etapa (46-1): Producción de toluen-2,4-dicarbamato de bis(2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenilo) mediante transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se recuperaron 5.433 g de un líquido de reacción desde la línea -44- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (37-1) del ejemplo 37, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (22-2) del ejemplo 22 en lugar de la composición obtenida en la etapa (13-3) del ejemplo 13, y la utilización de 46,3 g de dilaurato de dibutilestaño.

Como resultado de analizar el líquido de reacción extraído mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 14,9% en peso de bis de toluen-2,4-dicarbamato de bis(2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenilo). Además, como resultado de analizar la solución recuperada desde la línea -47- mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de metanol.

Etapa (46-2): Producción de 2,4-diisocianato de tolueno por descomposición térmica de toluen-2,4-dicarbamato de bis(2,4-bis(α,α -dimetilbencil)fenilo)

Se recuperaron 319 g de una solución desde la línea -75- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (37-2) del ejemplo 37, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (38-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (37-1). Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 2,4-diisocianato de tolueno. El rendimiento basado en 2,4-toluendiamina fue del 87,3%.

[Ejemplo 47]

Producción de diisocianato de 4,4'-metilénbisfenilo utilizando la composición de N,N'-(4,4'-metandiil-difenil)-biscarbamato de bis(3-metilbutilo)/2,4-di-*terc*-amilfenol

Se recuperaron 469 g de una solución de la línea -67- mediante la realización del mismo procedimiento que en el ejemplo 29, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (23-3) en lugar de la composición obtenida en la etapa (5-2), y la utilización de 63,0 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar la solución mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilénbisfenilo. El rendimiento basado en 4,4'-metilendianilina fue del 89,3%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo 48]

Producción de diisocianato de 4,4'-metilénbisfenilo utilizando la composición de N,N'-(4,4'-metandiil-difenil)-biscarbamato de dibutilo/2,4,6-trimetilfenol

Etapa (48-1): Producción de N,N'-(4,4'-metandiil-difenil)-biscarbamato de bis(2,4,6-trimetilfenilo) mediante transesterificación

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 3.

Se recuperaron 2.321 g de un líquido de reacción desde la línea -44- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-1) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la composición obtenida en la etapa (24-3) del ejemplo 24 en lugar de la composición obtenida en la etapa (4-3) del ejemplo 4, y la utilización de 57,6 g de dilaurato de dibutilestaño. Como resultado de analizar el líquido de reacción extraído mediante cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 39,0% en peso de N,N'-(4,4'-metandiil-difenil)-biscarbamato de (2,4,6-trimetilfenilo). Además, como resultado del análisis de la solución recuperada desde la línea -47- mediante análisis de RMN de ^1H y ^{13}C , se descubrió que la solución contenía el 98% en peso de 1-butanol.

Etapa (48-2): Producción de diisocianato de 4,4'-metilénbisfenilo por descomposición térmica de N,N'-(4,4'-metandiil-difenil)-biscarbamato de bis(2,4,6-trifenilo)

Se recuperaron 420 g de una solución que contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-metilénbisfenilo desde la línea -32- mediante la realización del mismo procedimiento que en la etapa (28-2) del ejemplo 28, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (48-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (28-1). El rendimiento basado en 4,4'-metilendianilina fue del 88,3%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo 49]

Se llevó a cabo la producción de diisocianato de hexametileno en un aparato de reacción, tal como el que se muestra en la figura 6.

Etapa (49-1): Etapa de producción de N,N'-hexanodiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)

Se calentó un tanque de agitación -801- (volumen interno: 30 l) a 80°C. Se transfirió carbonato de bis(3-metilbutilo), producido utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 y precalentado a 80°C, al tanque de agitación -801- desde una línea -80- a un caudal de 1.820 g/h con una línea -82- cerrada, y una solución mixta de hexametildiamina, 3-metil-1-butanol y metóxido sódico (solución en metanol al 28%) (relación de mezcla: hexametildiamina 50 partes/3-metil-1-butanol 50 partes/metóxido sódico 4,2 partes) se transfirió al mismo tiempo desde una línea -81- a un caudal de 209 g/h. Después de 5 horas, se abrió la línea -82- con una línea -83- cerrada, y la solución se colocó en una resina de intercambio iónico básica de ácido sulfónico (Amberlyst-15, esférica, Rohm and Haas Co., EE.UU.) ajustada mediante la eliminación de la humedad y se suministró a una columna de resina de intercambio iónico -812- mantenida a 80°C mediante una camisa externa para neutralizar el metóxido sódico, seguido de su transferencia a un tanque de -802- a través de una línea -84-. Se mantuvieron las líneas -82- y -83- a 80°C para evitar la precipitación de los sólidos del líquido de reacción.

Cuando se analizó el líquido de reacción transferido al tanque -802- por cromatografía líquida, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 29,7% en peso de N,N'-hexandiil-biscarbamato de bis(3-metilbutilo).

Etapa (49-2): Etapa de destilación del componente de punto de ebullición bajo

Se transfirió el líquido de reacción producido en la etapa (49-1) desde el tanque -802- hacia el tanque agitado -803- mantenido a 80°C a través de la línea -84- a un caudal de 130 g/h. Se añadió simultáneamente 2,4-di-*terc*-amilfenol calentado a 80°C al tanque agitado -803- desde una línea -85- a un caudal de 131 g/h para obtener una solución homogénea. La solución se transfirió a un aparato de destilación en película fina -804- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón, área superficial de transmisión de calor de 0,2 m²) calentado a 150°C y ajustado a una presión interna de 0,1 kPa, a través de una línea -86- mantenida a 80°C a un caudal de 261 g/h, en el que se separó mediante destilación un componente de punto de ebullición bajo contenido en la solución. El componente de punto de ebullición bajo que se había separado por destilación se extrajo del aparato de destilación en película fina -803- desde una línea -87-. Por otro lado, se extrajo un componente de punto de ebullición elevado del aparato de destilación en película fina -803- a través de una línea -88- mantenida a 80°C, y se transfirió a un tanque -805- mantenido a 80°C. Se añadió dilaurato de dibutilestaño al tanque -805- desde la línea -89- a un caudal de 16,7 g/h.

Cuando la solución almacenada en el tanque -805- se analizó por cromatografía líquida, se descubrió que la solución contenía el 24,1% en peso de N,N'-hexandiil-biscarbamato de bis(3-metilbutilo).

Etapa (49-3): Etapa de producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de N,N'-hexandiil-biscarbamato de bis(3-metilbutilo)

Se suministró la solución almacenada en el tanque -805- a un aparato de destilación en película fina -806- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón, área superficial de transmisión de calor de 0,1 m²) calentado a 200°C y ajustado a una presión interna de, aproximadamente, 1,3 kPa, a través de la línea -90- a un caudal de 800 g/h. Se extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno, 3-metil-1-butanol y 2,4-di-*terc*-amilfenol desde una línea -95- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -806-. Se introdujo el componente gaseoso en una columna de destilación -807- para separar el 3-metil-1-butanol, y una parte de un componente de punto de ebullición elevado se devolvió al aparato de destilación en película fina -806- a través de una línea -94- provista en el fondo de la columna de destilación -807-, después de pasar a través de una línea -93-. Se extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,4-di-*terc*-amilfenol desde una línea -97- provista en la columna de destilación -807- y se introdujo en una columna de destilación -810-. El diisocianato de hexametileno se separó en esta columna de destilación -810-. Después de reaccionar durante 12 horas, se recuperó una solución desde una línea -99- a un caudal de, aproximadamente, 88 g/h y, como resultado de analizarla mediante análisis de RMN de ¹H y ¹³C, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento basado en hexametildiamina fue del 92%. Además, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo 50]

Etapa (50-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se colocaron 688 g (3,0 mol) de óxido de di-n-butil estaño (Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd., Japón) y 2.222 g (25,0 mol) de 3-metil-1-butanol (Kuraray Co., Ltd., Japón) en un matraz volumétrico en forma de pera de 5.000 ml. El matraz se conectó a un evaporador (R-144, Shibata Co., Ltd., Japón) al que estaba conectado un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) equipado con un controlador de temperatura, una bomba de vacío (G-50A, ULVAC Inc., Japón) y un controlador de vacío (VC-10S, Okano Seisakusho Co., Ltd.). La salida de la válvula de purga de este evaporador se conectó a una línea que contenía nitrógeno gaseoso a presión normal. Después de cerrar la válvula de purga del evaporador para reducir la presión dentro del sistema, se abrió la válvula de purga gradualmente para permitir que el nitrógeno fluyera en el sistema y volver a la presión normal. La temperatura del baño de aceite se fijó a, aproximadamente, 145°C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación

del evaporador. Después de calentar durante, aproximadamente, 40 minutos en presencia de nitrógeno a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador mantenida abierta, comenzó la destilación de 3-metil-1-butanol que contenía agua. Después de mantener en este estado durante 7 horas, se cerró la válvula de purga, se redujo gradualmente la presión dentro del sistema y se destiló el exceso de 3-metil-1-butanol con la presión dentro del sistema de 74 a 35 kPa. Después de que ya no apareciera más fracción, el matraz se sacó del baño de aceite. Después de dejar enfriar el matraz hasta cerca de la temperatura ambiente (25°C), el matraz se sacó del baño de aceite, se abrió gradualmente la válvula de purga y se devolvió la presión dentro del sistema a la presión atmosférica. Se obtuvieron 1.290 g de líquido de reacción en el matraz. Sobre la base de los resultados de los análisis de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C , se confirmó que se había obtenido 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano con un rendimiento del 99%, basado en óxido de di-n-butil estaño. A continuación, se repitió el mismo procedimiento 12 veces para obtener un total de 11.368 g de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano.

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) en un aparato de producción continua, tal como el que se muestra en la figura 7. Se suministró 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano producido de la forma descrita anteriormente a un caudal de 4.388 g/h desde una línea de transferencia -A4- a un recipiente de reacción de tipo columna -A102- relleno con Metal Gauze CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y que tenía un diámetro interior de 151 mm y una longitud efectiva de 5.040 mm. Por otra parte, se suministró 3-metil-1-butanol a una columna de destilación -A101- desde un tanque -A100- a través de la línea -A1-, y se suministró el 3-metil-1-butanol purificado en la columna de destilación -A101- a un caudal de 14.953 g/h al recipiente de reacción de tipo columna -A102- desde una línea -A2-. La temperatura del líquido en el interior del recipiente de reacción -A102- se controló a 160°C mediante un calentador y un calderín -A112-, y la presión se ajustó a, aproximadamente, 120 kPa-G con una válvula de control de presión. El tiempo de residencia en el recipiente de reacción fue de, aproximadamente, 17 minutos. Se bombearon 3-metil-1-butanol que contenía agua, a un caudal de 15.037 g/h, desde la parte superior del recipiente de reacción a través de una línea de transferencia -A6-, y 3-metil-1-butanol a un caudal de 825 g/h a través de la línea de alimentación -A1-, a la columna de destilación -A101- rellena de Metal Gauze CY Packing y provista de un calderín -A111- y un condensador -A121- para llevar a cabo la purificación por destilación. En la parte superior de la columna de destilación -A101-, se condensó una fracción que contenía una concentración elevada de agua mediante el condensador -A121- y se recuperó desde una línea de recuperación -A3-. Se bombeó 3-metil-1-butanol purificado al recipiente de reacción de tipo columna -A102- a través de la línea de transferencia -A2- situada en la parte inferior de la columna de destilación -A101-. Se obtuvo una composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño que contenía di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi) estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano desde la parte inferior del recipiente de reacción de tipo columna -A102-, y se suministró a un aparato de evaporación de película fina -A103- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) a través de una línea de transferencia -A5-. Se separó el 3-metil-1-butanol por destilación en el aparato de evaporación de película fina -A103- y se devolvió al recipiente de reacción de tipo columna -A102- a través de un condensador -A123-, una línea de transferencia -A8- y una línea de transferencia -A4-. Se bombeó la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño desde la parte inferior del aparato de evaporación de película fina -A103- a través de una línea de transferencia -A7- y se suministró a un autoclave -A104- a la vez que se ajustó el caudal de di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi)estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 5.130 g/h. Se suministró dióxido de carbono al autoclave mediante una línea de transferencia -A9- a un caudal de 973 g/h, y se mantuvo la presión dentro del autoclave a 4 MPa-G. La temperatura dentro del autoclave se ajustó a 120°C, el tiempo de residencia se ajustó a, aproximadamente, 4 horas, y se llevó a cabo una reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de estaño alquilo, para obtener un líquido de reacción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Este líquido de reacción se transfirió a un tanque de descarbonización -A105- a través de una línea de transferencia -A10- y una válvula de control para eliminar el dióxido de carbono residual, y se recuperó el dióxido de carbono desde una línea de transferencia -A11-. Posteriormente, el líquido de reacción se transfirió a un aparato de evaporación de película fina -A106- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) ajustado a, aproximadamente, 142°C y, aproximadamente, 0,5 kPa a través de una línea de transferencia -A12- y se suministró, a la vez que se ajustó el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 4.388 g/h para obtener una fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Por otro lado, el residuo de evaporación se hizo circular al recipiente de reacción de tipo columna -A102- a través de la línea de transferencia -A13- y la línea de transferencia -A4- a la vez que se ajustó el caudal de 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano a, aproximadamente, 4.388 g/h. La fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) se suministró a una columna de destilación -A107- rellena con relleno Metal Gauze CY y equipada con un calderín -A117- y un condensador -A127- a través de un condensador -A126- y una línea de transferencia -A14- a un caudal de 959 g/h, seguido de purificación por destilación para obtener el 99% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) desde una línea de recuperación -A15- a un caudal de 944 g/h. El carbonato de bis(3-metilbutilo) se almacenó en un tanque -A108-. Cuando se analizó la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño desde una línea de transferencia -A13- mediante análisis de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C , se descubrió que contenía 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano pero no contenía di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi)estaño. Después de llevar a cabo la operación continua mencionada anteriormente durante, aproximadamente, 240 horas, se extrajo la composición de catalizador de alcóxido de alquil estaño desde una línea de extracción -A16- a un caudal de 20 g/h, a la vez que se suministró 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano producido según el procedimiento anterior, desde una línea de alimentación de -A17- a un caudal de 20 g/h.

Etapa (50-2): Etapa de producción N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)

Se calentó un tanque de agitación -A110- a 80°C. Se transfirió carbonato de bis(3-metilbutilo) al tanque de agitación -A110- desde un tanque -A108- a través de una línea -A21- a un caudal de 1.214 g/h, con una línea -A22- cerrada, y se transfirió simultáneamente una solución mixta de hexametilendiamina, 3-metil-1-butanol y metóxido sódico (solución en metanol al 28%) (relación de mezcla: hexametilendiamina 50 partes/3-metil-1-butanol 50 partes/metóxido sódico 0,42 partes) desde una línea -61- a un caudal de 234 g/h. Después de 4 horas, se abrió la línea -A22- con una línea -A23- cerrada, y se inició la transferencia del líquido de reacción a un tanque de agitación -A111- mantenido a 80°C, a un caudal de 1.448 g/h. Se mantuvo la línea -A22- a 80°C para evitar la precipitación de los sólidos de la solución. Al mismo tiempo, se transfirió 2,4-di-*terc*-amilfenol desde un tanque -A109- a un tanque de agitación -A111- a través de una línea -A25- a un caudal de 2.225 g/h para obtener una solución homogénea en el tanque de agitación -A111-. A continuación, la solución se almacenó en un tanque de agitación -A112- mantenido a una temperatura de 80°C a través de la línea -A23-.

Cuando se analizó el líquido mixto transferido al tanque -A112- por cromatografía líquida, se descubrió que el líquido mixto contenía el 9,2% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo).

Etapa (50-3): Etapa de destilación del componente de punto de ebullición bajo

Un aparato de destilación en película fina -A113- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón, área superficial de transmisión de calor de 0,2 m²) se calentó a 150°C y se ajustó a una presión interna de, aproximadamente, 0,1 kPa.

Se transfirió la solución almacenada en el tanque -A112- al aparato de destilación en película fina -A113- a través de la línea -A24- mantenida a 80°C, a un caudal de 3.673 g/h, en el que se separó por destilación un componente de punto de ebullición bajo contenido en la solución. Se extrajo el componente de punto de ebullición bajo que se separó por destilación del aparato de destilación en película fina -A113- a través de una línea -A27-. Se introdujo el componente de punto de ebullición bajo extraído en una columna de destilación -A118- para llevar a cabo la separación por destilación, y se recuperó 3-metil-1-butanol desde una línea de -A30- y se almacenó en un tanque -A10-. Por otro lado, se extrajo un componente de punto de ebullición elevado del aparato de destilación en película fina -A113- a través de una línea -A26- mantenida a 150°C, y se transfirió a un tanque de agitación -A114- mantenido a 80°C. Se transfirió simultáneamente dilaurato de dibutilestaño al tanque de agitación -A114- desde una línea -67- a un caudal de 29 g/h para obtener una solución homogénea.

Se transfirió el líquido mezclado preparado en el tanque de agitación -A114- a un tanque -A115- a través de una línea -A32-, con una línea -A33- cerrada y se almacenó en el tanque -A115-. Cuando se analizó la solución almacenada en el tanque -A115- por cromatografía líquida, se descubrió que la solución contenía el 13,4% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo).

Etapa (50-4): Etapa de producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de (2,4-di-*terc*-amilfenilo) mediante transesterificación

Un aparato de destilación en película fina -A116- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón, área superficial de transmisión de calor de 0,2 m²) se calentó a 240°C.

Se llevó a cabo una reacción de transesterificación mediante la transferencia de un líquido mixto de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo), 2,4-di-*terc*-amilfenol y dilaurato de dibutilestaño almacenado en un tanque -A115- al aparato de destilación en película fina -A116- a través de una línea -A32-, a un caudal de 2.436 g/h con una línea -A36- cerrada. Se extrajo un gas mixto que contenía 3-metil-1-butanol y 2,4-di-*terc*-amilfenol desde una línea -A37- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -A116-, y se suministró a una columna de destilación -A119-. Se separaron el 3-metil-1-butanol y 2,4-di-*terc*-amilfenol en la columna de destilación -A119- y se extrajo el 3-metil-1-butanol a través de la línea -A39- y se almacenó en el tanque -A100- a través de la línea -A40-. Por otro lado, se devolvió el 2,4-di-*terc*-amilfenol a la parte superior del aparato de destilación en película fina -A116- a través de una línea -A38- provista en la parte inferior de la columna de destilación -A119-. Se extrajo un líquido de reacción desde una línea -A34- provista en el fondo del aparato de destilación en película fina -A116-, y se suministró al aparato de destilación en película fina -A116- a través de una línea de -A35-. Cuando el N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de (2,4-di-*terc*-amilfenilo) en el líquido de reacción extraído desde la línea -A35- alcanzó el 25,2% en peso, se abrió la línea -A36- con la línea -A41- cerrada y se transfirió el líquido de reacción a un tanque -A121-.

Etapa (50-5): Etapa de producción de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(2,4-di-*terc*-amilfenilo)

Se suministró la solución almacenada en el tanque -A121- a un aparato de destilación en película fina -A122- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón, área superficial de transmisión de calor de 0,1 m²) calentado a 200°C y se ajustó a una presión interna de, aproximadamente, 1,3 kPa a través de la línea -A41-, a un caudal de 2.306 g/h. Se

extrajo un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno desde una línea -A43- provista en la parte superior del aparato de destilación en película fina -A122- y se suministró a una columna de destilación -A123-. Se llevó a cabo la separación por destilación en la columna de destilación -A123- y se recuperó el diisocianato de hexametileno desde una línea -A45- a un caudal de 447 g/h.

5 Se extrajo un componente de punto de ebullición elevado separado con la columna de destilación -A123- desde la línea -A47- y se introdujo en una columna de destilación -A126- a través de una línea -A48-. Se separó 2,4-di-*terc*-amilfenol del componente de punto de ebullición elevado en la columna de destilación -A126- y se transfirió al tanque -A109- a través de la línea -A49-.

10 Aunque se llevó a cabo la serie de etapas anterior para recuperar 643 kg de diisocianato de hexametileno, no se observaron sustancias adheridas a la parte interior del aparato de evaporación de película fina después de la reacción.

[Ejemplo comparativo 1]

15 Etapa (A-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

20 Etapa (A-2): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)

25 Se obtuvo una solución que contenía el 37,7% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 1.537 g (7,6 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenidos en la etapa (A-1), la utilización de 232 g (2,0 moles) de hexametildiamina, y la utilización de 19,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

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

30 Se colocó la solución obtenida en la etapa (A-2) en un matraz volumétrico de 10 l equipado con una válvula de tres vías, un condensador, un colector de destilados y un termómetro, seguido de la sustitución de la parte interior del matraz con nitrógeno en vacío. El matraz se sumergió en un baño de aceite calentado a 130°C. Se llevó a cabo la destilación a la vez que se reducía gradualmente la presión dentro del aparato a una presión final en el aparato de 0,13 kPa. Se obtuvieron 1.078 g de un destilado. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado fue una solución que contenía el 68,1% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 31,5% en peso de 3-metil-1-butanol. Como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 59,8% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) basado en hexametildiamina fue del 60,3%. El residuo de destilación fue un líquido a 160°C. Después de mantener a 160°C durante 1 día, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) en el residuo de destilación fue del 32,2% en peso.

40 [Ejemplo comparativo 2]

Etapa (B-1): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo

45 Se obtuvo una solución que contenía el 34,1% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo realizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 1.625 g (18,0 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 349 g (3,0 moles) de hexametildiamina, y la utilización de 28,9 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

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

55 Se obtuvieron 3.972 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (B-1) y 2.702 g de tolueno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en lugar de 2,4-di-*terc*-amilfenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 27,5% en peso de carbonato de dimetilo, el 4,7% en peso de metanol y el 67,7% en peso de tolueno. Como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 67,3% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo basado en hexametildiamina fue del 70,5%. El residuo de destilación fue un líquido a 50°C. Después de mantener a 50°C durante 10 días, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dimetilo en el residuo de destilación fue del 31,6% en peso.

[Ejemplo Comparativo 3]

65 Etapa (C-1): Producción de carbonato de dibutilo

Se produjo carbonato de dibutilo utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (7-1) del ejemplo 7.

Etapa (C-2): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo

5 Se obtuvo una solución que contenía el 27,4% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo realizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 2.324 g (13,3 mol) de carbonato de dibutilo producido en la etapa (C-1) en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 267 g (2,3 moles) de hexametilendiamina y utilizando 13,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (C-3): Preparación de la Composición

10 Se obtuvieron 1.901 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (C-1) y 2.850 g de ácido bencilbutilftálico (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en lugar de 2,4-di-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 78,4% en peso de carbonato de dibutilo y el 16,8% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 14,9% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo, y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo basado en hexametilendiamina fue del 71,3%. El residuo de destilación fue un líquido a 70°C. Después de mantener a 70°C durante 1 día, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de dibutilo en el residuo de destilación fue del 8,6% en peso.

20 [Ejemplo de referencia 4]

Etapa (D-1): Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo)

25 Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) utilizando el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del ejemplo 1.

Etapa (D-2): Producción de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo)

30 Se obtuvo una solución que contenía el 29,4% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de 1.922 g (9,5 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) obtenidos en la etapa (D-1), utilizando 221 g (1,9 moles) de hexametilendiamina y utilizando 18,3 g de metóxido sódico (solución al 25% en metanol).

Etapa (D-3): Preparación de la Composición

35 Se obtuvieron 4.190 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del ejemplo 1, con la excepción de la utilización de la solución obtenida en la etapa (D-2) y 3.117 g de 2,6-dimetilfenol en lugar de 2,4-di-*terc*-amil-fenol. Como resultado del análisis por cromatografía de gases, se descubrió que el destilado contenía el 27,8% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo), el 8,1% en peso de 3-metil-1-butanol y el 64,4% en peso de 2,6-dimetilfenol. Además, como resultado del análisis mediante cromatografía líquida, se descubrió que el residuo de destilación obtenido en el matraz contenía el 80,7% en peso de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo), y el rendimiento de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) basado en hexametilendiamina fue del 85,1%. El residuo de destilación fue un líquido a 150°C. Después de mantener a 150°C durante 1 día, la concentración de N,N'-hexanodiiil-bis-carbamato de bis(3-metilbutilo) en el residuo de destilación fue del 42,1% en peso.

Aplicabilidad Industrial

50 La composición, según la presente invención puede inhibir una reacción de desnaturalización térmica de ésteres de ácido carbámico. Además, dado que el procedimiento de producción de isocianato utilizando esta composición permite que se produzcan isocianatos de manera eficiente sin utilizar fosgeno, altamente tóxico, la composición, según la presente invención, y el procedimiento de producción de isocianato utilizando esta composición son muy útiles industrialmente y tienen un elevado valor comercial.

55 Descripción breve de los dibujos

La figura 1 ilustra un dibujo esquemático que muestra un aparato de producción continua para la producción de ésteres de ácido carbónico utilizado en una realización de la presente invención;

60 La figura 2 ilustra un dibujo esquemático que muestra un aparato de producción de isocianatos utilizado en una realización de la presente invención;

La figura 3 ilustra un dibujo esquemático que muestra un aparato de reacción de transesterificación utilizado en una realización de la presente invención;

65

La figura 4 ilustra un dibujo esquemático que muestra un aparato de producción de isocianatos utilizado en una realización de la presente invención;

5 La figura 5 ilustra un dibujo esquemático que muestra un aparato de producción de isocianatos utilizado en una realización de la presente invención;

La figura 6 ilustra un dibujo esquemático que muestra un aparato de producción continua de isocianatos utilizado en una realización de la presente invención; y

10 La figura 7 ilustra un dibujo esquemático que muestra un aparato de producción continua de isocianatos utilizado en una realización de la presente invención.

Descripción breve de los números de referencia

15 En la figura 1

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

20

En la figura 2

-201-: tanque, -202-: aparato de destilación en película fina, -203-, -204-: columna de destilación, -205-, -207-: condensador, -206-, -208-: calderín, -21-, -22-, -23-, -24-, -25-, -26-, -27-, -28-, -29-, -30-, -31-, -32-, -33-: línea de transferencia,

25

En la figura 3

-401-: tanque, -402-: aparato de destilación en película fina, -403-: columna de destilación, -404-: condensador, -41-, -42-, -43-, -44-, -45-, -46-, -47-, -48-, -49-: línea de transferencia

30

En la figura 4

-501-: tanque, -502-: aparato de destilación en película fina, -503-, -504-, -505-: columna de destilación, -507-, -509-, -511-: condensador, -506-, -508-, -510-: calderín, -51-, -52-, -53-, -54-, -55-, -56-, -57-, -58-, -59-, -60-, -61-, -62-, -63-, -64-, -65-, -66-, -67-, -68-: línea de transferencia

35

En la figura 5

-701-: tanque, -702-: aparato de destilación en película fina, -703-: columna de destilación, -704-: calderín, -705-: condensador, -71-, -72-, -73-, -74-, -75-, -76-, -77-, -78-, -79-: línea de transferencia

40

En la figura 6

-801-, -803-: tanque de agitación, -812-: columna de resina de intercambio iónico, -802-, -805-: tanque, -804-, -806-: aparato de destilación en película fina, -807-, -810-: columna de destilación, -808-, -812-: condensador, -809-, -811-: calderín, -80-, -81-, -82-, -83-, -84-, -85-, -86-, -87-, -88-, -89-, -90-, -91-, -92-, -93-, -94-, -95-, -96-, -97-, -98-, -99-, -100-, -101-: línea de transferencia

45

50 En la figura 7 -A100-, -A108-, -A019-, -A112-, -A115-, -A121: tanque, -A101-, -A107-, -A118-, -A119-, -A123-, -A126-: columna de destilación, -A102-: recipiente de reacción de tipo columna, -A103-, -A016-, -A113-, -A116-, -A122-: aparato de destilación en película fina, -A104-: autoclave, -A105-: tanque de descarbonización, -A110-, -A111-, -A114-, tanque de agitación, -A129-: columna de resina de intercambio iónico, -A132-, -A133-, -A136-, -A130-, -A125-, -A127-: calderín, -A131-, -A137-, -A134-, -A135-, -A117-, -A120-, -A124-, -A128-: condensador, -A1-, -A2-, -A3-, -A4-, -A5-, -A6-, -A7-, -A8-, -A9-, -A10-, -A11-, -A12-, -A13-, -A14-, -A15-, -A16-, -A17-, -A20-, -A21-, -A22-, -A23-, -A24-, -A25-, -A26-, -A27-, -A28-, -A29-, -A30-, -A31-, -A32-, -A33-, -A34-, -A35-, -A36-, -A37-, -A38-, -A39-, -A40-, -A41-, -A42-, -A43-, -A44-, -A45-, -A46-, -A47-, -A48-, -A49-, -A50-, -A51-: línea de transferencia

55

60

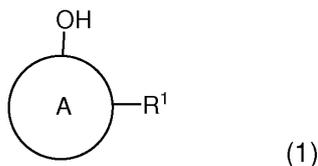
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un isocianato utilizando una composición que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático, procedimiento que comprende la etapa de transferir la composición a un recipiente de reacción en el que se produce una reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico,

en el que cuando el número de moles de un grupo éster que constituye el éster de ácido carbámico se define como A, y el número de moles del compuesto hidroxiaromático se define como B, entonces, una relación de B respecto a A está dentro de un intervalo de 0,1 a 50,

un punto de fusión del éster de ácido carbámico es de 200°C o inferior, y

el compuesto hidroxiaromático tiene un punto de fusión de 190°C o inferior y es un compuesto hidroxiaromático que se representa por la siguiente fórmula (1), y que tiene, como mínimo, un sustituyente R¹:



(en la que el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático simple o múltiple que puede tener un sustituyente, y que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y

R¹ 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, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono y oxígeno, y R¹ se puede unir con A para formar una estructura de anillo).

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el isocianato se produce mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas (1), (3), (4) y (5), o un procedimiento que comprende las siguientes etapas (2), (3), (4) y (5):

etapa (1): hacer reaccionar un compuesto amina y el éster de ácido carbámico con el fin de obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico, un alcohol y un éster de ácido carbámico;

etapa (2): hacer reaccionar un compuesto amina, una urea y un alcohol con el fin de obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico, un alcohol y un compuesto de urea;

etapa (3): separar el alcohol y el éster de ácido carbámico o la urea contenidos en la mezcla mediante la utilización de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) y el compuesto hidroxiaromático con el fin de obtener una composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático;

etapa (4): transferir la composición obtenida en la etapa (3) en un estado líquido a un recipiente de reacción en el que se lleva a cabo la etapa (5); y

etapa (5): producir el isocianato utilizando la composición transferida en la etapa (4).

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que un punto de ebullición normal del compuesto hidroxiaromático es más elevado que un punto de ebullición normal de un compuesto representado por ROH que tiene una estructura en la que se añade un átomo de hidrógeno al RO que constituye el grupo éster del éster de ácido carbámico (en el que R representa un grupo alquilo y O representa un átomo de oxígeno).

4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que un punto de ebullición normal del compuesto hidroxiaromático es más elevado que un punto de ebullición normal de un compuesto representado por ROCOOR que tiene una estructura en la que un grupo RO que constituye el grupo éster del éster de ácido carbámico (en el que R representa un grupo alquilo y O representa un átomo de oxígeno) está unido a través de un grupo carbonilo.

5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que la etapa (3) es una etapa en la que se obtiene la composición que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático a partir de una mezcla de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) y el compuesto hidroxiaromático mediante la separación del alcohol y el éster de ácido carbámico o la urea.

6. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que la etapa (3) es una etapa en la que una mezcla obtenida mediante la separación de la totalidad o una parte del alcohol y/o una parte del éster de ácido carbónico o la urea de la mezcla de la etapa (1) o la etapa (2) se mezcla con el compuesto hidroxiaromático para obtener una mezcla, y el éster de ácido carbónico o la urea se separa de la mezcla.

7. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la etapa (5) es una etapa en la que el éster de ácido carbámico contenido en la composición de la etapa (4) se somete a una reacción de descomposición térmica, y en el que un componente de punto de ebullición bajo formado mediante la reacción de descomposición térmica se recupera como un componente gaseoso desde el recipiente de reacción en el que se produce la reacción de descomposición térmica, y la totalidad o una parte de la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico y/o el compuesto hidroxiaromático se recupera desde la parte inferior del recipiente de reacción.

8. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la etapa (5) es una etapa en la que la composición de la etapa (4) se calienta, el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxiaromático que están contenidos en la composición se hacen reaccionar para obtener un carbamato de arilo que tiene un grupo derivado del compuesto hidroxiaromático, y el carbamato de arilo se somete a una reacción de descomposición térmica para producir un isocianato.

9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la etapa (5) comprende la siguiente etapa (5-1) y etapa (5-2):

etapa (5-1): hacer reaccionar el éster de ácido carbámico y un compuesto hidroxiaromático que están contenidos en la composición de la etapa (4), recuperar un componente de punto de ebullición bajo formado, en forma de un componente gaseoso, y eliminar un líquido de reacción que contiene el carbamato de arilo y el compuesto hidroxiaromático desde la parte inferior del recipiente de reacción en el que se produce la reacción; y

etapa (5-2): suministrar el líquido de reacción de la etapa (5-1) a un recipiente de reacción en el que se produce una reacción de descomposición térmica, someter al carbamato de arilo a una reacción de descomposición térmica, recuperar, como mínimo, uno de entre un isocianato o un compuesto hidroxiaromático formados, en forma de un componente gaseoso, y recuperar la totalidad o una parte de una mezcla, que contiene el isocianato y/o el compuesto hidroxiaromático y/o el carbamato de arilo que no se recuperan en forma de un componente gaseoso, desde la parte inferior del recipiente de reacción.

10. Procedimiento, según la reivindicación 7 ó 9, en el que el compuesto hidroxiaromático se recupera de la mezcla, según la reivindicación 7, recuperado desde la parte inferior del recipiente de reacción y que contiene el éster de ácido carbámico y/o el compuesto hidroxiaromático, o el líquido de reacción de la etapa (5-1), según la reivindicación 9, la mezcla recuperada desde la parte inferior del recipiente de reacción y/o el compuesto recuperado en forma de un componente gaseoso en la etapa (5-2), según la reivindicación 9, y el compuesto hidroxiaromático se reutiliza como el compuesto hidroxiaromático de la etapa (3).

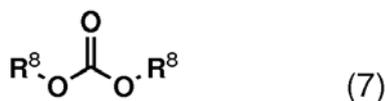
11. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el compuesto amina de la etapa (1) es un compuesto de poliamina.

12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el compuesto amina es un compuesto representado por la siguiente fórmula (3):



(en la que R^7 representa un grupo que se selecciona entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, el grupo alifático y el grupo aromático contienen un átomo seleccionado entre átomos de carbono y oxígeno, y tienen una valencia igual a n, y n representa un número entero de 2 a 10).

13. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el éster de ácido carbónico es un compuesto representado por la siguiente fórmula (7):



(en la que R^8 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono), y

en el que el éster de ácido carbónico se produce mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas (A), etapa (B), etapa (C) y etapa (D):

etapa (A): hacer reaccionar un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace de estaño-oxígeno-carbono y dióxido de carbono con el fin de obtener una mezcla de reacción que contiene el éster de ácido carbónico;

5 etapa (B): separar el éster de ácido carbónico a partir de la mezcla de reacción, así como obtener un residuo de destilación,

10 etapa (C): hacer reaccionar el residuo de destilación obtenido en la etapa (B) con alcohol con el fin de formar un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace de estaño-oxígeno-carbono y agua, seguido de eliminar el agua de un sistema de reacción; y

etapa (D): reutilizar el compuesto de estaño orgánico que tiene el enlace estaño-oxígeno-carbono obtenido en la etapa (C) como el compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace de estaño-oxígeno-carbono de la etapa (A), y

15 en el que el alcohol separado en la etapa (3), según la reivindicación 2, se utiliza como la totalidad o una parte del alcohol en la etapa (C).

14. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el alcohol de la etapa (1) es un alcohol que tiene un grupo alquilo derivado del éster de ácido carbónico.

20 15. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la reacción entre el compuesto amina y el éster de ácido carbónico en la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de un compuesto alcóxido metálico.

25 16. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el alcohol de la etapa (2) es un compuesto representado por la siguiente fórmula (8):



(en la que R^9 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono).

30 17. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el éster de ácido carbámico es un éster de ácido policarbámico.

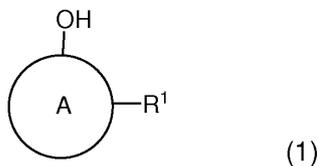
35 18. Composición para la transferencia y el almacenamiento de un éster de ácido carbámico que comprende: un éster de ácido carbámico; y un compuesto hidroxiaromático, en la que

cuando el número de moles de un grupo éster que constituye el éster de ácido carbámico se define como A, y el número de moles de un compuesto hidroxiaromático se define como B, entonces, una proporción de B a A está dentro de un intervalo de 0,1 a 50,

40 un punto de fusión del éster de ácido carbámico es de 200°C o inferior, y

un punto de fusión del compuesto hidroxiaromático es de 190°C o inferior, y en la que el compuesto hidroxiaromático es un compuesto hidroxiaromático que se representa por la siguiente fórmula (1), y que tiene, como mínimo, un sustituyente R^1 :

45



(en la que el anillo A representa un anillo de hidrocarburo aromático simple o múltiple que puede tener un sustituyente, y que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y

50

R^1 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, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre el grupo que comprende átomos de carbono y oxígeno, y R^1 se puede unir con A para formar una estructura de anillo).

55

FIG. 1

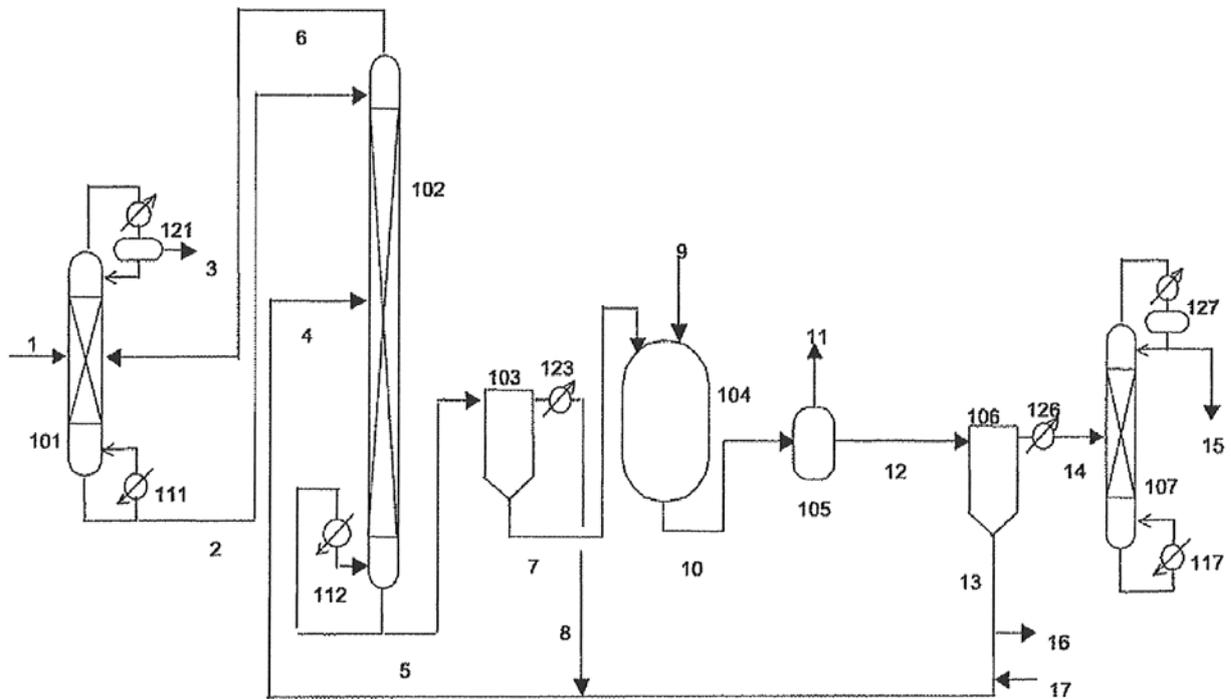


FIG. 2

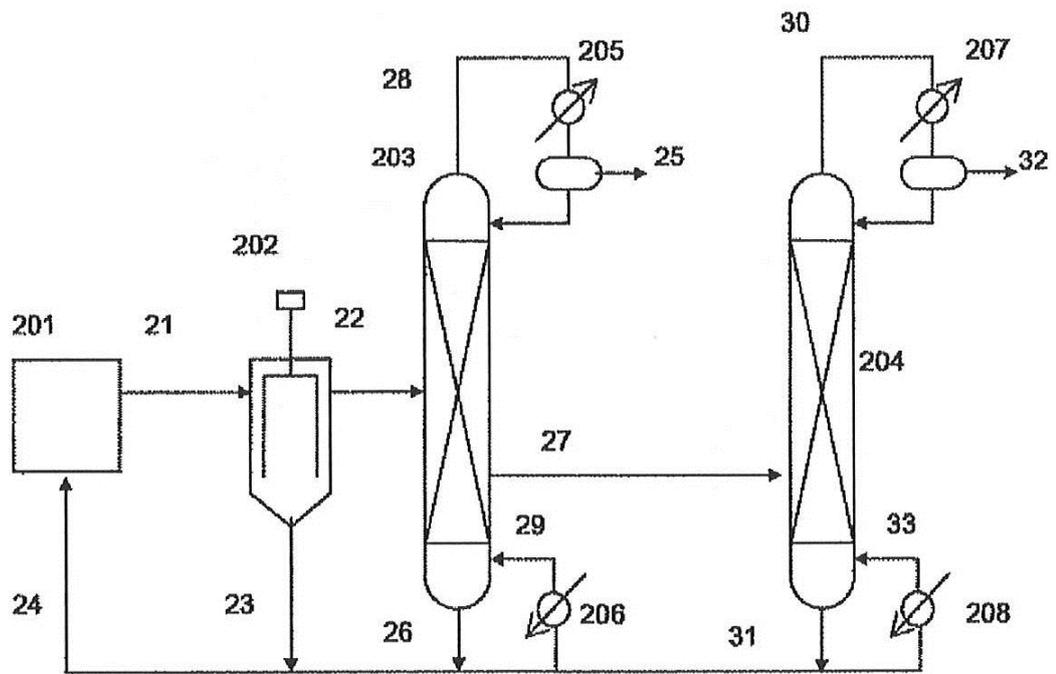


FIG. 3

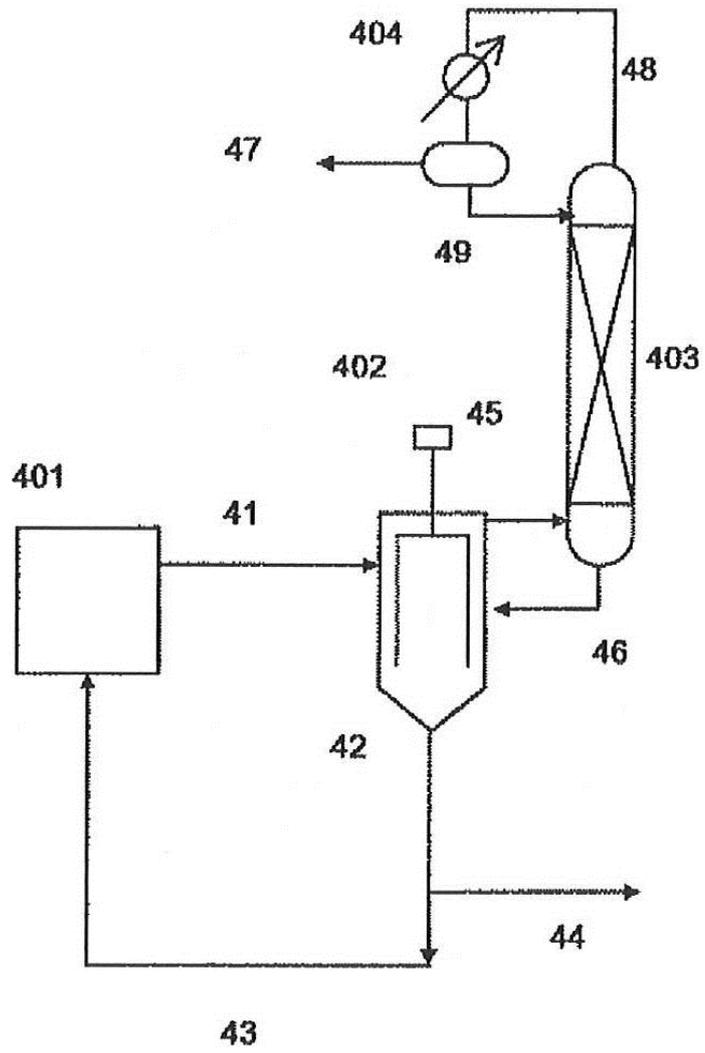


FIG. 4

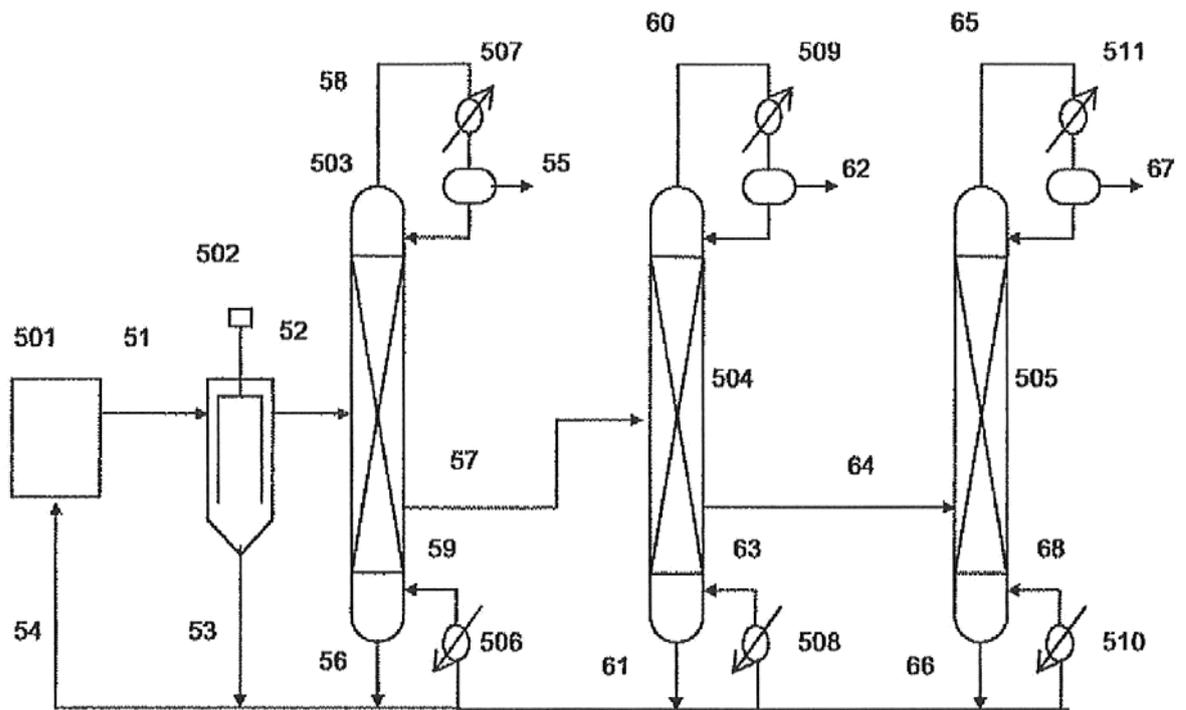


FIG. 5

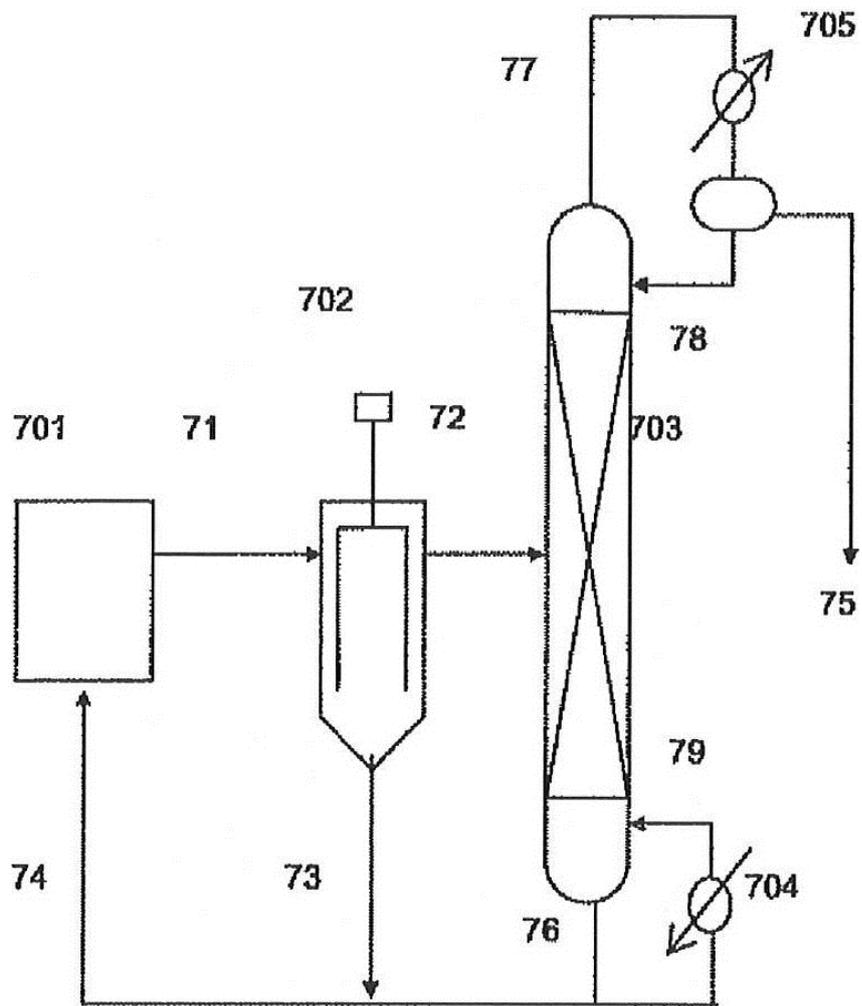


FIG. 6

