

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 596**

51 Int. Cl.:

C07C 271/42 (2006.01)

C07C 271/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2008** **E 14168407 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 2792673**

54 Título: **Derivados éster de ácido carbámico para la producción de isocianato y compuestos hidroxí aromáticos**

30 Prioridad:

19.11.2007 JP 2007299703

19.11.2007 JP 2007299497

19.11.2007 JP 2007299504

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

10.10.2018

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105 Kanda, Jinbocho, Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP

72 Inventor/es:

SHINOHATA, MASAOKI y
MIYAKE, NOBUHISA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 685 596 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

Derivados éster de ácido carbámico para la producción de isocianato y compuestos hidroxí aromáticos

5 Campo técnico

La presente exposición se refiere a un procedimiento para producir compuestos isocianato y compuestos hidroxí aromáticos, que resultan útiles como materias primas para policarbonato aromático.

10 Antecedentes de la técnica

15 Los plásticos se utilizan como materiales de producto en todos los campos de la vida diaria y la cantidad de plásticos utilizada se incrementa cada año. Acompañando a este incremento, la cantidad de plásticos desechados también es extremadamente grande, resultando de esta manera en que el tratamiento de los plásticos se está convirtiendo en una cuestión social significativa.

Actualmente, la mayoría de productos de plástico se eliminan simplemente mediante incineración o enterramiento tras finalizar su uso. Sin embargo, al gestionar residuos plásticos con elevado calor de combustión en términos de calorías mediante incineración en un incinerador de residuos, se produce una combustión anormal que resulta en un problema de daños en el horno incinerador. Además, no sólo este modo de gestión resulta en un malgasto de recursos, sino que también causa problemas medioambientales en términos de contaminación medioambiental y emisión de gas dióxido de carbono. De esta manera, resulta extremadamente importante reciclar los residuos plásticos, también desde el punto de vista de la formación de una sociedad de reciclaje.

25 Entre los métodos utilizados para reciclar los residuos plásticos se incluyen el reciclaje de materiales, en el que los residuos plásticos se reutilizan sin modificación, el reciclaje químico, en el que los residuos plásticos se degradan químicamente seguido de la recuperación de monómeros y otras materias primas químicas útiles, y el reciclaje térmico, en el que se recupera energía térmica a partir de los residuos plásticos. Entre ellos, debido a que el reciclaje de materiales se ve acompañado del tratamiento térmico de los residuos plásticos, el tratamiento térmico presenta un efecto considerable sobre tanto las propiedades químicas como las propiedades físicas de los residuos plásticos, y frecuentemente resulta en problemas tales como el deterioro de la resistencia al impacto, la deformación bajo una carga o temperaturas elevadas, la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión, la fluidez y otras propiedades. Además, aunque el reciclaje térmico ofrece la ventaja de que permite inhibir la cantidad de combustibles fósiles utilizados como resultado de la utilización eficaz de energía térmica, también existen numerosos problemas, tales como los daños al horno incinerador, la emisión de gas dióxido de carbono y la necesidad de implementar medidas contra las dioxinas, tal como se ha indicado anteriormente.

Las resinas de policarbonato aromático constituyen un plástico de ingeniería típico con transparencia, propiedades ópticas y mecánicas superiores, y son materiales de valor añadido extremadamente elevado utilizados en un amplio abanico de aplicaciones, tales como CD, DVD y otros campos ópticos, diversos dispositivos domésticos, cámaras, teléfonos móviles, equipos de ofimática, equipos médicos, automóviles y otros campos industriales, deportes y otros campos recreativos, y materiales para techos, materiales vítreos alternativos y otros campos de la construcción.

Se han propuesto diversos métodos hasta el momento para reciclar químicamente los policarbonatos aromáticos.

45 Según el documento no de patente nº 1, aunque se describe un procedimiento para obtener bisfenol-A mediante la descomposición química de la resina de policarbonato con agua amoniacal, la descomposición de la resina de policarbonato requiere un periodo de tiempo prolongado, resultando de esta manera en el problema de que resulta inadecuado para el procesamiento de grandes volúmenes de residuos plásticos.

50 Además, el documento de patente nº 1 da a conocer un procedimiento para recuperar bisfenol-A mediante la descomposición de resina de policarbonato mediante la adición de agua amoniacal y un solvente orgánico en forma de cloruro de aluminio a una resina de policarbonato. Sin embargo, existen muchos casos en los que la descomposición química del policarbonato también requiere un periodo de tiempo prolongado con este procedimiento.

55 Entre los ejemplos de procedimientos para acortar el tiempo requerido para descomponer las resinas de policarbonato de esta manera puede incluirse un procedimiento para recuperar materiales útiles a partir de residuos plásticos con resina de policarbonato como componente principal de los mismos dado a conocer en el documento de patente nº 2, que comprende una etapa de descomposición química de una resina de policarbonato en una solución que contiene residuos plásticos y un agente de descomposición en forma de una amina primaria, y una etapa de recuperación del producto de descomposición en forma de un material útil. En este procedimiento, la resina de policarbonato se hace reaccionar con un exceso de amina primaria equivalente a seis o más veces el número de moles de grupos de éster de ácido carbónico calculado a partir del peso molecular de las unidades repetidas de la resina de policarbonato, seguido de la recuperación de materiales útiles, tales como el producto de degradación en forma de bisfenol-A y derivados de urea. Además, según el documento no de patente nº 2, se describe que el bisfenol-A y la 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI) se obtienen mediante descomposición del policarbonato con N,N'-dimetil-1,2-diaminoetano.

Entre estos productos de recuperación, aunque el bisfenol-A puede imaginarse fácilmente su utilización como materia prima para la producción de resina de policarbonato, no existen descripciones sobre la utilización de derivados de urea o DMI y la utilidad de los mismos no está clara.

5 Además, según el documento de patente nº 3, por ejemplo, se da a conocer un procedimiento para obtener bisfenoles y carbonato de diarilo mediante el corte de la resina de policarbonato llevando a cabo una reacción de transesterificación entre la resina de policarbonato y el fenol en presencia de un catalizador. Se describe porque los monómeros obtenidos mediante dicho procedimiento pueden recondensarse para producir residuos plásticos. Además, en el documento de patente nº 4, por ejemplo, se da a conocer un procedimiento para recuperar materiales
10 útiles a partir de residuos plásticos compuestos principalmente de policarbonato, en el que los productos de descomposición se recuperan en forma de materiales útiles mediante descomposición química de la resina de policarbonato en una solución que contiene un solvente orgánico que causa que la resina de policarbonato se disuelva o se hinche, una amina terciaria y un alcohol inferior. En este procedimiento, como ejemplos de materiales útiles recuperados se indican el bisfenol-A y éster de ácido carbónico. Debido a que cada uno de estos procedimientos
15 requiere un catalizador alcalino para descomponer el policarbonato mediante una reacción de transesterificación, existen muchos casos en los que el procedimiento se vuelve complejo, requiriendo por ejemplo la desactivación del catalizador alcalino durante la separación y la purificación de los productos de descomposición.

A título de ejemplo de un procedimiento que no requiere un catalizador, el documento no de patente nº 3 da a conocer un procedimiento para producir bisfenol-A mediante la hidrólisis de policarbonato bajo condiciones supercríticas (condiciones acuosas supercríticas o acuosas subcríticas). Aunque no existe ninguna descripción sobre el rendimiento y la eficiencia de reacción no se indica claramente en dicho documento, ya que la reacción se lleva a cabo bajo
20 condiciones de alta temperatura y alta presión, no sólo existe la posibilidad de la aparición concurrente de descomposición térmica del bisfenol-A bajo dichas condiciones, sino también debido a la acidez extremadamente elevada del agua misma bajo condiciones acuosas supercríticas junto con la temperatura elevada superior a 300°C y la presión elevada superior a 200 atm, el aparato y los equipos se tornan excesivamente complejos, dificultando de esta manera llevar a cabo el procedimiento de manera económica.

El documento de patente nº 5 da a conocer un procedimiento para recuperar bisfenol aromático y éster de ácido carbónico formados mediante la reacción del policarbonato obtenido mediante fusión y la filtración a partir de medios de registro óptico en forma de disco con un alcohol alifático que presenta 1 a 6 átomos de carbono en un estado subcrítico o supercrítico. En este procedimiento, además de que el recipiente de reacción es grande ya que se utiliza un exceso de alcohol alifático basado en el policarbonato, de manera similar al caso del procedimiento descrito en el documento no de patente nº 3, debido a que se requiere que el recipiente de reacción sea de un diseño capaz de
30 resistir un estado de alta temperatura y alta presión, los grandes reactores utilizados en las plantas comerciales típicas se encuentran con dificultades tanto en términos de diseño como de economía.

Aunque los policarbonatos presentan una estructura típica en la que, por ejemplo, una unidad de bisfenol A y una unidad de carbonilo se disponen alternativamente en una cadena de polímero, los procedimientos de reciclaje químico dados a conocer hasta ahora dan a conocer tecnologías que sólo intentan reciclar eficazmente una de dichas unidades o tecnologías que sólo intentan recuperar el bisfenol-A. Sin embargo, no se han encontrado ejemplos positivos de reciclaje químico de ambas unidades en forma de compuestos eficaces con un rendimiento de recuperación elevado.

De esta manera, aunque existe un fuerte deseo de desarrollar un procedimiento para el reciclaje químico de resinas de policarbonato aromático residuales, todavía no se ha encontrado un procedimiento eficaz.

Tal como se ha indicado anteriormente, las resinas de policarbonato se forman a partir de, por ejemplo, unidades de bisfenol-A y carbonilo. La recuperación de dicha unidad carbonilo en forma de un compuesto industrialmente eficaz es una cuestión importante para el reciclaje químico de resinas de policarbonato. Entre los ejemplos de compuestos industrialmente eficaces con un grupo carbonilo pueden incluirse ésteres de ácido carbónico e isocianatos. Los isocianatos son ampliamente utilizados como materias primas de producción de espuma de poliuretano, pinturas y adhesivos. El procedimiento más comúnmente utilizado para la producción industrial de isocianatos consiste en hacer reaccionar un compuesto amina con fosgeno (método del fosgeno) y prácticamente la totalidad de los isocianatos producidos en todo el mundo se producen mediante el método del fosgeno. Sin embargo, el método del fosgeno
50 adolece de numerosos problemas.

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

En segundo lugar, debido a que se produce cloruro de hidrógeno altamente corrosivo en grandes cantidades como producto secundario del método del fosgeno, además de requerir un procedimiento para destoxificar el cloruro de hidrógeno, en muchos casos los isocianatos producidos contienen cloro hidrolítico, que puede presentar un efecto perjudicial sobre la resistencia a la intemperie y la resistencia al calor de los productos de poliuretano en el caso de que se utilicen isocianatos producidos utilizando el método del fosgeno.

A partir de estos antecedentes, se ha buscado un procedimiento para producir isocianatos que no utilice fosgeno. Un ejemplo de un método para producir compuestos de isocianato sin utilizar fosgeno que se ha propuesto implica la descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico. Desde hace mucho tiempo que se conoce la obtención de los isocianatos y los compuestos hidroxil mediante la descomposición térmica de los ésteres de ácido carbámico (ver, por ejemplo, el documento no de patente nº 4). La reacción básica se ilustra mediante la fórmula a continuación:

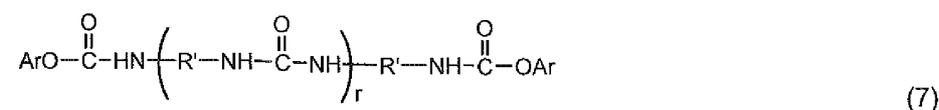
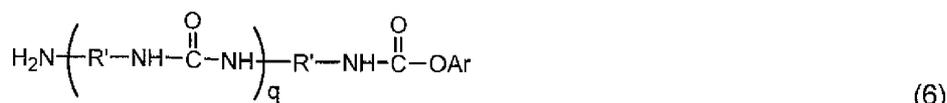
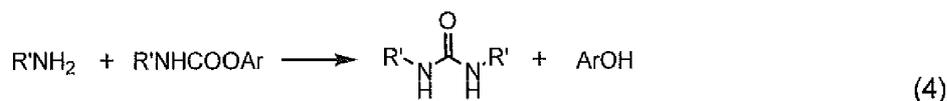
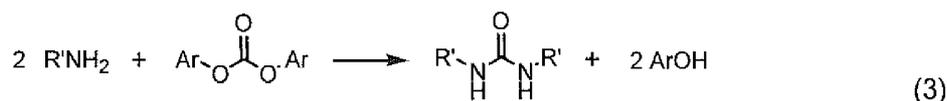


(en la que R representa un residuo orgánico con una valencia de a, R' representa un residuo orgánico monovalente y a representa un número entero igual a 1 o superior).

Entre los ésteres de ácido carbámico, los carbamatos de arilo, en los que el grupo éster es un grupo aromático, ofrecen la ventaja de permitir la fijación de una temperatura más baja para la reacción de descomposición térmica que los carbamatos de alquilo, en los que el grupo éster es un grupo alquilo (ver, por ejemplo, el documento de patente nº 6).

Hasta hoy se han dado a conocer diversos procedimientos para producir carbamatos de arilo. El documento de patente nº 7 describe la obtención de un monocarbamato de alquilarilo correspondiente a un rendimiento de 90% a 95% mediante la reacción de una alquilmonoamina y un carbonato de diarilo en presencia de un solvente, tal como benceno, dioxano o tetracloruro de carbono. Además, el documento de patente nº 8 propone un procedimiento para la producción continua de fenil éster de ácido metilcarbámico a partir de metilamina y carbonato de difenilo.

Sin embargo, cada uno de estos procedimientos produce carbamato de alquilarilo utilizando una monoamina de alquilo inferior por amina y no constituye un procedimiento para producir un policarbamato de alquilarilo. En el caso de la producción de un aril éster de ácido alquil-policarbámico correspondiente a partir de una alquilpoliamina, tal como alquildiamina o alquiltriamina, existen problemas difíciles que son completamente diferentes de los que aparecen en el caso de que se utilice una alquilmonoamina. Ello se debe a que, aunque sólo se producen compuestos de urea como productos secundarios debido a reacciones secundarias representadas por la fórmula (3) y/o la fórmula (4) además de la reacción representada por la fórmula (2) en el caso de una alquilmonoamina, en el caso de una alquilpoliamina, tal como dialquilamina o alquiltriamina, se produce un número extremadamente grande de tipos de compuestos de urea como productos secundarios, tales como los compuestos representados por la fórmula (5) y/o la fórmula (6) y/o la fórmula (7).



(en las que R' representa un grupo de alquilo monovalente o un grupo aromático, Ar representa un grupo aromático monovalente y p, q y r representan un número entero igual a 1 o superior, respectivamente).

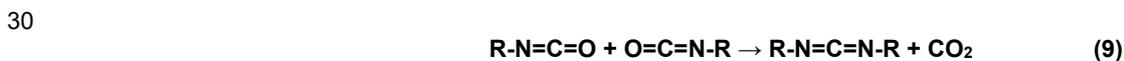
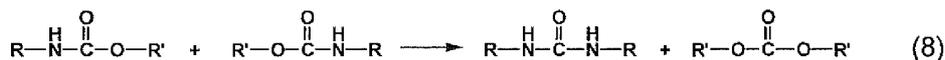
Es decir, existen problemas de dichas diversas reacciones secundarias del compuesto de urea que provocan una

reducción del rendimiento de compuesto diana en forma del policarbamato de alquilarilo, así como una dificultad extrema en la separación y purificación del producto diana a partir de una mezcla de estos compuestos de urea y los compuestos de poliurea.

5 Aunque el documento de patente nº 9 describe un procedimiento para la síntesis de un uretano aromático mediante la reacción de una amina aromática y un carbonato de diarilo en presencia de un catalizador ácido de Lewis a una temperatura de entre 140°C y 230°C, en este procedimiento también, la utilización de un ácido de Lewis resulta en el problema de la corrosión del aparato, así como en la dificultad para separar y recuperar el producto.

10 El documento de patente nº 10 da a conocer un procedimiento para producir policarbamato de alquilarilo que comprende la utilización de 1 a 3 equivalentes de carbonato de diarilo basada en 1 equivalente de grupo amino de alquilpoliamina, la utilización de un compuesto hidroxil aromático como solvente de reacción y la realización de la reacción en el estado de una solución sustancialmente homogénea durante la producción de aril éster de ácido alquilpolicarbámico mediante la reacción de alquilpoliamina y carbonato de diarilo. Según el presente documento de patente, se obtiene el aril éster de ácido alquilpolicarbámico con elevada selectividad y con un alto rendimiento, de normalmente 96% o superior, y de 98% o superior, en realizaciones preferentes del mismo. Sin embargo, debido a que la formación de compuestos de urea se ha confirmado, aunque en cantidades muy reducidas, este procedimiento es incapaz de evitar por completo la formación de compuestos de urea.

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



(en la que R y R' representan independientemente grupos alquilo o grupos aromáticos monovalentes.

Además de que dichas reacciones secundarias conducen a una reducción del rendimiento y selectividad del isocianato diana, en la producción de poliisocianatos en particular, dichas reacciones pueden dificultar el funcionamiento a largo plazo como resultado de, por ejemplo, que provocan la precipitación de sólidos polimérico que obstruyen el recipiente de reacción.

Hasta hoy se han propuesto diversos procedimientos para producir isocianatos utilizando un éster de ácido carbámico como materia prima.

45 Según el documento de patente nº 11, se produce un diisocianato y/o poliisocianato aromático pasando por las dos etapas a continuación. Más específicamente, en la primera etapa, se hace reaccionar una amina primaria aromática y/o una poliamina primaria aromática con un carbamato de O-alquilo en presencia o ausencia de un catalizador y en presencia o en ausencia de urea y alcohol para formar un diuretano de arilo y/o poliuretano de arilo seguido de la eliminación del amonio formado según resulte necesario. En la segunda etapa, se obtiene un isocianato aromático y/o un poliisocianato aromático mediante la descomposición térmica del diuretano de arilo y/o el poliuretano de arilo.

Existen varios métodos conocidos para formar un isocianato correspondiente alcohol mediante descomposición térmica de un alifático (cíclico), y en particular un monouretano y diuretano aromáticos, incluyendo métodos realizados en fase gaseosa a una temperatura elevada y métodos realizados en una fase líquida a condiciones de temperatura comparativamente baja. Sin embargo, en estos métodos la mezcla de reacción da lugar a las reacciones secundarias indicadas anteriormente, causando de esta manera, por ejemplo, la formación de sedimento, sustancias poliméricas y obstrucciones en el recipiente de reacción y aparato de recuperación, o la formación de sustancias que se adhieren a las paredes laterales del recipiente de reacción, resultando de esta manera en una pobre eficiencia económica en el caso de la producción de isocianatos durante un periodo de tiempo prolongado.

De esta manera, la utilización de un método químico, tal como la utilización de un catalizador especial (ver, por ejemplo, el documento de patente nº 12 y el documento de patente nº 13) o un catalizador combinado con un solvente inerte (ver, por ejemplo, el documento de patente nº 14), se ha dado a conocer para mejorar el rendimiento en la descomposición térmica del uretano.

Más específicamente, el documento de patente nº 15 describe un procedimiento para producir diisocianato de hexametileno que consiste en la descomposición térmica de dietiluretano de hexametileno en presencia de dibenciltolueno utilizado como catalizador y en presencia de una mezcla catalítica compuesta de metiltoluenosulfonato y dicloruro de difenilestaño. Sin embargo, debido a que no existen descripciones detalladas de la producción o el aislamiento de los componentes iniciales o la purificación y recuperación arbitraria de la mezcla de solvente y catalizador, no ha podido evaluarse la eficiencia económica de este procedimiento.

Según el método descrito en el documento de patente nº 16, el uretano no puede descomponerse fácilmente en isocianato y alcohol en un lecho fluidizado que contiene carbón sin utilizar un catalizador. Además, según la descripción del documento de patente nº 17, el dialquiluretano de hexametileno puede descomponerse en la fase gaseosa a una temperatura superior a 300°C en presencia o en ausencia de un material de empaquetamiento permeable a gases realizado en, por ejemplo, carbono, cobre, latón, acero, cinc, aluminio, titanio, cromo, cobalto o cuarzo para formar diisocianato de hexametileno. Según la descripción del documento de patente nº 16, este método se lleva a cabo en presencia de un haluro de hidrógeno y/o un donante de haluro de hidrógeno. Sin embargo, dicho método no permite alcanzar un rendimiento de diisocianato de hexametileno de 90% o superior. Ello se debe a que los productos de descomposición se recombinan parcialmente, resultando en la formación de enlaces uretano. De esta manera, se requiere que el diisocianato de hexametileno se purifique adicionalmente mediante destilación, que frecuentemente incrementa la pérdida de rendimiento.

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

Según la descripción del documento de patente nº 19, la descomposición térmica de un policarbamato alifático, alicíclico o aromático se lleva a cabo en presencia de un solvente inerte a una temperatura de 150°C a 350°C y de 0,001 a 20 bar, y en presencia o en ausencia de un catalizador y un asistente en forma de cloruro de hidrógeno, cloruro de ácido orgánico, agente de alquilación o cloruro de estaño orgánico. Los productos secundarios formados pueden extraerse continuamente del recipiente de reacción junto con la solución de reacción, por ejemplo, y se añade simultáneamente una cantidad correspondiente de solvente nuevo o solvente recuperado. Una desventaja de este método es, por ejemplo, una reducción del rendimiento espacio-tiempo de poliisocianato como resultado de la utilización de un solvente de reflujo, que simultáneamente requiere además considerable energía, incluyendo la necesaria para la recuperación del solvente. Además, los asistentes utilizados son volátiles bajo las condiciones de reacción, resultando en el potencial de contaminación de los productos de descomposición. Además, la cantidad de residuo se basa en gran medida en el poliisocianato formado, dejando de esta manera poco espacio a la eficiencia económica y fiabilidad de los métodos industriales.

Según la descripción del documento de patente nº 20, se describe un método para la descomposición térmica continua de un carbamato, tal como el diuretano alicíclico, 5-(etoxicarbonilamino)-1-(etoxicarbonilaminometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, suministrado junto con la superficie interna de un reactor tubular en una forma líquida en presencia de un solvente de elevado punto de ebullición. Este método presenta la desventaja de un bajo rendimiento durante la producción de diisocianatos alifáticos (cíclicos) y la baja selectividad. Además, no hay descripción de un método continuo que acompaña a la recuperación de carbamatos recombinados o parcialmente descompuestos, mientras que tampoco hay mención de un post-tratamiento de solvente que contiene los productos secundarios y catalizador.

El documento de patente nº 21 proporciona un procedimiento para la producción de isocianatos orgánicos que comprende las etapas siguientes: (1) hacer reaccionar un compuesto amina con un carbonato orgánico en presencia de un catalizador y un solvente orgánico, (2) eliminar el catalizador, (3) descomponer térmicamente la solución del carbamato formado en la etapa (1) en dicho solvente orgánico, y (4) separar la mezcla de solvente orgánico/alcohol obtenida de esta manera a partir del isocianato orgánico formado en la etapa (3), mediante destilación.

El documento de patente nº 22 proporciona un método para sintetizar el compuesto de uretano a alto rendimiento y se proporciona selectividad, que comprende llevar a cabo una reacción entre el carbonato de diarilo y la amina

aromática en presencia de un catalizador ácido de Lewis. El isocianato aromático se sintetiza mediante la posterior descomposición térmica del compuesto de uretano en un solvente carbonato de diarilo utilizado en la síntesis del compuesto de uretano.

5 El documento de patente nº 21 da a conocer que se produce un carbamato mediante la reacción de una amina no aromática seleccionada del grupo que consiste en una amina alifática, una amina alicíclica y una amina aralifática con un carbonato de alquilarilo. Se produce un isocianato mediante la descomposición térmica del carbamato obtenido.

10 El documento de patente nº 24 da a conocer que los diisocianatos cicloalifáticos pueden prepararse continuamente y libres de fosgenos mediante la reacción de por lo menos una diamina cicloalifática con por lo menos un derivado ácido carbónico y por lo menos un alcohol, proporcionado un diuretano cicloalifático; liberar el diuretano cicloalifático de un solvente de bajo punto de ebullición, un solvente de punto intermedio de ebullición y mezclas de los mismos; cortar térmicamente el diuretano cicloalifático en un aparato de corte, proporcionando un diisocianato cicloalifático y un residuo de corte; descarga continua de una parte del residuo de corte del aparato de corte; eliminación de los componentes de alto punto de ebullición a partir de la descarga para obtener una descarga purificada; reuretanzar la descarga purificada con alcohol con el fin de obtener una descarga reuretanzada y reciclar la descarga reuretanzada en el procedimiento.

20 Documento de patente nº 1: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº H6-25086
 Documento de patente nº 2: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº 2003-231774
 Documento de patente nº 3: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº H6-56985
 Documento de patente nº 4: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº 2002-212335
 Documento de patente nº 5: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº 2004-339147
 Documento de patente nº 6: patente US nº 3992430.
 25 Documento de patente nº 7: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº S52-71443
 Documento de patente nº 8: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº S61-183257
 Documento de patente nº 9: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº 2004-262834
 Documento de patente nº 10: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública nº H1-230550
 Documento de patente nº 11: patente US nº 4290970.
 30 Documento de patente nº 12: patente US nº 2692275.
 Documento de patente nº 13: patente US nº 3734941.
 Documento de patente nº 14: patente US nº 4081472.
 Documento de patente nº 15: patente US nº 4388426.
 Documento de patente nº 16: patente US nº 4482499.
 35 Documento de patente nº 17: patente US nº 4613466.
 Documento de patente nº 18: patente US nº 4386033.
 Documento de patente nº 19: patente US nº 4388246.
 Documento de patente nº 20: patente US nº 4692550.
 Documento de patente nº 21: WO 1998056758.
 40 Documento de patente nº 22: JP2004262835
 Documento de patente nº 23: JP2003252846
 Documento de patente nº 24: US2005250960
 Documento no de patente nº 1: Polymer Chemistry, Vol. 20, nº 214, 1963
 Documento no de patente nº 2: Collection of Preliminary Manuscripts of the Study Group of the Research
 45 Association for Feedstock Recycling of Plastics, Vol. 3, páginas 31 a 32, 2001
 Documento no de patente nº 3: Polymer Preprints, Japan, Vol. 54, nº 1, 2005
 Documento no de patente nº 4: Berchte der Deutechen Chemischen Gesellschaft, Vol. 3, p. 653, 1870
 Documento no de patente nº 5: Journal of American Chemical Society, Vol. 81, p. 2138, 1959.

50 Exposición de la invención

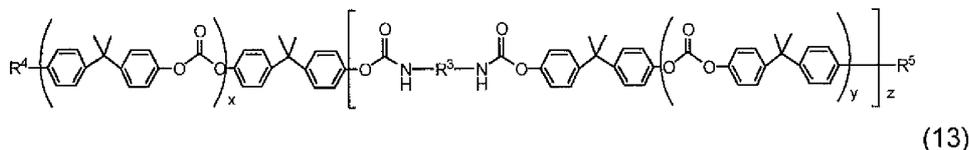
Problemas que debe resolver la invención

55 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir isocianatos, que son compuestos industrialmente útiles, sin utilizar fosgeno tal como se ha indicado anteriormente, proporcionando simultáneamente un procedimiento para reciclar químicamente resina de policarbonato aromático residual.

Medios para resolver los problemas

60 Como resultado de la realización de amplios estudios sobre los problemas anteriormente indicados, los inventores de la presente invención han encontrado que los problemas anteriormente indicados pueden resolverse mediante un procedimiento en el que un compuesto éster de ácido carbámico obtenido mediante una reacción entre una resina de policarbonato aromática y un compuesto poliamina específica se somete a una reacción de descomposición térmica, conduciendo de esta manera a completar la presente invención.

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto éster de ácido carbámico representado por la fórmula (13) a continuación:



5

en la que R³ representa un grupo seleccionado de:

- (i) un hidrocarburo lineal seleccionado de metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno y octametileno,
- (ii) un hidrocarburo alicíclico no sustituido seleccionado de ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y bis(ciclohexil)alcano,
- (iii) un ciclohexano sustituido con alquilo, seleccionado de metilciclohexano, etilciclohexano, propilciclohexano, butilciclohexano, pentilciclohexano y hexilciclohexano,
- (iv) un ciclohexano sustituido con dialquilo, seleccionado de dimetilciclohexano, dietilciclohexano y dibutilciclohexano,
- (v) un ciclohexano sustituido con trialquilo, seleccionado de 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano y 1,5,5-tribuilciclohexano,
- (vi) un benceno sustituido con monoalquilo, seleccionado de tolueno, etilbenceno y propilbenceno,
- (vii) un benceno sustituido con dialquilo, seleccionado de xileno, dietilbenceno y dipropilbenceno,
- (viii) un hidrocarburo aromático seleccionado de benceno,

10

15

20

cada uno de R⁴ y R⁵ representa independientemente un sustituyente seleccionado de los grupos representados por la fórmula (14) a continuación:

25



cada uno de x e y representa independientemente un número entero igual a 0 o superior, y z representa un número entero igual a 1 o superior.

30

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, además de poder producir eficientemente un compuesto isocianato sin utilizar fosgeno, puede obtenerse un compuesto hidroxil aromático divalente mediante el reciclaje químico de una resina de policarbonato aromático.

35

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra un dibujo conceptual que muestra un aparato para preparar un líquido mixto que contiene policarbonato aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención.

40

La FIG. 2 ilustra un dibujo conceptual que muestra un aparato para producir un éster de ácido carbámico utilizado en un ejemplo de la presente invención.

La FIG. 3 ilustra un dibujo conceptual que muestra un aparato para preparar un isocianato y un compuesto hidroxil aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención.

45

La FIG. 4 ilustra un dibujo conceptual que muestra un aparato para preparar un isocianato y un compuesto hidroxil aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención.

La FIG. 5 ilustra un dibujo conceptual que muestra un aparato para preparar un isocianato y un compuesto hidroxil aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención.

50

La FIG. 6 ilustra un dibujo conceptual que muestra un aparato para preparar un isocianato y un compuesto hidroxil aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención.

La FIG. 7 ilustra un dibujo conceptual que muestra un aparato para preparar un isocianato y un compuesto hidroxil aromático utilizado en un ejemplo de la presente invención.

La FIG. 8 es un dibujo del análisis de RMN (RMN-¹H) de una mezcla que contiene un compuesto éster de ácido carbámico indicado en el Ejemplo 23 de la presente invención, y

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

Descripción de los números de referencia

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

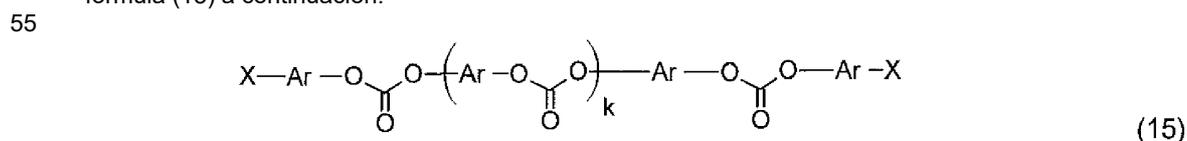
Mejor modo de llevar a cabo la invención

40 A continuación, se proporciona una explicación detallada del mejor modo de llevar a cabo la presente invención (a la que se hace referencia como "la presente realización"). Además, la presente invención no se encuentra limitada a la presente realización a continuación, sino que por el contrario puede modificarse de diversas maneras dentro del alcance de la esencia de la misma.

45 El procedimiento implicado en la presente realización es un procedimiento para producir un compuesto hidroxil aromático divalente y un compuesto de isocianato, que comprende las etapas de: hacer reaccionar una resina de policarbonato aromático y un compuesto de amina que presenta grupos de amino primario con el fin de obtener una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto que presenta un grupo hidroxilo aromático, que se originan a partir del policarbonato aromático, y someter el éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición térmica con el fin de obtener el compuesto hidroxil aromático divalente y el compuesto de isocianato.

50 **<Policarbonato aromático>**

Un policarbonato aromático utilizado en la presente realización se refiere a un polímero que presenta un éster de ácido carbónico de un compuesto hidroxil aromático divalente como unidad repetitiva del mismo y está representado por la fórmula (15) a continuación:



(en la que Ar representa un grupo aromático divalente con 6 a 20 átomos de carbono y k representa un número interno igual a 0 o superior).

60 Ar es un grupo aromático con la estructura Ar(OH)₂, en la que los dos grupos hidroxilo se añaden al grupo Ar o, en otras palabras, un grupo aromático en el que se han eliminado dos grupos hidroxilo de un compuesto hidroxil aromático divalente.

Según la invención, el compuesto hidroxí aromático divalente es 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

5 El policarbonato aromático utilizado en la presente realización también puede producirse mediante cualquier método de polimerización. Aunque producido generalmente mediante un método tal como la polimerización interfacial utilizando fosgeno o polimerización en fundido utilizando carbonato de difenilo, puede utilizarse cualquiera de los dos métodos y la producción es independiente del método de producción.

10 Aunque no existen limitaciones particulares respecto al grado de polimerización del policarbonato aromático con la condición de que presente termoplaticidad, el peso molecular medio en peso generalmente se encuentra comprendido en el intervalo de 1.000 a 500.000, preferentemente en un intervalo de 5.000 a 200.000 y más preferentemente en un intervalo de 10.000 a 80.000. El peso molecular medio en peso del policarbonato aromático puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (solvente: tetrahidrofurano, estándar: poliestireno).

15 Además, existen casos en los que el policarbonato aromático contiene un terminador de cadena y/o un grupo originado a partir de un terminador de cadena tras la utilización de un terminador de cadena, tal como fenol, octilfenol (incluyendo isómeros), cumilfenol (incluyendo isómeros) o butilfenol (incluyendo isómeros) durante la producción de los mismos, e incluso dichos policarbonatos aromáticos pueden utilizarse en el procedimiento de la presente realización sin ningún problema en absoluto.

20 Aunque los policarbonatos aromáticos se utilizan generalmente en lentes, discos compactos, materiales de construcción, piezas de automoción, bastidores de equipos de ofimática y cuerpos de cámara y similares, también pueden utilizarse policarbonatos aromáticos que se han convertido en residuos tras completarse su uso. Además, los policarbonatos aromáticos en forma de, por ejemplo, residuos generados durante la producción de moldeos, recortes
25 o moldeos que ya no pueden utilizarse, moldeos defectuosos o policarbonatos aromáticos utilizados para limpiar máquinas de moldeo también pueden utilizarse en la presente realización. De esta manera, los policarbonatos aromáticos pueden contener aditivos conocidos utilizados comúnmente, tales como rellenos minerales, tales como polvo de cuarzo, polvo de vidrio, fibras de vidrio, estabilizadores, protectores de UV, lubricantes, pigmentos o tintes, así como componentes mixtos poliméricos utilizando como materias primas de los mismos, estireno, acrilonitrilo o
30 butadieno. En dichos casos, estos policarbonatos aromáticos pueden utilizarse sin modificación en un estado contenido dentro de un intervalo que no perjudique la esencia de la presente realización o pueden utilizarse dichos policarbonatos aromáticos tras la eliminación de dichos aditivos o componentes mixtos mediante métodos adecuados. Pueden utilizarse métodos conocidos para eliminar dichos aditivos y similares, entre los ejemplos de los cuales pueden incluirse métodos tales como la filtración, la separación mediante membrana, la separación centrífuga, la precipitación,
35 la separación por destilación o la cristalización en un estado de un fundido de policarbonato aromático o, por ejemplo, una solución que contiene un solvente que se indica posteriormente y el policarbonato aromático y los métodos que utilizan la separación por adsorción utilizando, por ejemplo, carbono activado, tierra diatomácea, celulosa o zeolita.

40 Los policarbonatos aromáticos utilizados en la presente realización se utilizan preferentemente en un estado de granulado o triturado a un tamaño adecuado. Desde el punto de vista de dejar que la reacción con el compuesto poliamina se produzca rápidamente, la dimensión media preferentemente es de 10 mm o inferior y desde los puntos de vista de facilidad de granulado o trituración y facilidad de manipulación, preferentemente es de 0,5 mm o superior. Es decir, la dimensión media preferentemente es de 0,1 a 10 mm, y más preferentemente de 0,5 a 5 mm.

45 <Compuesto amina>

Un compuesto amina representado por la fórmula (17) a continuación se utiliza para el compuesto amina que presenta grupos de amino primario utilizados en la presente realización:



(en la que R1 es tal como se ha definido anteriormente y n representa un número entero igual a 2).

55 En la presente invención, los grupos R¹ se seleccionan de grupos de hidrocarburo lineal seleccionados de entre un grupo metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno u octametileno; grupos de hidrocarburo alicíclico no sustituido seleccionados de entre un grupo ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano o bis(ciclohexil)alcano; ciclohexanos sustituidos con alquilo seleccionados de entre metilciclohexano (incluyendo isómeros), etilciclohexano (incluyendo isómeros), propilciclohexano (incluyendo isómeros), butilciclohexano (incluyendo isómeros), pentilciclohexano (incluyendo isómeros) o hexilciclohexano (incluyendo isómeros); ciclohexanos sustituidos con dialquilo seleccionados de entre dimetilciclohexano (incluyendo isómeros), dietilciclohexano (incluyendo isómeros) o dibutilciclohexano (incluyendo isómeros); ciclohexanos sustituidos con trialquilo seleccionados de entre 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 seleccionados de entre tolueno, etilbenceno o propilbenceno; bencenos sustituidos con dialquilo seleccionados de entre xileno, dietilbenceno o dipropilbenceno, y

un hidrocarburo aromático seleccionado de benceno. Entre ellos, se utilizan preferentemente grupos tales como fenileno, tolueno, ciclohexano, xilenilo, metilciclohexano y dicitlohexilmetano.

5 Entre los ejemplos de dichos compuestos amina pueden incluirse diaminas alifáticas, tales como 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexano diamina (incluyendo isómeros) y diaminas aromáticas, tales como fenileno diamina (incluyendo isómeros) y tolueno diamina (incluyendo isómeros). Entre ellos, se utilizan preferentemente diaminas alifáticas, tales como 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexano diamina (incluyendo isómeros); se utiliza más preferentemente 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina).

10 <Reacción de policarbonato aromático y compuesto amina con grupos amino primarios>

A continuación, se proporciona una explicación de la reacción entre un policarbonato aromático y un compuesto amina con grupos amino primarios en la presente realización.

15 Aunque varía según los compuestos reaccionados, las condiciones de reacción bajo las que se lleva a cabo la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios, son tales que la proporción estequiométrica de los grupos amino del compuesto amina a los enlaces carbonato que comprende el policarbonato aromático preferentemente se encuentra comprendida en un intervalo de 0,0001 a 2. Dicha proporción estequiométrica preferentemente es de 1 o inferior, más preferentemente de 0,5 o inferior y todavía más
20 preferentemente de 0,2 o inferior, a fin de reducir los productos secundarios del compuesto de urea y potenciar el rendimiento del compuesto diana en forma de éster de ácido carbámico. Además, aunque resulta preferible que los grupos amino del compuesto amina sean los menos posibles con respecto a los enlaces de carbonato que constituye el policarbonato aromático con el fin de incrementar la velocidad de reacción y permitir que se complete la reacción rápidamente, considerando el tamaño del reactor, la proporción estequiométrica es más preferentemente de 0,001 o superior y todavía más preferentemente es de 0,01 o superior.

La temperatura de reacción generalmente se encuentra comprendida en el intervalo de 0°C a 300°C. Aunque una temperatura elevada resulta preferible para incrementar la velocidad de reacción, ya que pueden producirse reacciones no deseables a temperaturas elevadas, la temperatura de reacción preferentemente se encuentra
30 comprendida en un intervalo de 10°C a 250°C y más preferentemente en un intervalo de 20°C a 200°C. Puede instalarse un aparato de enfriamiento o calentamiento conocido en el reactor utilizado para llevar a cabo la reacción con el fin de mantener una temperatura de reacción constante. La reacción se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, helio, argón o neón. Además, aunque varía según los tipos de compuesto utilizados y la temperatura de reacción, la reacción puede llevarse a cabo a una presión reducida, a presión normal o a presión incrementada, y la presión de reacción generalmente se encuentra comprendida en un intervalo de 20 a 1×10^{-6} Pa. No existen limitaciones particulares al 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 20 horas y más preferentemente de 0,1 a 10 horas. Además, la reacción también puede completarse tras confirmar la formación de una cantidad deseada de éster de ácido carbámico mediante cromatografía líquida, por ejemplo muestreando el líquido de reacción, la reacción puede completarse tras confirmar que el grado medio de polimerización del policarbonato aromático presente en el líquido de reacción se ha reducido hasta un valor prescrito, mediante, por ejemplo, cromatografía de permeación en gel o la reacción puede completarse tras confirmar que los grupos amino y/o los grupos carbonato han sido consumidos hasta un nivel prescrito, mediante, por ejemplo, RMN.

45 En la presente realización, preferentemente no se utiliza un catalizador en la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios. En el caso de que se caliente un éster de ácido carbámico en presencia de un componente metal derivado de un catalizador durante el transporte de la mezcla de reacción y una reacción de descomposición térmica de éster de ácido carbámico contenido en la mezcla de reacción que se indica posteriormente, puede observarse una tendencia a que ocurra fácilmente una reacción de desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico. Aunque puede utilizarse un catalizador al llevar a cabo la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios y puede llevarse a cabo la transferencia de la mezcla de reacción y una reacción de descomposición térmica tras pasar por una etapa de eliminación del catalizador, ello resulta en un incremento del número de etapas, haciendo de esta manera que ello resulte indeseable.

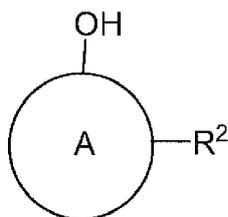
55 Sin embargo, no se niega la utilización de un catalizador para el fin de completar la reacción en un periodo de tiempo corto, reduciendo la temperatura de reacción. En general, debido a que los compuestos de amina aromática presentan una menor reactividad que las aminas alifáticas, en el caso de utilizar un compuesto de amina aromática como compuesto amina, la utilización de un catalizador puede resultar eficaz. En el caso de que se utilice un catalizador, entre los ejemplos de catalizadores que pueden utilizarse pueden incluirse compuestos metálicos orgánicos y compuestos metálicos inorgánicos de estaño, plomo, cobre o titanio y catalizadores básicos, tales como alcoholatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos en forma de metilatos, etilatos o butiratos (incluyendo isómeros) de litio, sodio, potasio, calcio o bario.

65 Aunque la reacción entre los compuestos de hidroxilo aromático y los compuestos de amina que presentan grupos amino primarios tal como se ha indicado anteriormente puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de solvente, preferentemente se lleva a cabo en presencia de un solvente, y más preferentemente se lleva a cabo en una solución

homogénea en presencia de un solvente. Aunque no existen limitaciones particulares del solvente, los solventes que disuelven o hinchan policarbonatos aromáticos resultan preferibles, y entre los ejemplos de solventes que se utilizan preferentemente pueden incluirse éteres alifáticos, tales como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano; éteres aromáticos, tales como éter difenílico, éter di(metilfenílico) (incluyendo isómeros), éter di(etilfenílico) (incluyendo isómeros) o éter di(propilfenílico); hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno (incluyendo isómeros); compuestos de hidroxilo aromático, tales como fenol y compuestos de halógeno, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o clorobenceno. Entre ellos, resultan más preferentes los compuestos de hidroxilo aromático, ya que disuelven fácilmente los policarbonatos aromáticos y el éster de ácido carbámico formado y demuestran el efecto de inhibir la aparición de reacciones de desnaturalización térmica en el éster de ácido carbámico formado, tal como se indica posteriormente.

Más preferentemente, el solvente es un compuesto hidroxilo aromático monovalente que presenta un único grupo hidroxilo directamente unido al anillo de hidrocarburo aromático que constituye el compuesto hidroxilo aromático. Aunque un compuesto hidroxilo aromático que presenta dos o más grupos hidroxilo unidos directamente al anillo hidrocarburo aromático que constituye el compuesto de hidroxilo aromático también puede utilizarse como compuesto hidroxilo aromático que constituye la composición de la presente realización, ya que existen casos en los que la viscosidad de la solución se incrementa durante la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto amina, ello puede causar una reducción de la eficiencia de reacción o una reducción de la eficiencia al transferir la solución de reacción que se describe posteriormente.

Un compuesto hidroxilo aromático que presenta por lo menos un sustituyente R^2 tal como se representa mediante la fórmula (18) a continuación resulta preferible para el compuesto hidroxilo aromático monovalente indicado anteriormente:



(18)

(en la que el anillo A representa un anillo hidrocarburo aromático que presenta 6 a 20 átomos de carbono y que puede presentar un sustituyente, y el anillo A puede ser un anillo monocíclico o heterocíclico,

R^2 representa un grupo alifático que presenta 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que presenta 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que presenta 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que presenta 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que presenta 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que presenta 7 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriormente indicados contienen un átomo seleccionado del grupo que consiste en átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R^2 puede unirse a formando una estructura de anillo).

Entre los ejemplos de R^2 en la fórmula (18), anteriormente, pueden incluirse grupos de alquilo alifático en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado de entre los números enteros entre 1 y 20, tal como 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), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros) o un grupo octadecilo (incluyendo isómeros); grupos de alcoxi alifático en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado de entre los números enteros entre 1 y 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (incluyendo isómeros), un grupo butiloxi (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo octiloxi (incluyendo isómeros), un grupo noniloxi (incluyendo isómeros), un grupo deciloxi (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros) o un grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros); grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituye el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenil (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo bifenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo terfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros) o un 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 un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), un

5 grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo
 10 dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenoxi (incluyendo isómeros) o un 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 un grupo
 15 fenilmetilo, un grupo feniletilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), un grupo feniloctilo (incluyendo isómeros) o un 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 un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros) o un grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros).

20 Entre los ejemplos de anillo A en la fórmula (18) anteriormente puede incluirse un anillo benceno, un anillo naftaleno, un anillo antraceno, un anillo fenantraceno, un anillo naftaceno, un anillo criseno, un anillo pireno, un anillo trifenileno, un anillo pentaleno, un anillo azuleno, un anillo heptaleno, un anillo indaceno, un anillo bifenileno, un anillo acenaftileno, un anillo aceantrileno y un anillo acefenantrileno, mientras que entre los ejemplos preferibles pueden incluirse anillos seleccionados del grupo que consiste en un anillo benceno, un anillo naftaleno y un anillo antraceno. Además, dichos
 25 anillos pueden presentar un sustituyente diferente de los R² anteriormente mencionados, entre los ejemplos de los cuales pueden incluirse grupos de alquilo alifático en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado de entre los números enteros entre 1 y 20, tal como 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), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros) o un grupo octadecilo (incluyendo isómeros); grupos de alcoxi alifático en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado de entre los números enteros entre 1 y 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (incluyendo isómeros), un grupo butiloxi (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo octiloxi (incluyendo isómeros), un grupo noniloxi (incluyendo isómeros), un grupo deciloxi (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros); grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituye el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metifenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo bifenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo terfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros) o un 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 un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenoxi (incluyendo isómeros) o un 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 un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), un grupo feniloctilo (incluyendo isómeros) o un 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 un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros) o un grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros).

65 Entre los ejemplos de dichos compuestos hidroxí aromático monovalentes pueden incluirse fenoles monosustituídos,

(incluyendo isómeros), octil-fenil-cumil-fenol (incluyendo isómeros), nonil-decil-dodecil-fenol (incluyendo isómeros), nonil-decil-fenil-fenol (incluyendo isómeros), nonil-decil-fenoxifenol (incluyendo isómeros), nonil-decil-cumil-fenol (incluyendo isómeros), nonil-dodecil-fenil-fenol (incluyendo isómeros), nonil-dodecil-fenoxifenol (incluyendo isómeros), nonil-dodecil-cumil-fenol (incluyendo isómeros), nonil-fenil-fenoxifenol (incluyendo isómeros), nonil-fenil-cumil-fenol (incluyendo isómeros), decil-dodecil-fenil-fenol (incluyendo isómeros), decil-dodecil-fenoxifenol (incluyendo isómeros), decil-dodecil-cumil-fenol (incluyendo isómeros), decil-fenil-fenoxifenol (incluyendo isómeros), decil-fenil-cumil-fenol (incluyendo isómeros), dodecil-fenil-fenoxifenol (incluyendo isómeros), dodecil-fenil-cumil-fenol (incluyendo isómeros) y fenil-fenoxi-cumil-fenol (incluyendo isómeros).

Además, el punto de ebullición estándar del compuesto hidroxilo aromático monovalente preferentemente es inferior al punto de ebullición estándar del compuesto hidroxilo aromático divalente producido según el procedimiento de la presente realización. Aunque hay casos en los que puede utilizarse un compuesto hidroxilo aromático monovalente con un punto de ebullición estándar superior al punto de ebullición estándar del compuesto hidroxilo aromático divalente, en dichos casos, cuando el compuesto isocianato resultante y el compuesto hidroxilo aromático divalente se extraen de un reactor de descomposición térmica en forma de un componente en fase gaseosa en una etapa de descomposición térmica del éster de ácido carbámico que se describe posteriormente, existe el riesgo de que un éster de ácido policarbámico polimérico, formado mediante una reacción de adición entre el isocianato y el compuesto hidroxilo aromático divalente, se adhiera a las paredes del reactor, provocando de esta manera que ello resulte indeseable. No existen limitaciones particulares de la combinación de compuesto hidroxilo aromático monovalente y el compuesto hidroxilo aromático divalente, y la combinación de los mismos puede seleccionarse arbitrariamente.

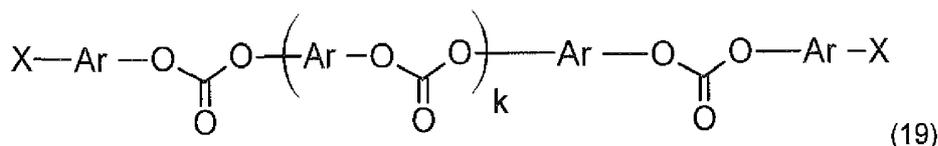
No existen limitaciones particulares del reactor utilizado en la reacción y puede utilizarse un reactor conocido. Por ejemplo, pueden combinarse convenientemente y utilizarse reactores convencionalmente conocidos, tales como un tanque de agitación, un tanque de agitación presurizado, un tanque de agitación de vacío o un reactor de columna. Tampoco hay limitaciones particulares del material del reactor y pueden utilizarse métodos conocidos. Entre los ejemplos de materiales que pueden utilizarse puede incluirse vidrio, acero inoxidable, acero al carbono, Hastelloy, materiales que comprenden un material de base revestido de vidrio y los proporcionados con un recubrimiento de teflón. Debido a que hay caso en los que la corrosión causada por el compuesto amina y/o el compuesto hidroxilo aromático pueden volverse notables dependiendo de la etapa y las condiciones, en dichos casos, el reactor puede estar realizado en vidrio, presentar un revestimiento de vidrio o presentar un recubrimiento de teflón o pueden seleccionarse convenientemente reactores de Hastelloy.

El compuesto amina con grupos amino primarios preferentemente se suministra en una forma líquida al reactor, en donde se lleva a cabo la reacción entre el compuesto hidroxilo aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios. En general, muchos de los ejemplos indicados anteriormente de compuestos amina son sólidos a temperaturas normales (por ejemplo, 20°C) y aunque estos compuestos amina pueden suministrarse en forma líquida mediante calentamiento a una temperatura superior al punto de fusión del mismo, debido a que existen casos en los que se producen reacciones laterales, tales como una reacción de desnaturalización térmica, debido al calentamiento en el caso de que el compuesto amina se suministre a una temperatura excesivamente elevada, el compuesto amina preferentemente se suministra en forma líquida a una temperatura comparativamente baja en forma de una mezcla con el compuesto hidroxilo aromático anteriormente indicado y agua.

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

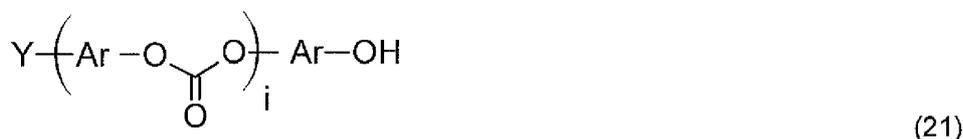
Una mezcla que contiene un éster de ácido carbámico y un compuesto que presenta un grupo hidroxilo aromático, los cuales se originan a partir del policarbonato aromático, se obtiene mediante la reacción entre la resina de policarbonato aromático y el compuesto de amina que presenta grupos amino primarios tal como se ha indicado anteriormente. A continuación, se proporciona una explicación del éster de ácido carbámico y el compuesto que presenta un grupo hidroxilo aromático.

En la presente realización, se utiliza un compuesto de policarbonato aromático que presenta una unidad repetitiva representada por la fórmula (19) a continuación:



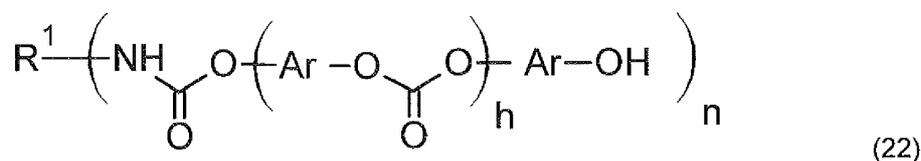
(en la que Ar es tal como se ha definido anteriormente, X representa un grupo terminal en forma de un residuo de un terminador de cadena utilizado al producir el policarbonato aromático o un grupo hidroxilo, y k representa un número entero igual a 0 o superior), y un compuesto representado por la fórmula (20) a continuación se utiliza para el compuesto amina que presenta grupos de amino primarios: (en la que R¹ es tal como se ha definido anteriormente y n representa un número entero igual a 2).

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



(en la que Ar representa un grupo tal como se ha definido anteriormente, Y representa un grupo terminal X o grupo -OH tal como se ha definido anteriormente e i representa un número entero entre 0 y k).

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



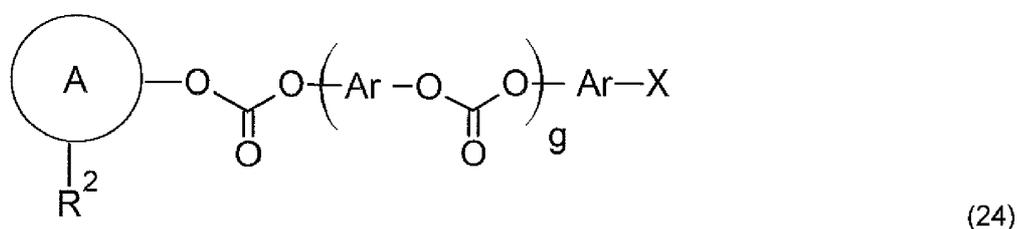
(en la que Ar representa un grupo originado a partir del policarbonato aromático tal como se ha definido anteriormente, R¹ representa un grupo originado a partir del compuesto de amina tal como se ha definido anteriormente, h representa un número entero entre 0 y k, y n representa un valor tal como se ha definido anteriormente).

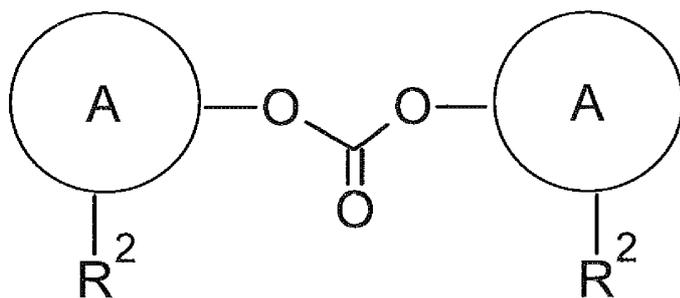
Además, en la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto amina, en el caso de que se utilice un compuesto hidroxilo aromático monovalente representado por la fórmula (2) a continuación, tal como se ha indicado anteriormente como solvente de reacción:



(en la que el anillo A representa un anillo hidrocarburo aromático que presenta 6 a 20 átomos de carbono y que puede presentar un sustituyente, y el anillo A puede ser un anillo monocíclico o heterocíclico, y R² representa un grupo alifático que presenta 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que presenta 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que presenta 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que presenta 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que presenta 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que presenta 7 a 20 átomos de carbono, los grupos anteriormente indicados contienen un átomo seleccionado del grupo que consiste en átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R² puede unirse a A formando una estructura de anillo),

se produce una reacción de transesterificación entre el policarbonato aromático y el compuesto hidroxilo aromático monovalente, rindiendo un producto cortado del policarbonato aromático tal como se representa mediante la fórmula (24) o (25) a continuación:

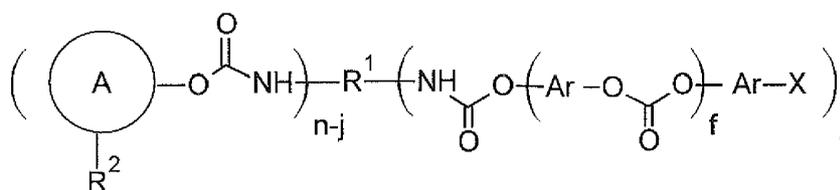




(25)

5 (en la que Ar representa un grupo originado a partir del policarbonato aromático tal como se ha indicado anteriormente, A y R² representan grupos originados a partir del compuesto hidroxilo aromático monovalente tal como se ha definido anteriormente, X representa el grupo terminal X o grupo -OH tal como se ha definido anteriormente, y g representa un número entero entre 0 y k).

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

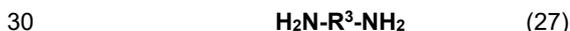


(26)

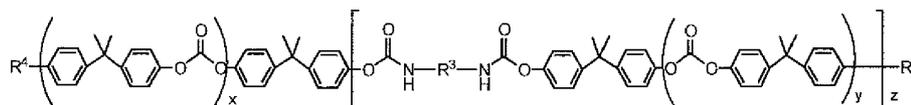
15 (en la que R¹ representa un grupo originado a partir del compuesto amina tal como se ha indicado anteriormente, A y R² representan grupos originados a partir del compuesto hidroxilo aromático monovalente tal como se ha definido anteriormente, X representa el grupo terminal X o grupo -OH tal como se ha definido anteriormente, y f representa un número entero entre 0 y k, j representa un número entero entre 1 y n, y n representa un valor tal como se ha definido anteriormente).

20 A continuación, se proporciona una explicación más detallada.

25 En el caso de que se lleve a cabo la reacción utilizando el policarbonato aromático en el que el compuesto hidroxilo aromático divalente representado por la estructura Ar(OH)₂, en la que se añaden dos grupos hidroxilo al grupo Ar en la fórmula (19), anteriormente, es bisfenol-A y el grupo terminal X es por lo menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo fenoxi, un grupo p-terc-butilfenoxi y un grupo hidroxilo, que se utiliza para el policarbonato aromático y se utiliza un compuesto de amina divalente representado por la fórmula (27) a continuación para el compuesto amina:

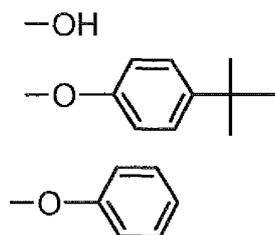


35 (en la que R³ representa un grupo tal como se define a continuación), un éster de ácido carbámico producido según el procedimiento de la presente realización es un compuesto representado por la fórmula (28) a continuación:



(28)

40 (en la que R³ representa un grupo tal como se ha definido anteriormente y cada uno de R⁴ y R⁵ representa independientemente un sustituyente seleccionado de los grupos representados por la fórmula (29) a continuación:



(29)

5 (en la que cada uno de x e y representa independientemente un número entero igual a 0 o superior, y z representa un número entero igual a 1 o superior).

El R³ en la fórmula (29), anteriormente, es un grupo originado en el compuesto amina anteriormente indicado y es un grupo originado a partir de un grupo de hidrocarburo lineal seleccionado de entre metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno u octametileno; grupos de hidrocarburo alicíclico no sustituido seleccionados de entre un grupo ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano o bis(ciclohexil)alcano; ciclohexanos sustituidos con alquilo seleccionados de entre metilciclohexano (incluyendo isómeros), etilciclohexano (incluyendo isómeros), propilciclohexano (incluyendo isómeros), butilciclohexano (incluyendo isómeros), pentilciclohexano (incluyendo isómeros) o hexilciclohexano (incluyendo isómeros); ciclohexanos sustituidos con dialquilo seleccionados de entre dimetilciclohexano (incluyendo isómeros), dietilciclohexano (incluyendo isómeros) o dibutilciclohexano (incluyendo isómeros); ciclohexanos sustituidos con trialquilo seleccionados de entre 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 seleccionados de entre tolueno, etilbenceno o propilbenceno; bencenos sustituidos con dialquilo seleccionados de entre xileno, dietilbenceno o dipropilbenceno, y un hidrocarburo aromático seleccionado de benceno. Entre los ejemplos particularmente preferentes pueden incluirse los grupos fenileno, tolueno, ciclohexano, xileno, metilciclohexano y ciclohexilmetano. Es decir, los grupos originados a partir de diaminas alifáticas, tales como 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexano diamina (incluyendo isómeros) y diaminas aromáticas, tales como fenileno diamina (incluyendo isómeros), tolueno diamina (incluyendo isómeros) resultan preferibles, mientras que los grupos originados a partir de diaminas alifáticas, tales como 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexano diamina (incluyendo isómeros) resultan particularmente preferibles, mientras que los grupos originados a partir de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) resultan más preferibles.

El éster de ácido carbámico se utiliza preferiblemente como materia prima para producir un compuesto isocianato en particular. Aunque los detalles del mismo se indicarán posteriormente, un isocianato y compuesto hidroxil aromático divalente (bisfenol-A) se forman sometiendo el éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición térmica. El bisfenol-A inesperadamente demuestra el efecto de mejora del rendimiento de isocianato mediante la inhibición de la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico representado por la fórmula (8), anteriormente. Además, debido a que el punto de ebullición del bisfenol-A es superior al del compuesto isocianato formado, el isocianato puede recuperarse en forma de un componente en fase gaseosa, mientras que el bisfenol-A puede recuperarse en forma de un componente en fase líquida, facilitando de esta manera la separación de los productos de descomposición térmica. Además, debido a que el bisfenol-A disuelve productos secundarios de la reacción de desnaturalización térmica tal como se representa mediante, por ejemplo, las fórmulas (8) y/o (9) y/o (10) anteriormente atribuibles al éster de ácido carbámico y/o el producto de descomposición térmica en forma del isocianato, los productos secundarios de la reacción de desnaturalización térmica pueden expulsarse del reactor, en donde se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica en forma de una solución de bisfenol-A, posibilitando de esta manera la prevención de la adherencia y acumulación sobre las paredes del reactor, permitiendo simultáneamente la operación del procedimiento de producción de isocianato basado en una reacción de descomposición térmica durante un periodo de tiempo prolongado.

45 <Transferencia de líquido de reacción>

El líquido de reacción que contiene el éster de ácido carbámico producido mediante el procedimiento según la presente realización preferentemente se extrae del reactor en donde se lleva a cabo la reacción y se transfiere a una reacción en la que se lleva a cabo la reacción de descomposición térmica sobre el éster de ácido carbámico (que debe indicarse como "reactor de descomposición térmica") seguido de la realización de la reacción de descomposición térmica sobre el éster de ácido carbámico. De esta manera, mediante la utilización de reactores separadores para el reactor en donde se produce el éster de ácido carbámico y el reactor de descomposición térmica, puede seleccionarse un reactor adecuado para cada reacción y pueden fijarse flexiblemente las condiciones de reacción, posibilitando de esta manera que se potencia el rendimiento de cada reacción.

Debido a que dichos ésteres de ácido carbámico forman fácilmente enlaces de hidrógeno intermoleculares mediante la unión del uretano que constituye los ésteres de ácido carbámico, frecuentemente presentan un punto de fusión elevado. Durante la transferencia de dichos ésteres de ácido carbámico, por ejemplo, puede transferirse un éster de

ácido carbámico sólido después de someterlo a tratamiento de excipientación, tal como mediante trituración o conformado en pellets. Sin embargo, en el caso de transferencia un éster de ácido carbámico sólido que ha sido sometido a tratamiento de excipientación, existen muchos casos en los que se requiere un aparato complejo para transferir establemente una cantidad fija de éster de ácido carbámico o se requiere una etapa para unificar la forma del éster de ácido carbámico dentro de un determinado intervalo en casos de obstrucción frecuente de la línea de transferencia o de variaciones en la forma del éster de ácido carbámico. De esta manera, el éster de ácido carbámico preferentemente se suministra al reactor de descomposición térmica en una forma líquida.

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

Los inventores de la presente invención inesperadamente han encontrado que al transferir el éster el ácido carbámico en forma de una mezcla con un compuesto hidroxilo aromático, pueden inhibirse reducciones del éster de ácido carbámico causadas por la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico y similares, así como reducciones del rendimiento del compuesto isocianato. Aunque el motivo para demostrar dicho efecto es incierto, los inventores de la presente invención suponen que, en una reacción que forma enlaces de urea tal como se representa mediante la fórmula (8), anteriormente, como resultado de los enlaces de uretano (-NHCOO-) del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxilo aromático contenido en la mezcla de reacción que forma enlaces de hidrógeno, debido a que los enlaces de uretano se forman en un estado en el que resulta difícil que se aproximen entre sí, resulta difícil que se produzca la reacción que resulta en la formación de enlaces de urea.

No existen limitaciones particulares del método utilizado para obtener una mezcla del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxilo aromático y, por ejemplo, el éster de ácido carbámico obtenido mediante la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios tal como se ha indicado anteriormente puede separarse y recuperarse mediante un método conocido, tal como la cristalización, la separación por destilación o la separación mediante membrana, seguido de la mezcla del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxilo aromático. Además, el compuesto hidroxilo aromático puede añadirse mezclarse con una mezcla que contiene el éster de ácido carbámico obtenido mediante la reacción del policarbonato aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios.

Alternativamente, una mezcla de reacción que contiene el éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxilo aromático, obtenido llevando a cabo la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto de amina que presenta grupos amino primarios tal como se ha indicado anteriormente, utilizando el compuesto hidroxilo aromático como solvente de reacción, puede utilizarse directamente. Debido a que dicho método permite que la mezcla de reacción se transfiera directamente, se simplifica el procedimiento, haciendo de esta manera que ello resulte más preferible.

La transferencia de la mezcla preferentemente se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 10°C a 180°C, más preferentemente dentro de un intervalo de 70°C a 170°C y todavía más preferentemente dentro de un intervalo de 100°C a 150°C. En el caso de que la temperatura sea excesivamente elevada, el efecto del compuesto hidroxilo aromático de inhibición de la desnaturalización térmica del éster de ácido carbámico tiende a resultar difícil de obtener, mientras que por otra parte, en el caso de que la temperatura sea excesivamente baja, se incrementa la viscosidad de la mezcla, lo que puede provocar problemas durante la transferencia.

<Descomposición térmica del éster de ácido carbámico>

A continuación, se proporciona una explicación de la producción del isocianato y compuesto de hidroxilo aromático divalente mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico.

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

La temperatura de reacción generalmente se encuentra comprendida en el intervalo de 100°C a 300°C y aunque resulta preferible una temperatura elevada para incrementar la velocidad de reacción, por otra parte, debido a que hay casos en los que pueden inducirse reacciones secundarias, tal como se ha indicado anteriormente a temperaturas elevadas dependiendo del éster de ácido carbámico y/o producto en forma del compuesto de isocianato, la temperatura de reacción preferentemente se encuentra comprendida en un intervalo de 150°C a 250°C. Puede instalarse un aparato de enfriamiento o de calentamiento conocido para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque varía según los tipos de compuesto utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción es suficiente para llevar a cabo la reacción a una presión reducida, a presión normal o a presión incrementada, y la reacción generalmente se lleva a cabo dentro de un intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares al tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo) y generalmente se encuentra comprendida en un intervalo de 0,001 a 100 horas, preferentemente en un intervalo de 0,005 a 50 horas y más preferentemente en un intervalo de 0,01 a 10 horas.

En la presente realización preferentemente no se utiliza un catalizador. Aunque la reacción de descomposición térmica puede estimularse mediante la utilización de un catalizador, lo anterior no resulta preferible debido a que existen muchos casos en los que se produce una susceptibilidad incrementada a la aparición de reacciones secundarias atribuibles al éster de ácido carbámico y/o producto de compuesto isocianato tal como se ha indicado anteriormente.

Las reacciones secundarias anteriormente indicadas pueden producirse en el caso de que se mantenga un éster de ácido carbámico durante un tiempo prolongado a temperatura elevada. Además, el compuesto isocianato formado mediante la reacción de descomposición térmica también puede provocar reacciones secundarias tal como se ha indicado anteriormente. De esta manera, el tiempo durante el que el éster de ácido carbámico y el compuesto isocianato se mantienen a una temperatura elevada preferentemente es tan corto como resulte posible, y la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo preferentemente con un procedimiento continuo. Un procedimiento continuo se refiere a un procedimiento en el que la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico se suministra continuamente al reactor y se somete a la reacción de descomposición térmica y el compuesto isocianato resultante y el compuesto hidroxí aromático divalente se extraen continuamente del reactor de descomposición térmica. En dicho procedimiento continuo, los componentes de bajo punto de ebullición formados mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico preferentemente se recuperan del tope del reactor de descomposición térmica en forma de un componente en fase gaseosa, mientras que el resto se recupera del fondo del reactor de descomposición térmica en forma de un componente en fase líquida. En éste, los componentes de bajo punto de ebullición incluyen el compuesto isocianato y/o el solvente de reacción en forma del compuesto hidroxí aromático monovalente. Aunque todos los compuestos presentes en el reactor de descomposición térmica pueden recuperarse en forma de un componente en fase gaseosa, la presencia de un componente líquido en el reactor de descomposición térmica presenta el efecto de evitar la adherencia y la acumulación de compuestos poliméricos sobre el reactor de descomposición térmica mediante la disolución de compuestos poliméricos formados mediante reacciones secundarias inducidas por el éster de ácido carbámico y/o el compuesto isocianato. Aunque un compuesto isocianato y un compuesto hidroxí aromático divalente se forman mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico, se recupera por lo menos uno de dichos compuestos en forma de un componente en fase gaseosa. Aunque cuál de dichos compuestos se recupera en forma de un componente en fase gaseosa es dependiente de las condiciones de la reacción de descomposición térmica, desde el punto de vista de la obtención de un compuesto de isocianato altamente puro, el compuesto isocianato se extrae preferentemente en forma de un componente en fase gaseosa. En el caso de que el éster de ácido carbámico se someta a la reacción de descomposición térmica después de suministrarlo al reactor de descomposición térmica en forma de una mezcla con el compuesto hidroxí aromático tal como se ha indicado anteriormente, aunque si el compuesto hidroxí aromático se recupera en forma de un componente en fase acuosa o de un componente en fase líquida depende de las condiciones de la reacción de descomposición térmica, preferentemente se recupera en forma de un componente en fase gaseosa desde el punto de vista de evitar la formación del éster de ácido carbámico mediante la reacción de un compuesto isocianato y el compuesto hidroxí aromático, y recuperando el éster de ácido carbámico junto con el isocianato.

Por ejemplo, puede utilizarse un método en el que el compuesto isocianato formado mediante la reacción de descomposición térmica y el compuesto hidroxí aromático se recuperan en forma de un componente en fase gaseosa y se recupera un componente líquido que contiene el compuesto hidroxí aromático divalente y/o el éster de ácido carbámico. En dicho método, el compuesto isocianato y el compuesto hidroxí aromático también pueden recuperarse separadamente en el reactor de descomposición térmica. El componente en fase gaseosa que contiene el compuesto isocianato recuperado preferentemente se suministra a un aparato de destilación para separar y purificar el compuesto isocianato en la fase gaseosa. Aunque el componente en fase gaseosa que contiene el compuesto isocianato recuperado puede suministrarse a un aparato de destilación tras transformarlo a la fase líquida mediante un condensador y similar; existen muchos casos en los que el aparato se torna complejo y se incrementa la cantidad de energía utilizada, provocando que ello resulte no deseable. Por otra parte, el componente en fase líquida que contiene el compuesto hidroxí aromático divalente y/o el éster de ácido carbámico se recupera del fondo del reactor de descomposición térmica y en el caso de que el componente en fase líquida contenga éster de ácido carbámico, la totalidad o una parte del componente en fase líquida se suministra al tope del reactor de descomposición térmica y después el éster de ácido carbámico se somete nuevamente a la reacción de descomposición térmica. El tope del reactor de descomposición térmica tal como se señala en la presente memoria indica, por ejemplo, el nivel del segundo plato o plato superior del fondo en términos del número de platos teóricos en el caso de que el reactor de descomposición térmica sea una columna de destilación, y en el caso de que el reactor de descomposición térmica sea un destilado de capa fina, se indica la parte superior a la superficie de transferencia caliente. Al suministrar la totalidad o una parte del componente en fase líquida al tope del reactor de descomposición térmica, el componente en fase líquida se transfiere, preferentemente manteniendo simultáneamente la temperatura entre 10°C y 300°C, más preferentemente entre 30°C y 250°C y todavía más preferentemente entre 50°C y 120°C. Además, al suministrar nuevamente la totalidad o una parte del componente en fase líquida al reactor de descomposición térmica, lo anterior puede llevarse a cabo tras haber eliminado la totalidad o una parte del compuesto hidroxí aromático divalente contenido en el componente en fase líquida.

Además, también puede utilizarse un método en el que, por ejemplo, el compuesto isocianato formado mediante la reacción de descomposición térmica se recupera en forma de un componente en fase gaseosa, mientras que se recupera un componente en fase líquida que contiene el compuesto hidroxí aromático divalente, compuesto hidroxí

aromático divalente y/o éster de ácido carbámico. El componente en fase gaseosa que contiene el compuesto isocianato recuperado preferentemente se suministra en fase gaseosa a un aparato de destilación para separar y purificar el isocianato. Aunque el componente en fase gaseosa que contiene el compuesto isocianato recuperado puede suministrarse a un aparato de destilación tras transformarlo a la fase líquida mediante un condensador; existen muchos casos en los que el aparato se torna complejo y se incrementa la cantidad de energía utilizada, provocando que ello resulte no deseable. Por otra parte, el componente en fase líquida que contiene el compuesto hidroxí aromático, compuesto hidroxí aromático divalente y/o éster de ácido carbámico se recupera del fondo del reactor de descomposición térmica y en el caso de que el componente en fase líquida contenga éster de ácido carbámico, la totalidad o una parte del componente en fase líquida se suministra preferentemente al tope del reactor de descomposición térmica, después de lo cual el éster de ácido carbámico se somete nuevamente a la reacción de descomposición térmica. Al suministrar la totalidad o una parte del componente en fase líquida al tope del reactor de descomposición térmica, el componente en fase líquida se transfiere, preferentemente manteniendo simultáneamente la temperatura entre 10°C y 300°C, más preferentemente entre 30°C y 250°C y todavía más preferentemente entre 50°C y 120°C. Además, al suministrar nuevamente la totalidad o una parte del componente en fase líquida al reactor de descomposición térmica, lo anterior puede llevarse a cabo tras haber eliminado la totalidad o una parte del compuesto hidroxí aromático divalente y tras eliminar la totalidad o una parte del compuesto hidroxí aromático del componente en fase líquida.

Aunque indicado anteriormente, el componente en fase líquida preferentemente se recupera del fondo del reactor de descomposición térmica en la reacción de descomposición térmica. Lo anterior se debe a que, al dejar que el componente en fase líquida se encuentre presente en el reactor de descomposición térmica, el componente en fase líquida disuelve los productos secundarios poliméricos formados por reacciones secundarias inducidas por el éster de ácido carbámico y/o el isocianato, permitiendo de esta manera que dichos productos secundarios sean expulsados del reactor de descomposición térmica en forma de un componente en fase líquida y resultando en el efecto de reducir la adherencia y acumulación de los compuestos poliméricos en el reactor de descomposición térmica.

En el caso de que el éster de ácido carbámico se encuentre contenido en el componente en fase líquida, aunque la totalidad o una parte del componente en fase líquida se suministra al tope del reactor de descomposición térmica y el éster de ácido carbámico se somete nuevamente a la reacción de descomposición térmica, la repetición de dicha etapa puede resultar en la acumulación de productos secundarios poliméricos en el componente en fase líquida. En dichos casos, la totalidad o una parte del componente en fase líquida puede eliminarse del sistema de reacción, reduciendo de esta manera la acumulación de los productos secundarios poliméricos o manteniendo una concentración fija de los mismos.

El compuesto hidroxí aromático obtenido en el procedimiento anterior puede recuperarse mediante separación y reutilizarse como solvente de reacción durante la producción del éster de ácido carbámico y/o como solvente utilizado durante la transferencia de la mezcla que contiene el éster de ácido carbámico y/o como solvente en la reacción de descomposición térmica del éster de ácido carbámico.

Además, el isocianato recuperado mediante el procedimiento anterior puede recuperarse mediante el método conocido, tal como la separación por destilación o la separación mediante membrana. Además, el compuesto hidroxí aromático divalente recuperado tras pasar por el procedimiento anterior puede purificarse mediante un método tal como la separación por destilación, la separación de película o la cristalización.

Aunque no existen limitaciones particulares del tipo de reactor de descomposición térmica, se utiliza preferentemente el aparato de destilación conocido con el fin de recuperar eficientemente el componente en fase gaseosa. Se utilizan diversos métodos conocidos para dicho reactor, entre los ejemplos de los cuales pueden incluirse tipos que utilizan reactores que contienen una columna de destilación, una columna de destilación multietapa, un reactor multitubular, una columna de destilación multietapa continua, una columna empacada, un evaporador de película delgada, un reactor provisto de un soporte interno, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de gotas descendentes y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los métodos que utilizan un reactor tubular resultan preferibles desde el punto de vista de eliminar rápidamente los componentes de bajo punto de ebullición del sistema de reacción, mientras que una estructura con una superficie de contacto gas-líquido grande resulta preferible para ser capaz de transferir rápidamente los componentes de bajo punto de ebullición formados en la fase gaseosa.

Aunque el material del reactor de descomposición térmica y líneas puede ser de cualquier material conocido con la condición de que no presente un efecto perjudicial sobre el éster de ácido carbámico, el compuesto hidroxí aromático divalente o el isocianato, materiales tales como SUS304, SUS316 o SUS316L son económicos y, por lo tanto, pueden utilizarse preferentemente.

<Limpieza de reactor de descomposición térmica>

En la presente realización, existen casos en que el líquido de reacción que contiene éster de ácido carbámico obtenido mediante la reacción del policarbonato aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios contiene productos de reacción secundaria poliméricos representados por, por ejemplo, la fórmula (8), (9) y (10) anteriormente

- indicadas. Debido a que dichos productos de reacción secundaria se disuelven fácilmente en el compuesto hidroxí aromático en muchos casos, se disuelven en el líquido de reacción que contiene el carbamato de arilo. Sin embargo, en el caso de que la mayor parte del compuesto hidroxí aromático se extraiga del reactor de descomposición térmica en forma de un componente en fase gaseosa, los productos de reacción secundaria acaban precipitando en el reactor de descomposición térmica y con frecuencia se adhieren al mismo. En el caso de que dichos compuestos que se han adherido al reactor de descomposición térmica se acumulen hasta cierto grado, pueden perjudicar el funcionamiento del reactor de descomposición térmica y dificultar el funcionamiento a largo plazo, resultando de esta manera en la necesidad de desensamblar y limpiar el reactor de descomposición térmica.
- Los inventores de la presente invención inesperadamente han encontrado que el compuesto adherido al reactor de descomposición térmica se disuelve fácilmente en un compuesto hidroxí aromático. Basándose en este resultado, para el caso de la adhesión de producto de reacción secundaria al reactor de descomposición térmica, los inventores de la presente invención han propuesto y perfeccionado un método para mantener limpio el interior del reactor de descomposición térmica mediante lavado de las paredes del reactor de descomposición térmica con un compuesto hidroxí aromático para disolver dichos productos de reacción secundaria y eliminarlos del reactor de descomposición térmica. Como resultado de la utilización de dicho método, debido a que las paredes del reactor de descomposición térmica pueden limpiarse sin tener que desensamblar y limpiar separadamente el reactor de descomposición térmica, puede minimizarse el tiempo de inactividad del reactor de descomposición térmica, resultando de esta manera en una elevada eficiencia de producción de isocianato.
- No existen limitaciones particulares al solvente de limpieza con la condición de que disuelva los productos secundarios poliméricos y aunque puede utilizarse un ácido orgánico o un ácido inorgánico, preferentemente se utiliza un ácido orgánico. Aunque pueden entre los ejemplos de ácidos orgánicos pueden incluirse ácido carboxílico, ácido sulfónico, ácido sulfínico, fenoles, enoles, tiofenoles, imidas, oximas y sulfonamidas aromáticas, preferentemente se utilizan ácido carboxílico y fenoles. Entre los ejemplos de dichos compuestos pueden incluirse ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido 2-metilbutanoico, ácido piválico, ácido hexanoico, ácido isocaproico, ácido 2-etilbutanoico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido heptanoico (incluyendo isómeros), ácido octanoico (incluyendo isómeros), ácido nonanoico (incluyendo isómeros), ácido decanoico (incluyendo isómeros), ácido undecanoico (incluyendo isómeros), ácido dodecanoico (incluyendo isómeros), ácido tetradecanoico (incluyendo isómeros), ácido hexadecanoico (incluyendo isómeros), ácido acrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, acetato de vinilo, ácido metacrílico, ácido angélico, ácido tíglico, acetato de alilo o ácido undecenoico (incluyendo isómeros); ácido dicarboxílicos alifáticos saturados o insaturados, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, heptano diácido (incluyendo isómeros), octano diácido (incluyendo isómeros), nonano diácido (incluyendo isómeros), decano diácido (incluyendo isómeros), ácido maleico, ácido fumárico, ácido metilmaleico, ácido metilfumárico, diácido penteno (incluyendo isómeros), ácido itacónico o ácido alilmalónico; ácido tricarboxílicos alifáticos saturados o insaturados, tales como ácido 1,2,3-propano-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propeno-tricarboxílico o ácido 2,3-dimetilbután-1,2,3-tricarboxílico; ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzoico, ácido metilbenzoico (incluyendo isómeros), ácido etilbenzoico (incluyendo isómeros), ácido propilbenzoico (incluyendo isómeros), ácido dimetilbenzoico (incluyendo isómeros) o ácido trimetilbenzoico (incluyendo isómeros); ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido metilisoftálico (incluyendo isómeros); ácidos tricarboxílicos aromáticos, tales como ácido hemimelítico, ácido trimelítico o ácido trimesínico y compuestos hidroxí aromáticos, tales como fenol. Entre ellos, los compuestos hidroxí aromáticos resultan preferibles considerando la solubilidad de los productos secundarios poliméricos y los efectos en el caso del solvente de limpieza que queda en el reactor de descomposición térmica. Entre los ejemplos de dichos compuestos hidroxí aromáticos pueden incluirse fenoles monosustituídos, tales como fenol, metilfenol (incluyendo isómeros), 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 disustituídos, 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), 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), 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), propilfenoxifenol

(incluyendo isómeros), butildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), butilfenilfenol (incluyendo isómeros), butilfenilfenoxifenol (incluyendo isómeros), butilfenilcumilfenol (incluyendo isómeros), pentilhexilheptilfenol (incluyendo isómeros), pentilhexiloctilfenol (incluyendo isómeros), pentilhexilnonilfenol (incluyendo isómeros), pentilhexildecilfenol (incluyendo isómeros), pentilhexildodecilfenol (incluyendo isómeros), pentilhexilfenilfenol (incluyendo isómeros),
 5 pentilhexilfenoxifenol (incluyendo isómeros), pentilhexilcumilfenol (incluyendo isómeros), pentilheptiloctilfenol (incluyendo isómeros), pentilheptilnonilfenol (incluyendo isómeros), pentilheptildecilfenol (incluyendo isómeros), pentilheptildodecilfenol (incluyendo isómeros), pentilheptilfenilfenol (incluyendo isómeros), pentilheptilfenoxifenol (incluyendo isómeros),
 10 pentilheptilcumilfenol (incluyendo isómeros), pentiloctilnonilfenol (incluyendo isómeros), pentiloctildecilfenol (incluyendo isómeros), pentiloctildodecilfenol (incluyendo isómeros), pentiloctilfenilfenol (incluyendo isómeros), pentiloctilfenoxifenol (incluyendo isómeros), pentiloctilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 15 pentilnonildecilfenol (incluyendo isómeros), pentilnonildodecilfenol (incluyendo isómeros), pentilnonilfenilfenol (incluyendo isómeros), pentilnonilfenoxifenol (incluyendo isómeros), pentilnonilcumilfenol (incluyendo isómeros), pentildecildodecilfenol (incluyendo isómeros), pentildecilfenilfenol (incluyendo isómeros), pentildecilfenoxifenol (incluyendo isómeros),
 20 pentildecilfenilfenol (incluyendo isómeros), pentildecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), pentildecilcumilfenol (incluyendo isómeros), pentildodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), pentildodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), pentildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), pentilfenilfenoxifenol (incluyendo isómeros), pentilfenilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 25 hexilheptiloctilfenol (incluyendo isómeros), hexilheptilnonilfenol (incluyendo isómeros), hexilheptildecilfenol (incluyendo isómeros), hexilheptilfenilfenol (incluyendo isómeros), hexilheptilfenoxifenol (incluyendo isómeros), hexilheptilcumilfenol (incluyendo isómeros), hexiloctilnonilfenol (incluyendo isómeros), hexiloctildecilfenol (incluyendo isómeros), hexiloctildodecilfenol (incluyendo isómeros),
 30 hexiloctilfenilfenol (incluyendo isómeros), hexilnonildecilfenol (incluyendo isómeros), hexilnonildodecilfenol (incluyendo isómeros), hexilnonilfenilfenol (incluyendo isómeros), hexilnonilfenoxifenol (incluyendo isómeros), hexildecildodecilfenol (incluyendo isómeros), hexildecilfenilfenol (incluyendo isómeros), hexildecilfenoxifenol (incluyendo isómeros),
 35 hexildecilcumilfenol (incluyendo isómeros), hexildodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), hexildodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), hexildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), hexilfenilfenoxifenol (incluyendo isómeros), hexilfenilcumilfenol (incluyendo isómeros), heptiloctilnonilfenol (incluyendo isómeros), heptiloctildecilfenol (incluyendo isómeros), heptiloctilfenilfenol (incluyendo isómeros),
 40 heptiloctilfenoxifenol (incluyendo isómeros), heptiloctilcumilfenol (incluyendo isómeros), heptilnonildecilfenol (incluyendo isómeros), heptilnonildodecilfenol (incluyendo isómeros), heptilnonilfenilfenol (incluyendo isómeros), heptilnonilfenoxifenol (incluyendo isómeros), heptilnonilcumilfenol (incluyendo isómeros), heptildecildodecilfenol (incluyendo isómeros), heptildecilfenilfenol (incluyendo isómeros), heptildecilfenoxifenol (incluyendo isómeros),
 45 heptildecilcumilfenol (incluyendo isómeros), heptildodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), heptildodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), heptildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), heptilfenilfenoxifenol (incluyendo isómeros), heptilfenilcumilfenol (incluyendo isómeros), octilnonildecilfenol (incluyendo isómeros), octilnonildecilfenol (incluyendo isómeros), octilnonilfenilfenol (incluyendo isómeros), octilnonilfenoxifenol (incluyendo isómeros), octilnonilcumilfenol (incluyendo isómeros), octildecildodecilfenol (incluyendo isómeros), octildecilfenilfenol (incluyendo isómeros), octildecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), octildecilcumilfenol (incluyendo isómeros), octildodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), octildodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), octildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), octildodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), octildodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), octildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), octilfenilfenoxifenol (incluyendo isómeros), octilfenilcumilfenol (incluyendo isómeros),
 50 nonildecildodecilfenol (incluyendo isómeros), nonildecilfenilfenol (incluyendo isómeros), nonildecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), nonildecilcumilfenol (incluyendo isómeros), nonildodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), nonildodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), nonildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), nonilfenilfenoxifenol (incluyendo isómeros), nonilfenilcumilfenol (incluyendo isómeros), decildodecilfenilfenol (incluyendo isómeros), decildodecilfenoxifenol (incluyendo isómeros), decildodecilcumilfenol (incluyendo isómeros), dodecilfenilfenoxifenol (incluyendo isómeros), dodecilfenilcumilfenol (incluyendo isómeros) o fenilfenoxilcumilfenol (incluyendo isómeros).
 Entre dichos compuestos hidroxí aromáticos, un compuesto del mismo tipo que el compuesto hidroxí aromático utilizado en la reacción entre el policarbonato aromático y el compuesto amina que presenta grupos amino primarios resulta más preferible considerando el solvente de limpieza remanente después de limpiar el reactor de descomposición térmica.

Pueden utilizarse diversos métodos para limpiar el reactor de descomposición térmica, utilizando los solventes de
 55 limpieza indicados anteriormente, entre los ejemplos de los cuales pueden incluirse un método en el que el reactor de descomposición térmica se limpia mediante la introducción del solvente de limpieza desde el tope del reactor de descomposición térmica y un método en el que se limpia el interior del reactor de descomposición térmica mediante la introducción de solvente de limpieza desde el fondo del reactor de descomposición térmica y calentando el solvente de limpieza dentro del reactor de descomposición térmica.

No existen limitaciones particulares a la frecuencia a la que se lleva a cabo la limpieza y la frecuencia de limpieza puede determinarse arbitrariamente de acuerdo con los compuestos utilizados, la tasa de operación y similares. El reactor de descomposición térmica también puede proporcionarse con una línea para introducir el solvente de limpieza en el reactor de descomposición térmica.

Además, al llevar a cabo la descomposición térmica del éster de ácido carbámico, el solvente de limpieza

anteriormente indicado también puede hacerse que se encuentre presente bajo las condiciones del reactor de descomposición térmica destinadas al fin de limpiar el reactor de descomposición térmica. Lo anterior diferente del solvente inerte al que se hace referencia en la técnica anterior (ver, por ejemplo, la patente US nº 4081472). Por ejemplo, según dicho documento de patente, aunque un solvente inerte se refiere a un compuesto que no reacciona con el isocianato formado mediante la descomposición térmica del éster de ácido carbámico, en contraste, tal como se describe en, por ejemplo, Journal of the American Chemical Society 64: 2229, 1942, el uretano se forma mediante la reacción de un compuesto hidroxilo aromático e isocianato de fenilo, los compuestos hidroxilo aromáticos son capaces de reaccionar con los isocianatos. El compuesto hidroxilo aromático puede suministrarse al reactor de descomposición térmica tras la mezcla al transferir la mezcla de reacción obtenida mediante una reacción entre carbonato de diarilo y un compuesto de amina al reactor de descomposición térmica o puede suministrarse proporcionando una línea para el suministro del compuesto hidroxilo aromático separado de la línea para suministrar la mezcla de reacción.

El éster de ácido carbámico obtenido en el procedimiento de la presente realización resulta preferible como materia prima para producir isocianato utilizando fosgeno extremadamente tóxico y e isocianato obtenido con el procedimiento de la presente realización puede utilizarse preferentemente como materia prima para la producción de espuma de poliuretano, pinturas o adhesivos. Además, el compuesto hidroxilo aromático divalente obtenido en el procedimiento de la presente realización puede utilizarse preferentemente como materia prima para la producción de policarbonatos aromáticos. El procedimiento de la presente realización también demuestra el aspecto del reciclaje químico de los policarbonatos aromáticos. Basado en lo anterior, la presente invención resulta extremadamente importante desde el punto de vista industrial.

Ejemplos

Aunque a continuación se proporciona una explicación detallada de la presente invención basada en ejemplos de la misma, el alcance de la presente invención no se encuentra limitada por dichos ejemplos.

<Métodos analíticos>

1) Análisis de RMN

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

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

Se pesaron aproximadamente 0,3 g de solución de muestra seguido de la adición de aproximadamente 0,7 g de cloroformo pesado (99,8%, Aldrich Corp., UA) y aproximadamente 0,05 g de estándar interno en forma de tetrametil estaño (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y la mezcla hasta la uniformidad, obteniendo soluciones utilizadas como muestras de análisis de RMN.

(2) Análisis cuantitativo

Se llevaron a cabo análisis de cada estándar y se llevaron a cabo análisis cuantitativos de las soluciones de muestra de análisis basándose en la curva de calibración resultante.

2) Cromatografía líquida

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

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

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

Caudal de solvente: 2 ml/min.

Temperatura de la columna: 35°C

Detector: R.I. (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 estándar interno en forma de bisfenol-A (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y la mezcla hasta la uniformidad, obteniendo soluciones utilizadas como muestras de análisis de cromatografía líquida.

(2) Análisis cuantitativo

Se llevaron a cabo análisis de cada estándar y se llevaron a cabo análisis cuantitativos de las soluciones de muestra de análisis basándose en la curva de calibración resultante.

(3) Cromatografía de gases

Aparato: GC-2010, Shimadzu Corp., Japón.

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

5 Temperatura de la columna: mantenimiento a 50°C durante 5 minutos seguido del incremento a la tasa de 10°C/min hasta 200°C; mantenimiento a 200°C durante 5 minutos, seguido del incremento a la tasa de 10°C/min hasta 300°C
Detector: FID.

(1) Muestras de análisis de cromatografía de gases

10 Se pesaron aproximadamente 0,05 g de muestra seguido de la adición de aproximadamente 1 g de tolueno (deshidratado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y aproximadamente 0,02 g de estándar interno en forma de éter difenílico (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) y la mezcla hasta la uniformidad, obteniendo soluciones utilizadas como muestras de análisis de cromatografía de gases.

(2) Análisis cuantitativo

15 Se llevaron a cabo análisis de cada estándar y se llevaron a cabo análisis cuantitativos de las soluciones de muestra de análisis basándose en la curva de calibración resultante.

Ejemplo de referencia 1

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

25 Se preparó una mezcla utilizando un aparato tal como el mostrado en la FIG. 1.

30 Se transfirieron 20,6 kg (100 moles) de 4-t-octilfenol fundido (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) desde un tanque de almacenamiento 101 a un reactor 102 calentado a 200°C tras sustituir el interior del mismo por nitrógeno con la línea 12 cerrada. Se cargaron 14,3 kg de policarbonato de bisfenol-A (Aldrich Corp., EE.UU, peso molecular medio en peso: 65.000) en el reactor 102 a partir de un tanque de almacenamiento 10 y se agitaron. Tras confirmar que el policarbonato de bisfenol-A se había disuelto, se abrió la línea 12 y la mezcla se transfirió a un tanque de almacenamiento 103.

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

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

40 En un estado en el que la línea 23 estaba cerrada, la mezcla producida en la etapa (1-1) se suministró a una tasa de 4,15 kg/h mediante la línea 21 a partir del tanque de almacenamiento 103 a un reactor SUS con deflectores 202 mantenido a aproximadamente 150°C tras sustituir el interior del mismo por nitrógeno. Se suministró hexametileno diamina (Aldrich Corp., UA) a una tasa de aproximadamente 0,24 kg/h mediante la línea 22 a partir de un tanque de almacenamiento 201 al reactor 202. Tras analizar el líquido de reacción mediante cromatografía de gases y confirmar que el hexametileno diana ya no se detectaba, se abrió la línea 23 y se transfirió el líquido de reacción a un tanque de almacenamiento 203 mediante la línea 23.

Etapa (1-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

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

50 Un aparato de destilación de capa fina 301 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con una superficie conductora del calor de 0,1 m² se calentó a 220°C y se fijó la presión interna en aproximadamente 13 kPa. La mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento 203 en la etapa (1-2) se calentó a 150°C y se suministró al tope del aparato de destilación de capa fina 301 a una tasa de aproximadamente 1.120 g/h mediante la línea 31. Se extrajo un componente de fase líquida de la línea 32 desde el fondo del aparato de destilación de capa fina 301 y se hizo circular hasta el tope del aparato de destilación de capa fina 301 mediante la línea 36. Se extrajo un componente de fase gaseosa de la línea 33 del aparato de destilación de capa fina 301 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 302.

60 El componente en fase gaseosa extraído mediante la línea 33 del aparato de destilación de capa fina 301 se alimentó continuamente a una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 302 que presentaba un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea 39 y un calderín 305. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 302 era de 150°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 15 kPa. Se extrajo un componente en fase líquida de la línea 33 de la columna de destilación multietapa continua 302 proporcionado en una localización

inferior a una línea 32 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 312. La columna de destilación multietapa continua 312 era una columna de destilación multietapa continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m empaquetada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y se utilizó para llevar a cabo la separación destilativa del componente en fase líquida extraído de la columna de destilación multietapa continua 302 con dicha columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea 41 y un calderín 310. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 312 era de 170°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 15 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 se condensó en un condensador 308 mediante una línea 34, se extrajo continuamente por una línea 35 a una tasa de aproximadamente 89 g/h y se recuperó en un tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 85%.

Etapa (1-4) Recuperación de compuesto hidroxil aromático

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

El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento 307 en la etapa (1-3) se alimentó continuamente a la etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 313 con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de una parte del líquido en el fondo de la columna por una línea 45 y un calderín 315. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 313 era de 260°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 1,3 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 313 se condensó en un condensador 316 mediante una línea 44 y se extrajo continuamente a un tanque de almacenamiento 316 mediante una línea 46.

Se extrajo un componente en fase líquida de una línea 48 de la columna de destilación multietapa continua 313 proporcionado en una localización inferior a una línea 43 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 318.

El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación multietapa continua 318 mediante la línea 48 se separó mediante destilación en dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 318 era de 240°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 0,5 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación 318 se condensó en un condensador 316 mediante una línea 49 y se extrajo continuamente a una tasa de aproximadamente 180 g/h a un tanque de almacenamiento 316 mediante una línea 50.

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

Ejemplo de referencia 2

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

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

Etapa (2-2): Producción del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (2-1) a una tasa de 9,08 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,46 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución después de la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

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

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (2-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-3) al aparato de destilación en capa fina 301 a 150°C y a una tasa de aproximadamente 1.165 g/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 69 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído

de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 85%.

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

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

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

Ejemplo de referencia 3

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

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

Etapa (3-2): Producción del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (3-1) a una tasa de 10,9 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,58 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

Etapa (3-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (3-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 150°C y a una tasa de aproximadamente 1,2 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 73 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 84%.

Etapa (3-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático

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

Ejemplo de referencia 4

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

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

Etapa (4-2): Producción del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (4-1) a una tasa de 17,5 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,62 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

Etapa (4-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (4-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 150°C y a una tasa de aproximadamente 2,0 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 83 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 85%.

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

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

Ejemplo de referencia 5

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

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que la etapa (1-1) del Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizaron 11,3 kg de 4-cumilfenol (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 7,7 kg de policarbonato de bisfenol-A.

25 **Etapa (5-2): Producción del éster de ácido carbámico**

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (5-1) a una tasa de 9,50 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,50 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

35 **Etapa (5-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico**

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (5-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 150°C y a una tasa de aproximadamente 2,1 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 125 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 83%.

45 **Etapa (5-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático**

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

Ejemplo de referencia 6

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

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

60 **Etapa (6-2): Producción del éster de ácido carbámico**

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (6-1) a una tasa de 12,3 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,51 kg/h al reactor 202.

65

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

5 **Etapla (6-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico**

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (6-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 150°C y a una tasa de aproximadamente 2,1 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 100 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 82%.

15 **Etapla (6-4): Recuperación de compuesto hidroxí aromático**

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

Ejemplo de referencia 7

25 **Etapla (7-1): Preparación de mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxí aromático**

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

Etapla (7-2): Producción del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (7-1) a una tasa de 11,9 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,46 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

40

Etapla (7-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (7-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 150°C y a una tasa de aproximadamente 1,98 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 86 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 80%.

50

Etapla (7-4): Recuperación de compuesto hidroxí aromático

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

55

Ejemplo de referencia 8

60

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

Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que la etapa (1-1) del Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizaron 15,6 kg de 4-dicumiifenol (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de 4-t-octilfenol y utilizando 6,57 kg de policarbonato de bisfenol-A.

65

Etapa (8-2): Producción del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (8-1) a una tasa de 11,3 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,44 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

Etapa (8-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (8-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 180°C y a una tasa de aproximadamente 2,12 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 90 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 77%.

Etapa (8-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático

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

Ejemplo de referencia 9**Etapa (9-1): Preparación de mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático**

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

Etapa (9-2): Producción del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (9-1) a una tasa de 8,92 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina a una tasa de 0,51 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina.

Etapa (9-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (9-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 180°C y a una tasa de aproximadamente 2,10 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 119 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de isoforona y el rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina era de aproximadamente 80%.

Etapa (9-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático

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

Ejemplo de referencia 10**Etapa (10-1): Preparación de mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático**

Se trituraron discos compactos residuales (policarbonato con aluminio depositado en vapor y lacado) utilizando un triturador hasta un diámetro de partícula de aproximadamente 1 a 15 mm.

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

5

Etapla (10-2): Producción de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (10-1) a una tasa de 11,9 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina a una tasa de 0,68 kg/h al reactor 202.

10

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina.

Etapla (10-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (10-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 175°C y a una tasa de aproximadamente 1,90 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 90 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de isoforona y el rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina era de aproximadamente 67%.

20

Etapla (10-4): Recuperación de compuesto hidroxí aromático

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

30

Ejemplo de referencia 11

Etapla (11-1): Preparación de mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxí aromático

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

35

Etapla (11-2): Producción de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (11-1) a una tasa de 10,7 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina a una tasa de 0,47 kg/h al reactor 202.

40

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina.

45

Etapla (11-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (11-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 180°C y a una tasa de aproximadamente 2,20 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 94 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de isoforona y el rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina era de aproximadamente 77%.

55

Etapla (11-4): Recuperación de compuesto hidroxí aromático

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

60

Ejemplo de referencia 12

65

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

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

Etapa (12-2): Producción de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (12-1) a una tasa de 9,04 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina a una tasa de 0,53 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina.

Etapa (12-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (12-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 180°C y a una tasa de aproximadamente 1,89 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la línea 35 a una tasa de aproximadamente 99 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de isoforona y el rendimiento basado en 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina era de aproximadamente 72%.

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

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

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

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

Etapa (13-2): Producción de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (13-1) a una tasa de 11,3 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., EE.UU.) a una tasa de 0,63 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina).

Etapa (13-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato tal como el mostrado en la FIG. 4.

Un aparato de destilación de capa fina 401 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con una superficie conductora del calor de 0,1 m² se calentó a 280°C y se fijó la presión interna en aproximadamente 0,5 kPa. La mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento 203 en la etapa (13-2) se calentó a 180°C y se suministró al tope del aparato de destilación de capa fina 401 a una tasa de aproximadamente 2.210 g/h mediante la línea 61. Una parte de un componente en fase líquida extraído del fondo del aparato de destilación de capa fina 401 se hizo circular hasta el tope del aparato de destilación de capa fina 401 mediante una línea 66 y una línea 60, mientras que el resto se extrajo al tanque de almacenamiento 407. Por otra parte, se extrajo un componente en fase gaseosa por una línea 2 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 402.

El componente en fase gaseosa extraído mediante la línea 62 del aparato de destilación de capa fina 401 se alimentó continuamente a una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 402 que presentaba un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea 69 y un calderín 405. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua

402 era de 220°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 3 kPa. Se suministró un componente en fase líquida del fondo de la columna de destilación multietapa continua 402 a una columna de destilación multietapa continua 412 mediante la línea 62 y la línea 63. La columna de destilación multietapa continua 412 era una columna de destilación multietapa continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m empacada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y se utilizó para llevar a cabo la separación destilativa del componente en fase líquida extraído de la columna de destilación multietapa continua 402 con dicha columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea 71 y un calderín 410. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 412 era de 230°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 0,5 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 412 se condensó en un condensador 408 mediante una línea 64, se extrajo continuamente por una línea 65 a una tasa de aproximadamente 105 g/h y se recuperó en un tanque de almacenamiento 409.

El líquido extraído de una línea 65 era una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) y el rendimiento basado en 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) era de aproximadamente 72%.

Etapas (13-4) Recuperación de compuesto hidroxí aromático

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

El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento 407 en la etapa (13-3) se alimentó continuamente a la etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 413 con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empacado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de una parte del líquido en el fondo de la columna por una línea 75 y un calderín 415. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 413 era de 170°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 1,3 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 413 se condensó en un condensador 414 mediante una línea 74 y se extrajo continuamente a un tanque de almacenamiento 416 mediante una línea 76. Se extrajo un componente en fase líquida de la línea 78 de la columna de destilación multietapa continua 413 proporcionado en una localización inferior a una línea 73 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 418.

El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación multietapa continua 418 mediante la línea 78 se separó mediante destilación en dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 418 era de 240°C y la presión en el tope de la columna era de 0,5 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación 418 se condensó en un condensador 419 mediante una línea 79 y se extrajo continuamente a una tasa de aproximadamente 350 g/h a un tanque de almacenamiento 409 mediante una línea 80. El líquido extraído de la línea 80 era una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de bisfenol-A.

Ejemplo 14

Etapas (14-1): Preparación de mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxí aromático

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

Etapas (14-2): Producción de éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (14-1) a una tasa de 8,92 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) a una tasa de 0,63 kg/h al reactor 202.

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina).

Etapas (14-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (13-3) del Ejemplo 13 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (14-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (13-2) al aparato de destilación en capa fina 401 a 180°C y a una tasa de aproximadamente 2,28 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 412 en el condensador 408 mediante una línea 64, extrayendo continuamente por una línea 65 a una tasa de aproximadamente 132 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 409. El líquido extraído de una línea 65 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de 4,4'-

metileno(ciclohexilisocianato) y el rendimiento basado en 4,4'-metileno(ciclohexilamina) era de aproximadamente 70%.

5 **Etapa (14-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático**

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (13-4) del Ejemplo 13 con la excepción de que se utilizó el componente en fase líquida recuperado en la etapa (14-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento 407 en la etapa (13-3) y una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de bisfenol-A se recuperó de la línea 80 a una tasa de aproximadamente 433 g/h.

10 **Ejemplo 15**

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

15 Se preparó una mezcla llevando a cabo el mismo método que la etapa (1-1) del Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizaron 28,3 kg de 4-dodecifenol (Aldrich Corp., EE.UU.) en lugar de 4-t-octifenol y utilizando 10,4 kg de policarbonato de bisfenol-A.

Etapa (15-2): Producción de éster de ácido carbámico

20 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (15-1) a una tasa de 9,67 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 2,4-toluenodiamina (Aldrich Corp., EE.UU.) a una tasa de 0,37 kg/h al reactor 202.

25 Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 2,4-toluenodiamina.

Etapa (15-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

30 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (15-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 160°C y a una tasa de aproximadamente 1,75 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por una línea 35 a una tasa de aproximadamente 73 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de 2,4-tolilendiisocianato y el rendimiento basado en 2,4-toluenodiamina era de aproximadamente 79%.

Etapa (15-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático

40 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con la excepción de que se utilizó el componente en fase líquida recuperado en la etapa (15-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento 307 en la etapa (1-3) y una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de bisfenol-A se recuperó de la línea 50 a una tasa de aproximadamente 380 g/h.

45 **Ejemplo 16**

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

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

Etapa (16-2): Producción de éster de ácido carbámico

55 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (16-1) a una tasa de 10,4 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 2,4-toluenodiamina a una tasa de 0,43 kg/h al reactor 202.

60 Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 2,4-toluenodiamina.

Etapa (16-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

65 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (16-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 160°C y a una tasa de aproximadamente 1,97 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante la línea 34, extrayendo continuamente por la

línea 35 a una tasa de aproximadamente 86 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de 2,4-tolilendiisocianato y el rendimiento basado en 2,4-toluenodiamina era de aproximadamente 78%.

5 **Etapa (16-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático**

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

Ejemplo 17

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

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

20 **Etapa (17-2): Producción de éster de ácido carbámico**

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (17-1) a una tasa de 9,35 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 2,4-toluenodiamina a una tasa de 0,34 kg/h al reactor 202.

25 Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 2,4-toluenodiamina.

30 **Etapa (17-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico**

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (17-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 250°C y a una tasa de aproximadamente 2,12 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 mediante una línea 34, extrayendo continuamente por una línea 35 a una tasa de aproximadamente 82 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de la línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de 2,4-tolilendiisocianato y el rendimiento basado en 2,4-toluenodiamina era de aproximadamente 76%.

40 **Etapa (17-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático**

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

45 **Ejemplo de referencia 18**

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

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

Etapa (18-2): Producción de éster de ácido carbámico

55 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (18-1) a una tasa de 8,53 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 4,4'-metilendianilina a una tasa de 0,59 kg/h al reactor 202.

60 Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 4,4'-metilendianilina.

Etapa (18-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

65 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (13-3) del Ejemplo 13 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (18-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (13-2) al aparato de destilación en capa fina 401 a 180°C y a una tasa de aproximadamente 2,10 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna

de destilación multietapa continua 412 en el condensador 408 mediante una línea 64, extrayendo continuamente por una línea 65 a una tasa de aproximadamente 107 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 409. El líquido extraído de la línea 65 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y el rendimiento basado en 4,4'-metilendianilina era de aproximadamente 63%.

5

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

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

10

Ejemplo de referencia 19

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

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

15

Etapa (19-2): Producción de éster de ácido carbámico

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

20

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 4,4'-metilendianilina.

Etapa (19-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

30

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (13-3) del Ejemplo 13 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (19-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (13-2) al aparato de destilación en capa fina 401 a 180°C y a una tasa de aproximadamente 1,98 kg/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 412 en el condensador 408 mediante una línea 64, extrayendo continuamente por una línea 65 a una tasa de aproximadamente 104 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 409. El líquido extraído de la línea 65 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y el rendimiento basado en 4,4'-metilendianilina era de aproximadamente 66%.

35

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

40

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

45

Ejemplo de referencia 20

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

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

50

Etapa (20-2): Producción de éster de ácido carbámico

55

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (20-1) a una tasa de 10,3 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró 4,4'-metilendianilina a una tasa de 0,62 kg/h en lugar de hexametileno diamina al reactor 202.

60

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó 4,4'-metilendianilina.

Etapa (20-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

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

65

Un aparato de destilación de capa fina 501 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con una superficie conductora del calor de 0,1 m² se calentó a 200°C y se fijó la presión interna en aproximadamente 13 kPa. La mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento 203 en la etapa (20-2) se calentó a 180°C y se suministró al tope del aparato de destilación de capa fina 501 a una tasa de aproximadamente 2.200 g/h mediante una línea A1. Una parte de un componente en fase líquida extraído del fondo del aparato de destilación de capa fina 501 se hizo circular hasta el tope del aparato de destilación de capa fina 501 mediante una línea A3 y una línea A4. Por otra parte, se extrajo un componente en fase gaseosa de una línea A2. Además, un componente en fase líquida no circulado al aparato de destilación de capa fina 501 se extrajo a un tanque de almacenamiento 507.

El componente en fase gaseosa extraído por la línea A2 del aparato de destilación de capa fina 501 se alimentó continuamente a una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 502 que presentaba un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea A7 y un calderín 505. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 502 era de 230°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 1,3 kPa. Un componente en fase gaseosa destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 502 se extrajo por una línea A5 y tras la condensación en un condensador 503, se extrajo continuamente a un tanque de almacenamiento 504 por una línea A6. La solución obtenida en el tanque de almacenamiento 504 contenía aproximadamente 99% en peso de 4-t-octilfenol.

El componente en fase líquida extraído al tanque de almacenamiento 507 se suministró a una columna de destilación multietapa continua 508 por una línea A10. La columna de destilación multietapa continua 508 era una columna de destilación multietapa continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m empaquetada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y se utilizó para llevar a cabo la separación destilativa del componente en fase líquida suministrado a partir del tanque de almacenamiento 507. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea A13 y un calderín 511. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 508 era de 210°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 0,5 kPa. Se extrajo un componente en fase líquida por la línea A15 de la columna de destilación multietapa continua 508 proporcionado en una localización inferior a una línea A10 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 513. La columna de destilación multietapa continua 513 era una columna de destilación multietapa continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m empaquetada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y se utilizó para llevar a cabo la separación destilativa del componente en fase líquida extraído de la columna de destilación multietapa continua 508 con dicha columna de destilación. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 513 se condensó en un condensador 514 mediante una línea A17 y se extrajo continuamente por una línea A18 a una tasa de aproximadamente 81 g/h y se recuperó en un tanque de almacenamiento 515.

El líquido extraído de la línea A18 era una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y el rendimiento basado en 4,4'-metilendianilina era de aproximadamente 52%.

Etapa (20-4) Recuperación de compuesto hidroxil aromático

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

El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento 512 en la etapa (20-3) se alimentó continuamente por una línea B1 a una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 601 con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de una parte del líquido en el fondo de la columna por una línea B3 y un calderín 604. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 601 era de 200°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 5,8 kPa. Se extrajo un componente en fase líquida por la línea B7 de la columna de destilación multietapa continua 601 proporcionado en una localización inferior a una línea B1 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 606 por la línea B7.

El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación multietapa continua 606 se separó mediante destilación con dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 606 era de 240°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 0,5 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 606 se condensó en un condensador 607 mediante una línea B8 y se extrajo continuamente a un tanque de almacenamiento 608 por una línea B9 a una tasa de aproximadamente 310 g/h. El líquido extraído por la línea B9 era una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de bisfenol-A.

Ejemplo de referencia 21

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

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

Etapa (21-2): Producción de éster de ácido carbámico

10 Se mantuvo el reactor 202 a 35°C y se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-2) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla preparada en la etapa (21-1) a una tasa de 4,15 kg/h en lugar de la mezcla producida en la etapa (1-1) y se suministró hexametileno diamina a una tasa de 0,24 kg/h al reactor 202.

15 Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

Etapa (21-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

20 Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de que se suministró la mezcla recuperada en la etapa (21-2) en lugar de la mezcla recuperada en la etapa (1-2) al aparato de destilación en capa fina 301 a 35°C y a una tasa de aproximadamente 1.660 g/h, condensando el gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 312 en el condensador 308 por una línea 34, extrayendo continuamente por una línea 35 a una tasa de aproximadamente 111 g/h y recuperando en el tanque de almacenamiento 309. El líquido extraído de una línea 35 era una solución que contenía aproximadamente 99,8% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 82%.

25

Etapa (21-4): Recuperación de compuesto hidroxil aromático

30 Se utilizó un aparato como el mostrado en la FIG. 4.

Se llevó a cabo el mismo método que la etapa (1-4) del Ejemplo 1 con la excepción de que se utilizó el componente en fase líquida recuperado en la etapa (21-3) en lugar del componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento 307 en la etapa (1-3) y una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de bisfenol-A se recuperó de la línea 50 a una tasa de aproximadamente 358 g/h.

35

Ejemplo de referencia 22**Etapa (22-1): Preparación de mezcla de policarbonato aromático y compuesto hidroxil aromático**

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

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

45 Se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato tal como el mostrado en la FIG. 7.

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

50

Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases de la solución tras la reacción, no se detectó hexametileno diamina.

Etapa (22-3): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico

55 Se llevó a cabo una reacción utilizando un aparato tal como el mostrado en la FIG. 7.

60 El reactor SUS 703 se calentó a 220°C y la presión en el interior del reactor se redujo a 1,3 kPa. Se extrajo un componente en fase gaseosa por la línea C3 y el componente en fase gaseosa se alimentó continuamente a una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 704 con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo la separación destilativa. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea C6 y un calderín 706. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 704 era de 150°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 15 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 704 se condensó en un condensador

65

705 por una línea C4 y se extrajo continuamente por una línea C5 a una tasa de aproximadamente 363 g/h. La solución extraída de la línea C5 era una solución que contenía aproximadamente 99% en peso de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de aproximadamente 67%.

5 **Etapa (22-4): Recuperación de compuesto hidroxí aromático**

El componente fase líquida en la etapa (22-3) se suministró desde el fondo del reactor 703 a una columna de destilación multietapa continua 707 por una línea C18. La columna de destilación multietapa continua 707 era una columna de destilación multietapa continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m empaquetada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y se utilizó para llevar a cabo la separación destilativa del componente en fase líquida con dicha columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea C11 y un calderín 709. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 707 era de 200°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 707 se condensó en un condensador 708 mediante una línea C9 y se extrajo continuamente a un tanque de almacenamiento 714 mediante una línea C10. El compuesto recuperado en el tanque de almacenamiento 714 era 4-t-octilfenol. Por otra parte, una parte del componente en fase líquida de la columna de destilación multietapa continua 707 se suministró a una columna de destilación multietapa continua 710 desde una línea C11 mediante una línea C13. La columna de destilación multietapa continua 710 era una columna de destilación multietapa continua con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m empaquetada con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) y se utilizó para llevar a cabo la separación destilativa del componente en fase líquida con dicha columna de destilación. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea C16 y un calderín 713. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 710 era de 250°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 0,5 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 710 se condensó en un condensador 711 mediante una línea C14 y se extrajo continuamente a un tanque de almacenamiento 715 mediante una línea C15. El compuesto recuperado en el tanque de almacenamiento 715 era bisfenol-A.

30 **Ejemplo de referencia 23**

Etapa (23-1): Producción de compuesto éster de ácido carbámico

Se cargaron 134,2 g de poli(carbonato de bisfenol-A) (Aldrich Corp., EE.UU, peso molecular medio en peso: 64.000 (valor de catálogo)) y se introdujeron 280 g de cloruro de metileno en un recipiente de reacción en forma de un matraz de cuatro bocas volumétrico de 1.000 ml al que se había unido un condensador de Dimroth, embudo de introducción y válvula a tres vías, seguido de la agitación para preparar una solución. Se introdujo una mezcla de 11,6 g (0,10 moles) de hexametileno diamina y 30 g de cloruro de metileno en el embudo de introducción y el interior del recipiente de reacción se sustituyó por nitrógeno. El recipiente de reacción se sumergió en un baño de agua ajustado a 10°C y una mezcla de hexametileno diamina y cloroformo se introdujo en el recipiente de reacción durante el curso de aproximadamente 1 hora. Tras completar la introducción, la mezcla se agitó durante aproximadamente 4 horas. Tras muestrear una parte de la solución mixta resultante y someterla a análisis de RMN-¹H y RMN-¹³C, se confirmó que el producto era un compuesto éster de ácido carbámico tal como se muestra en la FIG. 8 y la FIG. 9.

45 **Etapa (23-2): Producción de isocianato mediante descomposición térmica del éster de ácido carbámico**

Se unió una bomba de vacío y un controlador de vacío a un aparato de destilación molecular (modelo MS-300, Sibata Scientific Technology Ltd., Japón) con una unidad calentadora con camisa utilizando la circulación de aceite y la línea de purga del controlador de vacío se conectó a una línea de gas nitrógeno. El interior del aparato de destilación molecular se sustituyó por nitrógeno y la unidad de calentamiento se calentó a 200°C. A continuación, se preparó una solución mediante la mezcla de 405 g de la mezcla que contenía compuesto éster de ácido carbámico obtenido en el Ejemplo 1 y 120 g de ftalato de bencilbutilo (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón). El interior del aparato de destilación molecular se redujo a 1,3 kPa y la suspensión se cargó en el aparato de destilación molecular a una tasa de aproximadamente 5 g/min haciendo girar el agitador del aparato de destilación molecular a aproximadamente 300 rpm para descomponer térmicamente el compuesto éster de ácido policarbámico. Se obtuvieron 12,1 g de un producto de descomposición térmico en el receptor de muestras. Como resultado del análisis, se recuperó el cloroformo en la trampa de bajo punto de ebullición, se recuperó una mezcla que contenía bisfenol-A y ftalato de bencilbutilo en el receptor de retroalimentación y el líquido obtenido en el receptor de muestras contenía aproximadamente 95% de diisocianato de hexametileno y el rendimiento basado en hexametileno diamina era de 70%.

60 **Etapa (23-3): Recuperación de compuesto hidroxí aromático**

La mezcla que contenía bisfenol-A y ftalato de bencilbutilo obtenido en el receptor de retroalimentación en la etapa (23-2) se calentó a 280°C y se cargó en un aparato de destilación molecular (modelo MS-300, Shibata Scientific Technology Ltd., Japón) a una tasa de aproximadamente 10 g/min tras reducir la presión en el interior del aparato a 0,13 kPa seguido de la separación mediante destilación del ftalato de bencilbutilo. A continuación, se añadieron

aproximadamente 200 ml de tolueno al componente fase líquida resultante bajo calentamiento y tras separar mediante filtración el componente precipitante, la solución de tolueno se dejó en reposo sin perturbaciones hasta que alcanzase la temperatura ambiente. Los cristales precipitados se separaron mediante filtración y al muestrear una parte de los cristales y someterlos a análisis de RMN-¹H y RMN-¹³C, se encontró que los cristales contenían aproximadamente 99% en peso de bisfenol-A.

Ejemplo comparativo 1

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

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

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

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

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

La mezcla producida en la etapa (A-1) se suministró desde el tanque de almacenamiento 103 por una línea 21 a un reactor SUS con deflectores 202 mantenido a aproximadamente 150°C tras sustituir el interior del reactor por nitrógeno a una tasa de 408 kg/h con una línea 23 cerrada. Se suministró tributilamina (Aldrich Corp., EE.UU.) desde el tanque de almacenamiento 201 mediante una línea 22 al reactor 202 a una tasa de aproximadamente 0,33 kg/h. Una hora después del inicio de la adición, se abrió la línea 23 y se transfirió el líquido de reacción al tanque de almacenamiento 203 por la línea 23.

Etapa (A-3): Recuperación de compuesto amina

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

Un aparato de destilación de capa fina 301 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) con una superficie conductora del calor de 0,1 m² se calentó a 220°C y se fijó la presión interna en aproximadamente 13 kPa. La mezcla recuperada en el tanque de almacenamiento 203 en la etapa (A-2) se calentó a 150°C y se suministró al tope del aparato de destilación de capa fina 301 a una tasa de aproximadamente 1.500 g/h mediante la línea 31. Se extrajo un componente de fase líquida de la línea 32 desde el fondo del aparato de destilación de capa fina 301 y se hizo circular hasta el tope del aparato de destilación de capa fina 301 mediante la línea 36. El componente en fase líquida no circulado al aparato de destilación de capa fina 301 se extrajo a un tanque de almacenamiento 307. Se extrajo un componente de fase gaseosa por una línea 33 desde el aparato de destilación de capa fina 301 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 302.

El componente en fase gaseosa extraído mediante la línea 33 del aparato de destilación de capa fina 301 se alimentó continuamente a una etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 302 que presentaba un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase gaseosa. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de líquido en el fondo de la columna por una línea 39 y un calderín 305. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 302 era de 150°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 2,6 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación multietapa continua 302 se condensó en un condensador 303 mediante una línea 37, se extrajo continuamente por una línea 38 y se recuperó en un tanque de almacenamiento 304. El líquido extraído por la línea 38 era tributilamina.

Etapa (A-4) Recuperación de compuesto hidroxí aromático

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

El componente en fase líquida recuperado en el tanque de almacenamiento 307 en la etapa (A-3) se alimentó continuamente a la etapa intermedia de la columna de destilación multietapa continua 313 con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm y una longitud de columna de 2 m y empaquetado con relleno Dixon (diámetro: 6 mm) para llevar a cabo separación destilativa del componente en fase líquida. La cantidad de calor requerida para la separación destilativa se suministró mediante la circulación de una parte del líquido en el fondo de la columna por una línea 45 y un calderín 315. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 315 era de 180°C y la presión en el tope de la columna era de aproximadamente 1,3 kPa. El gas destilado del tope de la columna

de destilación multietapa continua 315 se condensó en un condensador 314 mediante una línea 44 y se extrajo continuamente a un tanque de almacenamiento 316 mediante una línea 46.

5 Se extrajo un componente en fase líquida de una línea 48 de la columna de destilación multietapa continua 313 proporcionado en una localización inferior a una línea 43 y se suministró a una columna de destilación multietapa continua 318.

10 El componente en fase líquida suministrado a la columna de destilación multietapa continua 318 mediante la línea 48 se separó mediante destilación en dicha columna de destilación. La temperatura del líquido en el fondo de la columna de destilación multietapa continua 318 era de 240°C y la presión en el tope de la columna era de 0,5 kPa. El gas destilado del tope de la columna de destilación 318 se condensó en un condensador 316 mediante una línea 49 y se extrajo continuamente a una tasa de aproximadamente 50 g/h a un tanque de almacenamiento 316 mediante una línea 50.

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

20 La presente solicitud se basa en las solicitudes de patente japonesa presentada el 19 de noviembre de 2007 (solicitudes de patente japonesa nº 2007-299497, nº 2007-299504 y nº 2007-299703.

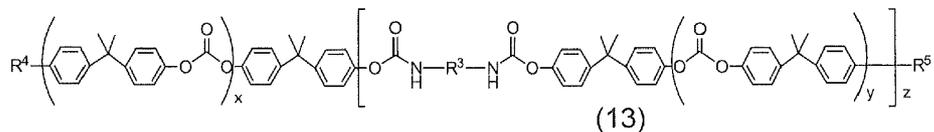
Aplicabilidad industrial

25 Un éster de ácido carbámico obtenido en el procedimiento según la presente realización resulta preferible como materia prima para producir isocianato sin utilizar fosgeno extremadamente tóxico y el isocianato obtenido con el procedimiento de la presente realización puede utilizarse preferentemente como materia prima para la producción de espuma de poliuretano, pinturas o adhesivos. Además, los compuestos hidroxilo aromáticos divalentes obtenidos en el procedimiento según la presente realización pueden utilizarse preferentemente como materia prima para la producción de policarbonatos aromáticos. El procedimiento según la presente realización también demuestra el aspecto del reciclaje químico de los policarbonatos aromáticos. Basándose en lo anteriormente expuesto, el procedimiento según
30 la presente invención resulta extremadamente útil desde el punto de vista industrial y posee un elevado valor comercial.

35

REIVINDICACIONES

1. Compuesto éster de ácido carbámico representado por la fórmula (13) a continuación:



en la que R³ representa un grupo seleccionado de:

- 10
- (i) un hidrocarburo lineal seleccionado de metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno y octametileno,
 - (ii) un hidrocarburo alicíclico no sustituido seleccionado de ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y bis(ciclohexil)alcano,
 - (iii) un ciclohexano sustituido con alquilo, seleccionado de metilciclohexano, etilciclohexano, propilciclohexano, butilciclohexano, pentilciclohexano y hexilciclohexano,
 - 15 (iv) un ciclohexano sustituido con dialquilo, seleccionado de dimetilciclohexano, dietilciclohexano y dibutilciclohexano,
 - (v) un ciclohexano sustituido con trialquilo, seleccionado de 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano y 1,5,5-tribuilciclohexano,
 - 20 (vi) un benceno sustituido con monoalquilo, seleccionado de tolueno, etilbenceno y propilbenceno,
 - (vii) un benceno sustituido con dialquilo, seleccionado de xileno, dietilbenceno y dipropilbenceno,
 - (viii) un hidrocarburo aromático seleccionado de benceno,

25 cada uno de R⁴ y R⁵ representa independientemente un sustituyente seleccionado de los grupos representados por la fórmula (14) a continuación:



35 cada uno de x e y representa independientemente un número entero igual a 0 o superior, y z representa un número entero igual a 1 o superior.

2. Éster de ácido carbámico según la reivindicación 1, en el que R³ es un grupo seleccionado de fenileno, tolueno, ciclohexano, xileno y metilciclohexano.

3. Éster de ácido carbámico según la reivindicación 1, en el que R³ es:

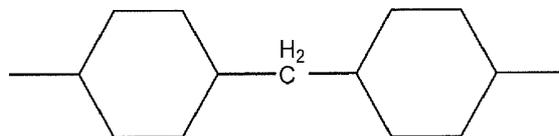


FIG. 1

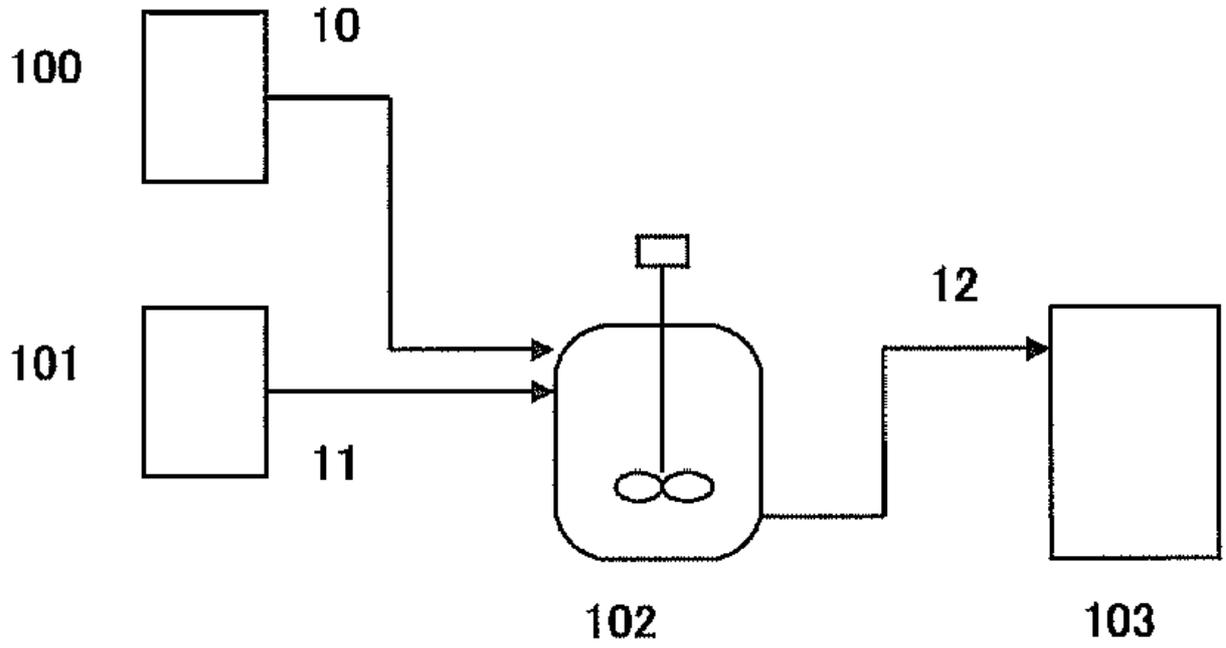


FIG. 2

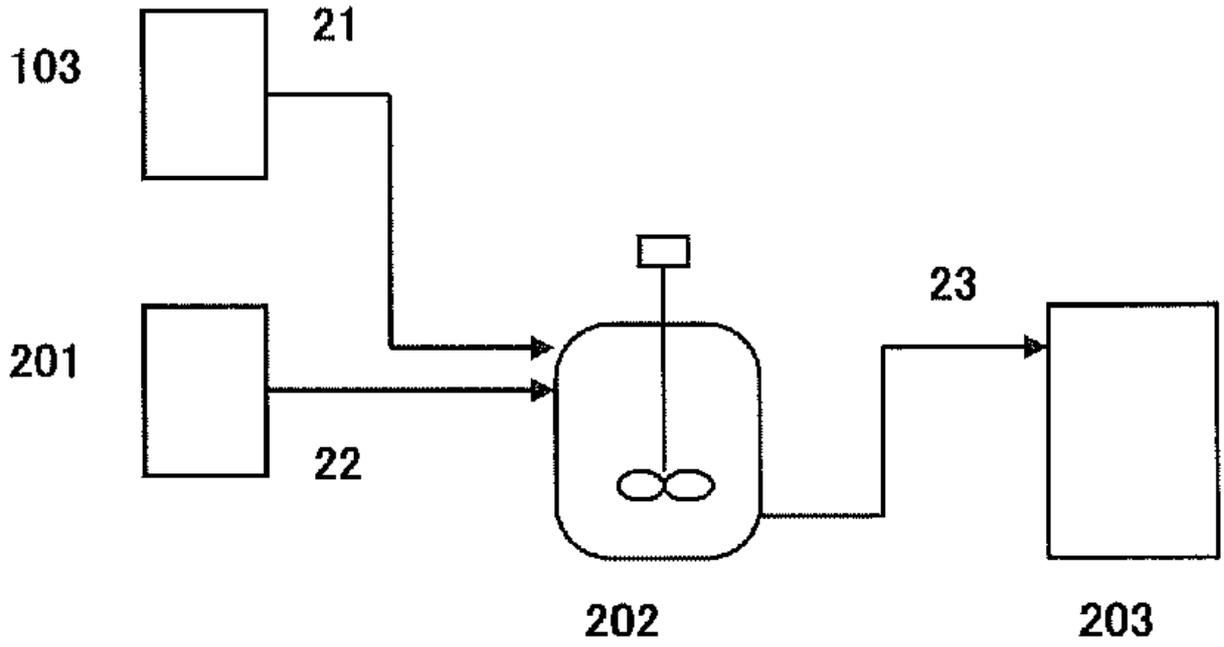


FIG. 3

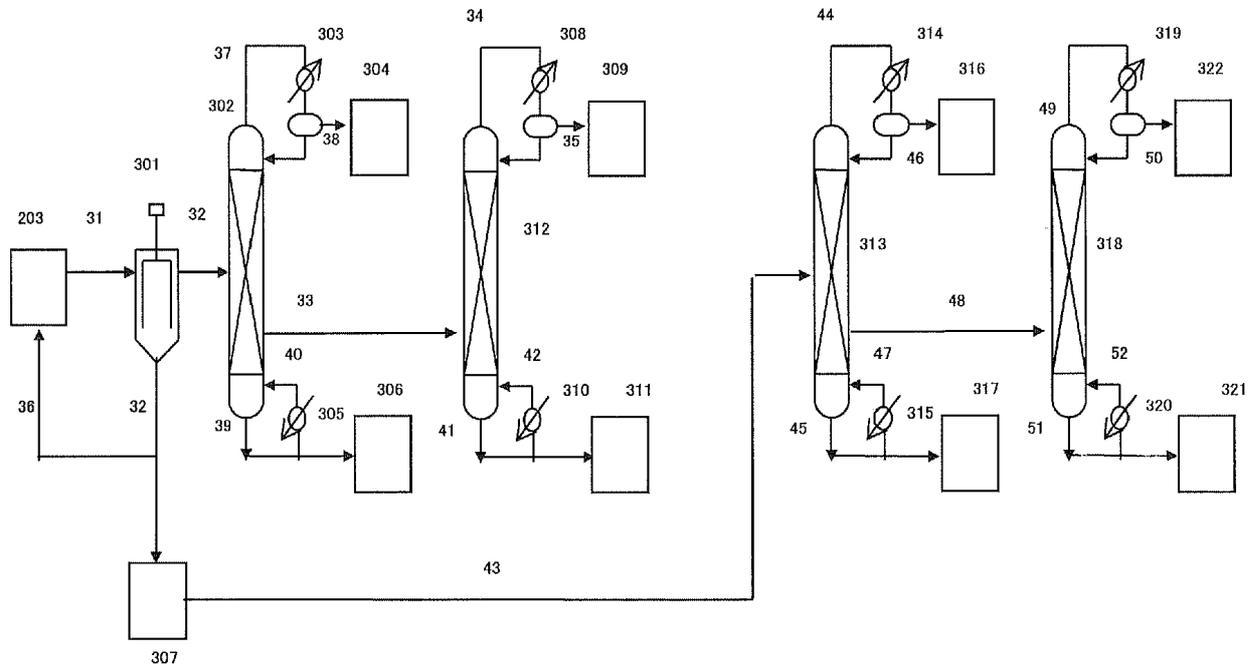


FIG. 4

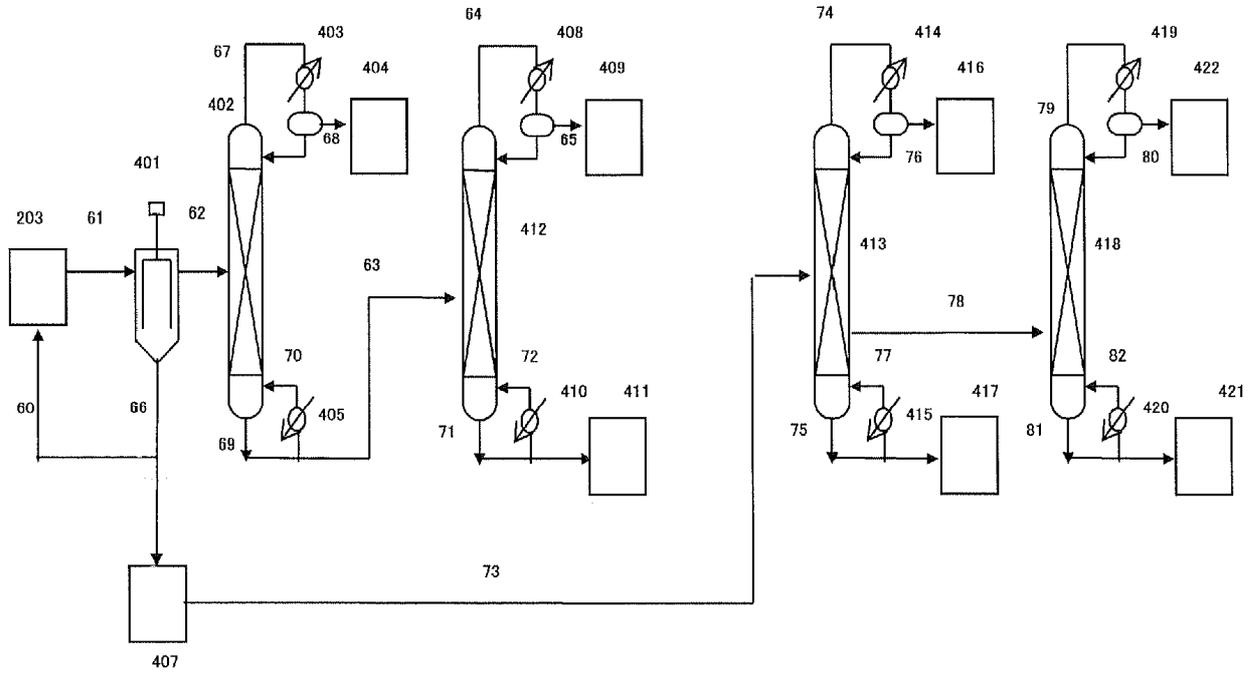


FIG. 5

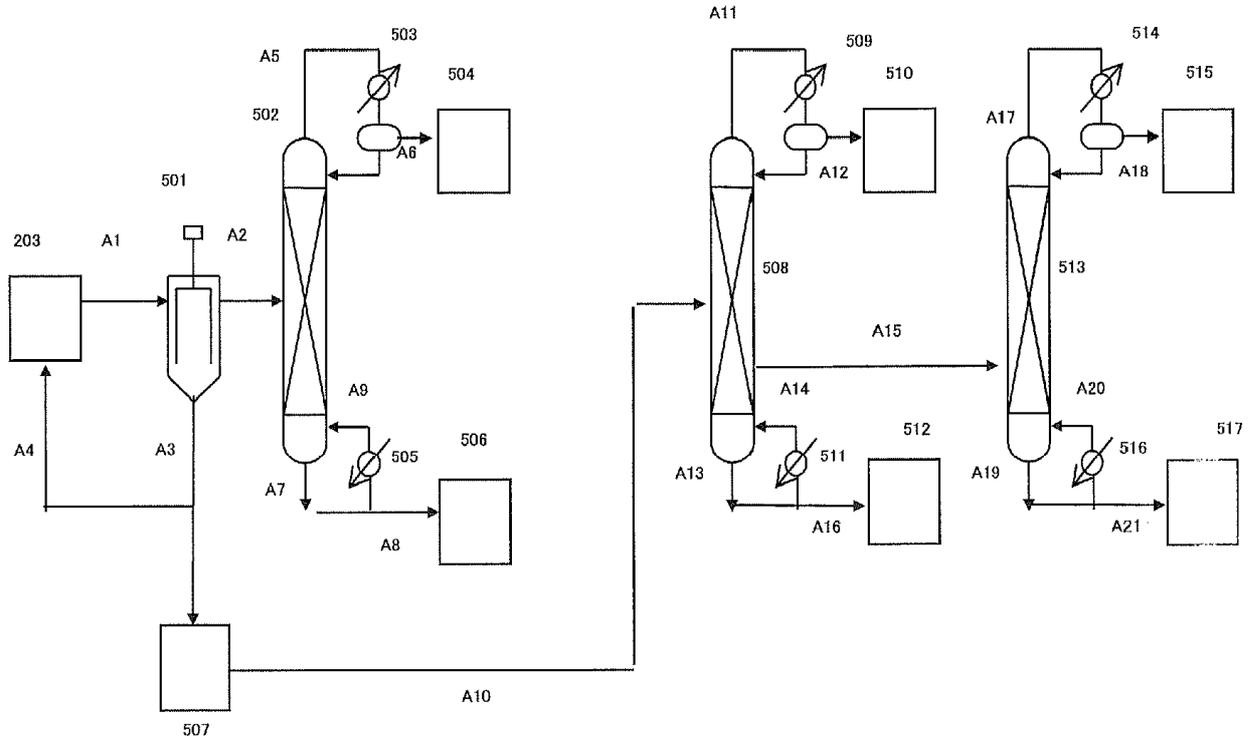


FIG. 6

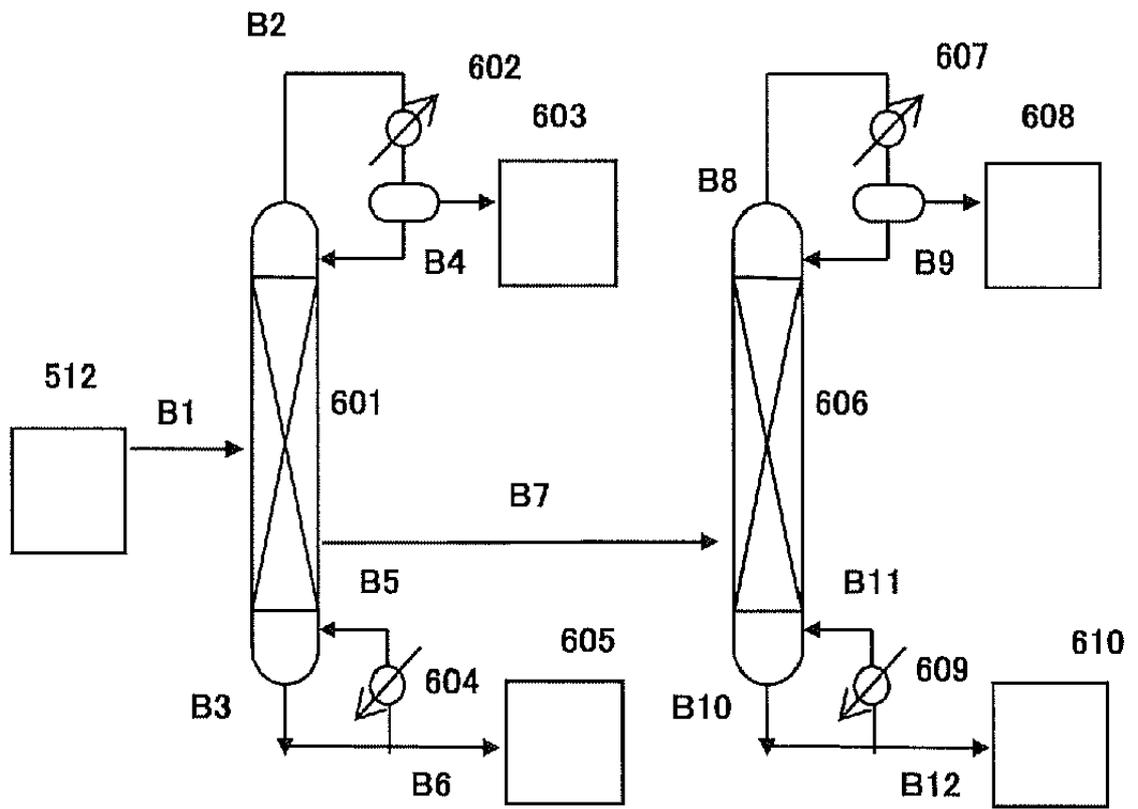


FIG. 7

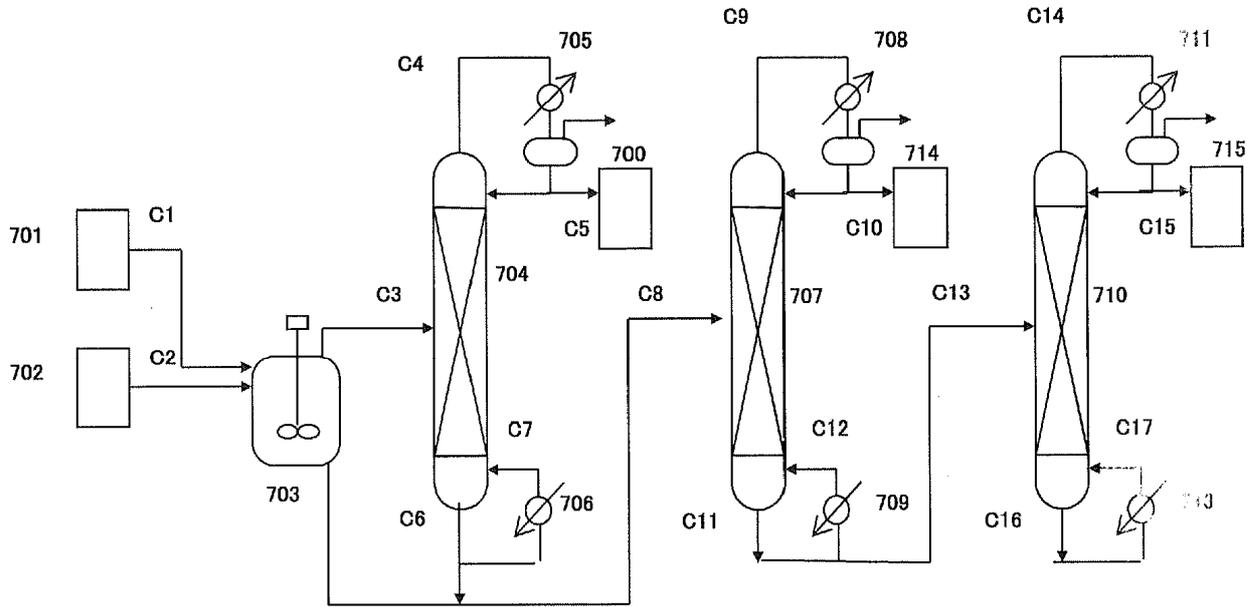


FIG. 8

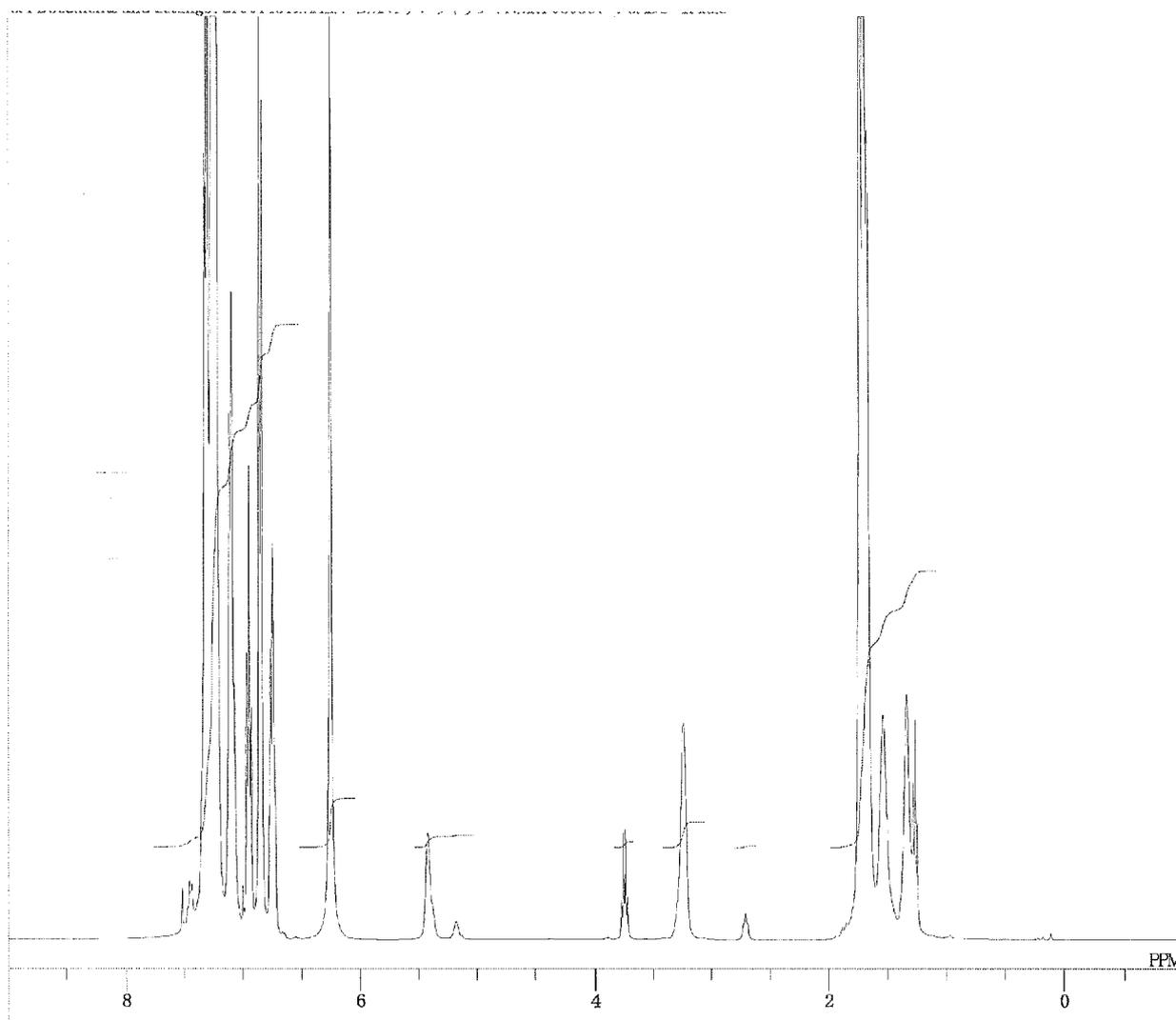


FIG. 9

