

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 602**

51 Int. Cl.:

C07C 263/20 (2006.01)

C07C 263/04 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

C07B 63/00 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

B01D 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2011 PCT/JP2011/072880**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12046734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2011 E 11830666 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2626345**

54 Título: **Método de separación y método para producir isocianato**

30 Prioridad:

22.08.2011 JP 2011180821

04.10.2010 JP 2010224877

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

29.05.2019

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)

1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku

Tokyo, JP

72 Inventor/es:

SHINOHATA, MASA AKI y

MIYAKE, NOBUHISA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 714 602 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

Método de separación y método para producir isocianato

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a la separación de una mezcla que contiene varios tipos de compuestos de reacción reversibles, especialmente, un método para separar un isocianato de una mezcla que contiene el isocianato y un compuesto hidroxilo y un método para producir un isocianato.

10

Antecedentes de la técnica

La destilación se usa de forma habitual en la separación de una composición gaseosa que contiene una pluralidad de componentes. La destilación es el procedimiento de concentrar un componente concreto en una mezcla mediante el uso de la diferencia de presión de vapor entre las sustancias componentes individuales. A medida que una mezcla para destilar se calienta, los componentes individuales se evaporan de forma gradual de la superficie de la solución y la ebullición comienza cuando la suma de las presiones de vapor de los componentes individuales coincide con la presión del sistema. La composición de los vapores que emanan durante este periodo casi depende tanto de la composición de los componentes en la superficie de la solución y las presiones de vapor (presiones parciales) de los componentes individuales a la temperatura, de acuerdo con la ley de Raoult. Como métodos industriales de destilación se conocen un método de tipo discontinuo y un método de destilación continua.

La descripción anterior es el caso en donde no se produce una reacción entre los componentes a separar, y el caso en donde se produce una reacción entre los componentes gaseosos, entre los componentes de fase líquida o entre componentes de fases líquida y gaseosa requiere comportamientos de evaporación complicados.

Por ejemplo, convencionalmente, en el caso en donde el equilibrio en una reacción en equilibrio es desventajoso para un producto secundario, generalmente se lleva a cabo una mejora de la eficacia de la reacción (conversión de equilibrio) separando al menos un tipo de productos del sistema de reacción para lograr el equilibrio ventajoso del producto secundario. Aunque se conocen diversos métodos como métodos de separación de productos del sistema de reacción, uno de los métodos realizados más habitualmente es la separación por destilación. Un método para desarrollar una reacción desplazando la reacción de equilibrio hacia el producto secundario con productos eliminados del sistema de reacción por destilación se denomina destilación reactiva y se describe una explicación sobre la destilación reactiva en, por ejemplo, la bibliografía no de patente 1 que muestra ejemplos específicos.

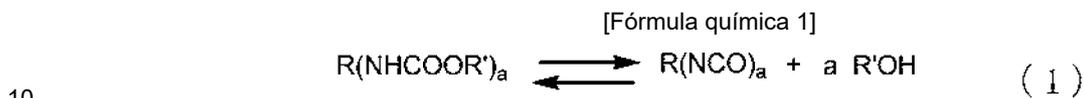
En general, la destilación reactiva se lleva a cabo usando una columna de destilación tal como una columna de destilación multietapa continua (aparato de destilación reactiva). Mientras que los componentes con un alto punto de ebullición contenidos en una solución de reacción se distribuyen principalmente en el lado de la etapa inferior de la columna de destilación, a lo largo del progreso de la reacción mientras se realiza la destilación reactiva dentro de la columna de destilación, los componentes con menor punto de ebullición se distribuyen principalmente en el lado de la etapa superior de la columna de destilación. Por lo tanto, en la columna de destilación, la temperatura interna (temperatura de la solución) disminuye con el movimiento desde el fondo de la columna hacia la parte superior de la columna. Cuanto menor es la temperatura, menor es la velocidad de reacción de la reacción de equilibrio. Por lo tanto, la velocidad de reacción disminuye con el movimiento del fondo de la columna hacia la parte superior de la columna cuando se está realizando la destilación reactiva dentro de la columna de destilación. Específicamente, la eficacia de la reacción de la reacción de equilibrio disminuye con el movimiento del fondo de la columna hacia la parte superior de la columna cuando se está realizando la destilación reactiva dentro de la columna de destilación.

Por lo tanto, se ha estudiado un aumento adicional de la temperatura dentro de la columna para mejorar la eficacia de la reacción, es decir, para acelerar más la velocidad de reacción, y se divulga un método para desarrollar de forma ventajosa una reacción suministrando un disolvente a una columna de destilación reactiva e incrementando la temperatura dentro de la columna de destilación en, por ejemplo, en la bibliografía de patente 1, como un método para llevar a cabo de forma eficaz una reacción de equilibrio representada por material de partida (P) + material de partida (Q) \rightleftharpoons producto (R) + producto (S), especialmente, una reacción de transesterificación.

Por otro lado, en la separación por destilación de productos en un sistema en el que existe una reacción de equilibrio representada por material de partida (P) \rightleftharpoons producto (R) + producto (S), la destilación es difícil en el caso en donde la velocidad de reacción es mayor en la dirección de derecha a izquierda (es decir, en la reacción inversa) que en la dirección de derecha a izquierda a una temperatura de separación por destilación. En tal reacción, el equilibrio puede inclinarse hacia el lado derecho (producto secundario) en una región de alta temperatura y el caso en donde la separación por destilación está influenciada por otras reacciones secundarias es frecuente en una región de alta temperatura, aunque también existe la posibilidad de separación por destilación. Por ejemplo, no es preferible aplicar el método tal como se describe anteriormente a, por ejemplo, la separación por destilación de una mezcla que contiene un compuesto que contiene hidrógeno activo y un compuesto que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo, especialmente, la separación por destilación de un producto que se puede descomponer térmicamente tal como un éster de ácido carbámico N-sustituido, un éster de ácido tiocarbámico N-

sustituido o un éster de ácido ditiocarbámico N-sustituido. Por ejemplo, el caso de descomposición térmica del éster de ácido carbámico N-sustituido está basado en la siguiente razón:

5 Se conoce desde hace mucho tiempo que un isocianato y un compuesto hidroxilo se obtienen por la descomposición térmica del éster de ácido carbámico N-sustituido (véase por ejemplo la bibliografía no de patente 2). La reacción básica de la descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido se ilustra mediante la fórmula siguiente:

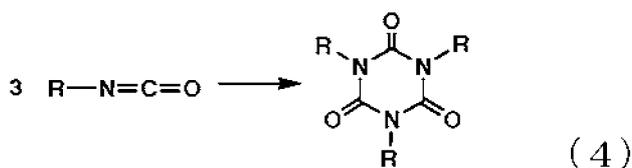
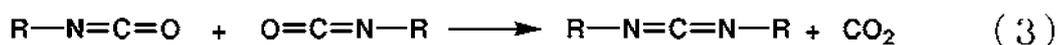
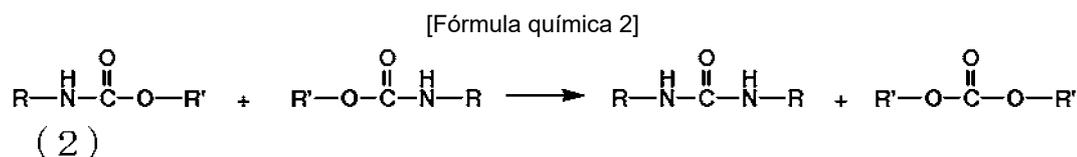


en donde

R representa un residuo orgánico a-valente; R' representa un residuo orgánico monovalente y a representa un número entero de 1 o más.

15 La reacción de descomposición térmica representada por la fórmula es reversible y a bajas temperaturas su equilibrio se inclina hacia el lado izquierdo, donde se forma un éster de ácido carbámico N-sustituido y, por contraste, a altas temperaturas se inclina hacia el lado derecho, donde se forma un isocianato y un compuesto hidroxilo.

20 Mientras tanto, el éster de ácido carbámico N-sustituido tiende a ir acompañado con diversas reacciones secundarias irreversibles tales como reacciones de desnaturalización térmica desfavorables y la reacción de condensación del isocianato que se forma por la descomposición térmica del éster de ácido carbámico N-sustituido. Los ejemplos de las reacciones secundarias incluyen una reacción que forma un enlace de urea representado por, por ejemplo, la fórmula (2), una reacción de formación de carbodiimidas representada por, por ejemplo, la fórmula (3) y una reacción de formación de isocianuratos representada por, por ejemplo, la fórmula (4):



en donde R representa un grupo alifático o un grupo aromático.

En particular, en el caso en donde el éster de ácido carbámico N-sustituido es un éster de ácido policarbámico N-sustituido, una pluralidad de grupos en una molécula puede provocar las reacciones secundarias tal como se describen anteriormente para formar una forma de alto peso molecular. Por lo tanto, es imposible resolver estos problemas solamente aumentando la temperatura dentro de la columna de destilación usando, por ejemplo, el método de la bibliografía de patente 1 descrito anteriormente.

En la producción de un isocianato mediante la descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido, se ha ideado un método para separar rápidamente los productos de reacción o disminuir la formación de subproductos mediante dilución con un disolvente inactivo para reducir la formación de los subproductos capaces de formar depósitos en un reactor.

Se divulga un método para usar un reactor en forma de una película fina o en forma de tubo para descomponer térmicamente un éster de ácido carbámico N-sustituido en presencia de un disolvente inactivo en, por ejemplo, la bibliografía de patente 2 y la bibliografía de patente 3. Se divulga un método para usar una columna de reacción para

descomponer térmicamente un éster de ácido carbámico N-sustituido en presencia de un disolvente inactivo en la bibliografía de patente 4.

Por otra parte, se describe un método para usar una columna de rectificación de reactivo para descomponer térmicamente un éster de ácido carbámico N-sustituido en presencia de un disolvente inactivo particular y, al mismo tiempo, separar un isocianato y un alcohol que se forma, en la bibliografía de patente 5 y la bibliografía de patente 6. El documento JP 06 157448 divulga después un proceso continuo para la preparación de isocianato de metilo. El proceso implica descomponer térmica del cloruro de ácido metilcarbámico en un disolvente inerte, volatilizar el isocianato de metilo producido y el cloruro de hidrógeno junto con un disolvente inerte, introducir el gas volatilizado dentro de un condensador, condensar el gas y después destilar de forma continua el condensado resultante para recuperar el isocianato de metilo.

El documento US 3 919 278 se refiere a la producción de isocianatos a partir de ésteres de alquilo inferior de ácidos carbámicos aromáticos mononucleares en los cuales el éster de dicho ácido carbámico se descompone térmicamente en un proceso continuo mientras que dicho éster se disuelve en un disolvente inerte en el cual la concentración total de dicho éster y los productos producidos a partir de ellos por dicha descomposición está en el intervalo de porcentaje molar de desde aproximadamente 1 hasta 20. La temperatura de descomposición está en el intervalo de desde 230 hasta 290 °C y la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente transportador inerte a una relación molar de agente transportador inerte a éster de al menos 3 a 1 para producir el isocianato y el alcohol correspondiente como productos generales.

El documento US 5 043 471 se refiere a un proceso para la preparación de poliisocianatos que comprende (a) descomponer térmicamente en un reactor de tubo una solución de un éster de ácido carbámico N-sustituido que corresponde a dicho poliisocianato en un disolvente usado como medio de descomposición, en donde el disolvente es (i) capaz de disolver el éster de ácido carbámico, (ii) estable a la temperatura de descomposición y químicamente inerte hacia los ésteres del ácido carbámico y el producto de poliisocianato, (iii) puede destilarse sin descomponerse en condiciones de descomposición de los ésteres de ácido carbámico y (iv) tiene al menos una brecha de miscibilidad con un agente de extracción usado de acuerdo con la etapa (c), las soluciones se llevan a cabo a lo largo de la pared interna del reactor. El proceso también comprende (b) separar los materiales gaseosos formados en el reactor de tubo por condensación fraccional en una fracción I, que comprende principalmente el subproducto del alcohol y una fracción II, que comprende principalmente poliisocianatos, isocianatouretanos, éster del ácido carbámico sin reaccionar y el disolvente usado en la etapa (a); (c) extraer el poliisocianato de la fracción II con un agente de extracción que es al menos en parte inmiscible con el medio de descomposición y es un disolvente para el poliisocianato y, opcionalmente, destilar la solución resultante del poliisocianato en el agente de extracción; y (d) reciclar la porción de la fracción II restante después de extraer el poliisocianato.

Lista de citas

Bibliografía de patente

Bibliografía de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-301

Bibliografía de patente 2: Publicación de patente EP n.º 92.738

Bibliografía de patente 3: Publicación de patente EP n.º 396.977

Bibliografía de patente 4: Publicación de patente EP n.º 542.106

Bibliografía de patente 5: Publicación de patente de Estados Unidos n.º 5.731.458

Bibliografía de patente 6: Publicación de patente de Estados Unidos n.º 5.883.291

Bibliografía no de patente

Bibliografía no de patente 1: "Journal of Chemical Engineering of Japan" vol. 57, n.º 1, págs. 77-79 (1993)

Bibliografía no de patente 2: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, vol. 3, 1870, pág. 653

Sumario de la invención

Problema técnico

En un método descrito en las bibliografías de patente 5 y 6, un líquido del fondo de una columna rectificadora reactiva es solamente un medio para transferencia de calor y, por lo tanto, se considera que la descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido procede ventajosamente, mientras que un isocianato recogido de la columna rectificadora reactiva contiene un alcohol y un compuesto que tiene un grupo éster de ácido carbámico N-sustituido que se supone se forma cuando el isocianato reacciona con el alcohol. Dado que el isocianato reacciona con el alcohol para formar un éster de ácido carbámico N-sustituido, no es un método satisfactorio desde el punto de vista de la eficacia de la separación.

Como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, se ha estudiado un método para descomponer térmicamente un éster de ácido carbámico N-sustituido en un disolvente inactivo para suprimir una reacción de desnaturalización térmica provocada por la reacción entre los ésteres de ácido carbámico N-sustituidos en una reacción de equilibrio de

disociación térmica y también en la separación por destilación de los productos (por ejemplo, producto (R) y producto (S)) en el equilibrio de disociación térmica. Sin embargo, el punto en el cual un éster de ácido carbámico N-sustituido se forma de nuevo y reduce los rendimientos del isocianato en el curso del proceso de separación de un isocianato y un compuesto hidroxilo que se forma por descomposición térmica, es aún un problema.

Un objeto de la presente invención es proporcionar la separación de una mezcla que contiene múltiples tipos de compuestos de reacción reversibles, especialmente, un método para la separación eficaz de un isocianato a partir de una mezcla que contiene el isocianato y un compuesto hidroxilo, en particular, un método para la separación eficaz de un isocianato y un compuesto hidroxilo que se forma por la descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido.

Solución del problema

Por consiguiente, los presentes inventores han llevado a cabo estudios diligentes sobre el objeto y en consecuencia han completado la presente invención al encontrar que el objeto se logra mediante un método de separación, con una columna de destilación multietapa, una mezcla que contiene un compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A), el método comprende la separación por destilación del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) con la columna de destilación multietapa en presencia de un compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición (C), que tiene un punto de ebullición normal entre un punto de ebullición normal del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un punto de ebullición normal del compuesto (B) y es químicamente inactivo para ambos del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B).

Específicamente, la presente invención es como se indica a continuación: como primer aspecto,

[1] un método para separar, con una columna de destilación multietapa, una mezcla que contiene un compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A), comprendiendo el método la separación del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) con la columna de destilación multietapa en presencia de un compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición (C) que tiene un punto normal de ebullición entre un punto de ebullición normal del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un punto de ebullición normal del compuesto (B) y es químicamente inactivo para el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B); en donde el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto hidroxilo, un tiol, un tiol aromático y un haluro de hidrógeno; el compuesto (B) es un isocianato y/o un isotiocianato; y; el compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición (C) es al menos una clase de compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en:

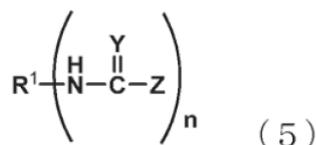
- (1) compuestos hidrocarburo que tienen estructura lineal, ramificada o cíclica;
- (2) compuestos en los cuales los compuestos hidrocarburo de la misma clase o de distinta clase que tienen una estructura lineal, ramificada o cíclica están unidos mediante un enlace éter o un enlace tioéter;
- (3) compuestos hidrocarburo aromáticos que pueden tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo;
- (4) compuestos en los que los compuestos hidrocarburo aromáticos de la misma clase o de distinta clase están unidos mediante un enlace éter o un enlace tioéter;
- (5) compuestos en los cuales un compuesto hidrocarburo que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica está unido a un compuesto hidrocarburo aromático mediante un enlace éter o un enlace tioéter y
- (6) haluros en los cuales al menos un átomo de hidrógeno que constituye un compuesto hidrocarburo que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica, o al menos un átomo de hidrógeno que constituye un compuesto hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo está sustituido por un átomo de halógeno.

[2] el método de acuerdo con [1], que comprende suministrar la mezcla a una capa inactiva que comprende el compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición (C), formado dentro de la columna de destilación multietapa;

[3] el método de acuerdo con [1] o [2], que comprende suministrar la mezcla en un estado gaseoso a la columna de destilación multietapa;

[4] el método de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [3], en donde la mezcla es una mezcla obtenida mediante la reacción de descomposición térmica de un compuesto representado por la fórmula (5):

[Fórmula química 3]



en donde

- 5 R^1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;
- Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre;
- 10 Z representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un residuo en el que un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -OH del compuesto hidroxilo, un residuo en el que un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -SH del tiol o del tiol aromático y un átomo de halógeno;
- y
- n representa un número entero de 1 a 10;
- 15 [5] el método de acuerdo con [4], en donde el compuesto representado por la fórmula (5) es un éster de ácido tiocarbámico N-sustituido en donde Y es un átomo de azufre y Z es un residuo en el cual un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -OH del compuesto hidroxilo;
- [6] el método de acuerdo con [4], en donde el compuesto representado por la fórmula (5) es un éster de ácido carbámico N-sustituido en donde Y es un átomo de oxígeno y Z es un residuo en el cual un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -OH del compuesto hidroxilo;
- 20 [7] el método de acuerdo con [6], en donde el éster de ácido carbámico N-sustituido es un éster de ácido carbámico N-sustituido obtenido haciendo reaccionar un éster de ácido carbónico y una amina primaria orgánica;
- [8] el método de acuerdo con [7], en donde el éster de ácido carbámico N-sustituido es un éster de ácido carbámico N-sustituido obtenido haciendo reaccionar urea, una amina primaria orgánica y un compuesto hidroxilo; y
- 25 [9] el método de acuerdo con [8], en donde el éster de ácido carbámico N-sustituido es un carbamato de arilo N-sustituido; y como segundo aspecto
- [12] un método para producir un isocianato, que comprende: una etapa para obtener una mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo mediante la reacción de descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido; y una etapa de separación del isocianato de la mezcla por el método de acuerdo con [1].

30 Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede separar de forma eficaz y recoger un compuesto que reacciona de manera reversible con un compuesto que contiene hidrógeno activo a partir de una mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo y el compuesto que reacciona de manera reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo y se puede separar y recoger de forma eficaz, especialmente, un isocianato a partir de la mezcla que contiene el isocianato y un compuesto hidroxilo.

Breve descripción de los dibujos

- 40 La FIG. 1 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato que produce éster de ácido carbámico N-sustituido;
- La FIG. 2 es un diagrama conceptual que muestra un ejemplo de un aparato que descompone térmicamente un éster de ácido carbámico N-sustituido y un aparato que separa el isocianato;
- 45 La FIG. 3 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato que produce éster de ácido carbámico N-sustituido;
- La FIG. 4 es un diagrama conceptual que muestra un ejemplo de un aparato que descompone térmicamente un éster de ácido carbámico N-sustituido y un aparato que separa el isocianato;
- 50 la FIG. 5 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato de producción para compuestos que tienen un grupo ureido;
- La FIG. 6 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato que produce éster de ácido carbámico N-sustituido;
- La FIG. 7 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato que produce éster de ácido carbámico N-sustituido;
- 55 La FIG. 8 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato de destilación de alcohol;
- La FIG. 9 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato de destilación de éster de ácido carbónico;
- La FIG. 10 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato de descomposición térmica de éster de ácido carbámico N-sustituido y un aparato de separación de isocianato;

La FIG. 11 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato de descomposición térmica de éster de ácido carbámico N-sustituido y un aparato de separación de isocianato;

La FIG. 12 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato que produce cloruro de ácido carbámico N-sustituido; y

La FIG. 13 es un diagrama ilustrativo que muestra un ejemplo de un aparato que produce éster de ácido carbónico.

Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo en el presente documento, el modo de llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo en el presente documento, denominada la "presente realización") se describirá con detalle.

Un método de separación de la presente realización es un método para separar, con una columna de destilación multietapa, una mezcla que contiene un compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo, el método comprende la separación por destilación del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) con la columna de destilación multietapa en presencia de un compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición (C), que tiene un punto de ebullición normal entre un punto de ebullición normal del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un punto de ebullición normal del compuesto (B) y es químicamente inactivo para ambos del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B). Este compuesto inactivo se denomina un "compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición" en algunos casos.

En general, una reacción reversible se refiere a, de las reacciones químicas, una reacción en la que una reacción del sistema original (material de partida) al producto secundario (productos) (reacción directa) y por el contrario, una reacción que retorna del producto secundario al sistema original (reacción inversa), ambas ocurren y en la presente realización, el "compuesto (B) que reacciona de manera reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo" es un compuesto capaz de reaccionar con el compuesto activo que contiene hidrógeno activo (A) para formar un conjugado de (A) y (B) y es un compuesto para el cual un sistema representado por la fórmula (6) contiene:

[Fórmula química 4]

Compuesto que contiene hidrógeno activo (A) + compuesto (B) que reacciona de manera reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo → conjugado de (A) y (B) (6)

En general, si solamente dichas reacciones directas e inversas ocurren en un sistema determinado, el sistema eventualmente se estabiliza en un estado de equilibrio que contiene cantidades dadas de sustratos y productos. Dicho sistema de reacción capaz de formar el estado de equilibrio se denomina reacción de equilibrio. Específicamente, el "compuesto (B) que reacciona de manera reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo" también puede denominarse "compuesto (B) capaz de formar una reacción de equilibrio con el compuesto que contiene hidrógeno activo". En la presente realización, la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo es preferentemente una mezcla en la que (A), (B) y el conjugado de (A) y (B) están en un estado de equilibrio representado por la fórmula (7) en la mezcla:

[Fórmula química 5]

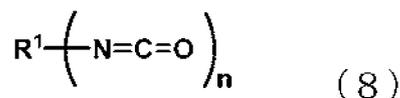


Más preferentemente, (B) es un compuesto capaz de formar un equilibrio de disociación térmica con (A), y aún más preferentemente, (A), (B) y el conjugado de (A) y (B) están en un estado de equilibrio de disociación térmica en la mezcla. La disociación térmica es una reacción mediante la cual las moléculas se descomponen por un aumento de la temperatura y regresan a las moléculas originales por reacción inversa cuando la temperatura disminuye y, tomando el caso de la fórmula (7) como ejemplo, es una reacción mediante la cual el conjugado de (A) y (B) se descompone por un aumento de la temperatura para formar (A) y (B), y (A) y (B) reaccionan para formar el conjugado de (A) y (B) cuando disminuye la temperatura. En estas reacciones descritas más arriba, una de las preferidas es un sistema en el que el catalizador no está presente, aunque el catalizador puede estar presente o puede no estar presente en el sistema.

En la presente invención el compuesto (B) es un isocianato y/o un isotiocianato.

El isocianato de acuerdo con la presente invención es un compuesto que corresponde con la última mitad de "its hydrocarbyl derivatives: RN=C=O" de "The isocyanic acid tautomer, HN=C=O, of cyanic acid, HOC=N and its hydrocarbyl derivatives: RN=C=O." en el párrafo "isocyanates" especificado por la regla C-8 descrita en la nomenclatura (IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry) especificada por la IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) y preferentemente es un compuesto representado por la fórmula (8):

[Fórmula química 6]



en donde

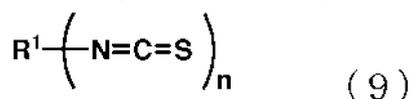
- 5 R1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno; y
n representa un número entero de 1 a 10.

10 De los isocianatos representados por la fórmula (8), se prefiere un isocianato en el que n es de 1 a 3. Los ejemplos del R¹ preferido incluyen: grupos hidrocarburo lineales tales como metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno y octametileno; grupos derivados de hidrocarburos alicíclicos sin sustituir tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y bis(ciclohexil)alcano; grupos derivados de ciclohexano sustituido con alquilo tales como metilciclohexano, etilciclohexano (cada isómero), etilciclohexano (cada isómero), propilciclohexano (cada isómero), butilciclohexano (cada isómero), pentilciclohexano (cada isómero) y hexilciclohexano (cada isómero); grupos derivados de ciclohexano sustituido con dialquilo tales como dimetilciclohexano (cada isómero), dietilciclohexano (cada isómero) y dibutilciclohexano (cada isómero); grupos derivados de ciclohexano sustituido con trialquilo tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (cada isómero) y 1,5,5-tributilciclohexano (cada isómero); bencenos sustituidos con monoalquilo tales como tolueno, etilbenceno y propilbenceno; bencenos sustituidos con dialquilo tales como xileno, dietilbenceno y dipropilbenceno; y grupos derivados de hidrocarburo aromático tales como difenilalcano y benceno. Entre ellos, se prefieren los grupos derivados de hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xilenilo, metilciclohexano, isoforona y diciticlohexilmetano.

25 Los ejemplos específicos de los isocianatos preferidos incluyen isocianato de fenilo, isocianato de naftaleno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de difenilmetano (cada isómero), diisocianato de tolileno (cada isómero), diisocianato de metileno bis(ciclohexano) y diisocianato de naftaleno (cada isómero).

30 El isotiocianato de acuerdo con la presente realización corresponde a "Sulfur analogues of isocyanates: RN=C=S." en el párrafo "isothiocyanates" especificado por la regla C-8 descrita en la nomenclatura (IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry) especificada por la IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) y es preferentemente un compuesto representado por la fórmula (9):

[Fórmula química 7]



- 35 en donde
- 40 R1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno; y
n representa un número entero de 1 a 10.

45 De los isotiocianatos representados por la fórmula (9), uno de los preferidos es un isotiocianato en donde n es de 1 a 3 y los ejemplos de R¹ preferidos incluyen: grupos hidrocarburo lineales tales como metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno y octametileno; grupos derivados de hidrocarburos alicíclicos sin sustituir tales como ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano; grupos derivados de ciclohexano sustituido con alquilo tales como metilciclohexano, etilciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, propilciclohexano (cada isómero), butilciclohexano (cada isómero), pentilciclohexano (cada isómero) y hexilciclohexano (cada isómero); grupos derivados de ciclohexano sustituido con dialquilo tales como dimetilciclohexano (cada isómero), dietilciclohexano (cada isómero) y dibutilciclohexano (cada isómero); grupos derivados de ciclohexano sustituido con trialquilo tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (cada isómero) y 1,5,5-tributilciclohexano (cada isómero); bencenos sustituidos con monoalquilo tales como tolueno, etilbenceno y propilbenceno; bencenos sustituidos con dialquilo tales como xileno, dietilbenceno y dipropilbenceno; y grupos derivados de hidrocarburo aromático tales como difenilalcano y benceno. Entre ellos, se prefieren los grupos derivados de hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xilenilo, metilciclohexano, isoforona y diciticlohexilmetano.

Los ejemplos de los isotiocianatos preferidos incluyen isotiocianato de fenilo, isotiocianato de naftaleno, diisotiocianato de hexametileno, diisotiocianato de isoforona, diisotiocianato de difenilmetano (cada isómero), diisotiocianato de

tolileno (cada isómero), diisotiocianato de metilbis(ciclohexano), diisotiocianato de naftaleno (cada isómero) y diisotiocianato de lisina.

5 Por otro lado, (A) es un compuesto que contiene hidrógeno activo. El "hidrógeno activo" en el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) se refiere a un átomo de hidrógeno unido a un átomo de halógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de nitrógeno o un átomo de silicio y un átomo de hidrógeno en un grupo metino terminal. Esto es, por ejemplo, un hidrógeno contenido en un grupo atómico o una molécula tal como un grupo -OH, un grupo -C(=O)OH, un grupo -C(=O)H, un grupo -SH, un grupo -SO₃H, un grupo -SO₂H, un grupo -SOH, un grupo -NH₂, un grupo -NH-, un grupo -SiH, un grupo -C≡CH o HX (X representa un átomo de halógeno). El compuesto que contiene hidrógeno activo (A) es un compuesto que contiene estos hidrógenos activos descritos anteriormente y es preferentemente un compuesto que contiene un grupo -OH, un grupo -SH o un grupo -NH₂ y un haluro de hidrógeno (anteriormente descrito HX (X es un átomo de halógeno)).

15 En la presente invención, el compuesto activo que contiene hidrógeno (A) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto hidroxilo, un tiol, un tiol aromático y un haluro de hidrógeno.

Un compuesto hidroxilo preferido es un alcohol o un compuesto hidroxilo aromático y el caso del alcohol es un compuesto representado por la fórmula (10):

20

[Fórmula química 8]



25 en donde R⁵ representa un grupo alifático que tiene de 1 a 50 átomos de carbono que está sustituido por c grupo o grupos hidroxilo o un grupo alifático que tiene de 7 a 50 átomos de carbono que es un grupo al cual está unido el grupo aromático; el grupo OH del alcohol representado por la fórmula (10) es un grupo -OH sin unir a un grupo aromático; y c representa un número entero de 1 a 3, siempre que R⁵ sea un grupo que no tiene hidrógeno activo distinto del grupo hidroxilo.

30 Los ejemplos de R⁵ pueden incluir un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo octadecilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo metilciclopentilo, un grupo etilciclopentilo, un grupo metilciclohexilo, un grupo etilciclohexilo, un grupo propilciclohexilo, un grupo butilciclohexilo, un grupo pentilciclohexilo, un grupo hexilciclohexilo, un grupo dimetilciclohexilo, un grupo dietilciclohexilo y un grupo dibutilciclohexilo.

35 Los ejemplos específicos de alcoholes que tienen dicho R⁵ pueden incluir metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, octadecanol, ciclopentanol, ciclohexanol, cicloheptanol, ciclooctanol, metilciclopentanol, etilciclopentanol, metilciclohexanol, etilciclohexanol, propilciclohexanol, butilciclohexanol, pentilciclohexanol, hexilciclohexanol, dimetilciclohexanol, dietilciclohexanol y dibutilciclohexanol.

40 Por otra parte, los ejemplos de R⁵ también pueden incluir un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo, un grupo fenilpropilo, un grupo fenilbutilo, un grupo fenilpentilo, un grupo fenilhexilo, un grupo fenilheptilo, un grupo feniloctilo y un grupo fenilnonilo.

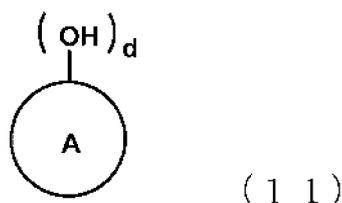
45 Los ejemplos específicos de alcoholes que tienen dicho R⁵ pueden incluir fenilmetanol, feniletanol, fenilpropanol, fenilbutanol, fenilacetato, fenilhexanol, fenilheptanol, feniloctanol y fenilnonanol.

50 De los alcoholes descritos anteriormente, se prefiere un alcohol que tiene uno o dos grupo o grupos hidroxilo alcohólicos (grupo o grupos hidroxilo añadidos al átomo de carbono, distintos del anillo aromático, que constituyen el compuesto hidroxilo descrito anteriormente) en consideración a su uso industrial debido a que generalmente es menos viscoso y uno de los más preferidos es un monoalcohol en el cual el grupo hidroxilo alcohólico es 1.

55 Entre estos, se prefiere un alcohol alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, desde el punto de vista de la fácil obtención y la solubilidad de los materiales de partida o los productos.

En el caso en donde el compuesto hidroxilo es un compuesto hidroxilo aromático, el compuesto hidroxilo es un compuesto representado por la fórmula (11):

[Fórmula química 9]



5 en donde el anillo A representa un grupo orgánico que contiene de 6 a 50 átomos de carbono que contienen un grupo aromático sustituido por d grupos hidroxilo en cualquier posición que mantiene la aromaticidad y puede ser un único anillo, una pluralidad de anillos a un anillo heterocíclico o puede estar sustituido por otros sustituyentes; y d representa un número entero de 1 a 6.

10 Uno de los preferidos es una estructura en la cual el anillo A contiene al menos una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno y otro más preferido es una estructura en la cual el anillo A contiene al menos un anillo de benceno. Por otra parte, preferentemente, el anillo A es un grupo que no tiene un hidrógeno activo distinto del grupo hidroxilo.

15 El grupo hidroxilo unido al grupo aromático del anillo A es un grupo hidroxilo unido a un átomo de carbono en el grupo aromático del anillo A y el número del grupo hidroxilo es un número entero de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3, más preferentemente de 1 a 2, incluso más preferentemente 1 (es decir, d = 1). Es más preferido un compuesto monohidroxilo aromático en el cual el grupo hidroxilo aromático es 1.

20 Los ejemplos del mismo incluyen de manera específica fenol, metilfenol (cada isómero), etilfenol (cada isómero), propilfenol (cada isómero), butilfenol (cada isómero), pentilfenol (cada isómero), hexilfenol (cada isómero), octilfenol (cada isómero), nonilfenol (cada isómero), cumilfenol (cada isómero), dimetilfenol (cada isómero), metiletilfenol (cada isómero), metilpropilfenol (cada isómero), metilbutilfenol (cada isómero), metilpentilfenol (cada isómero), dietilfenol (cada isómero), etilpropilfenol (cada isómero), etilbutilfenol (cada isómero), dipropilfenol (cada isómero), dicumilfenol (cada isómero), trimetilfenol (cada isómero), trietilfenol (cada isómero) y naftol (cada isómero).

25 Se prefiere un compuesto que tiene un grupo hidroxilo directamente unido al anillo hidrocarburo aromático que constituye el compuesto hidroxilo aromático descrito anteriormente como el compuesto hidroxilo aromático. Aunque incluso un compuesto hidroxilo aromático que tiene dos o más grupos hidroxilo directamente unidos al anillo hidrocarburo aromático que constituyen el compuesto hidroxilo aromático descrito anteriormente puede usarse como el compuesto hidroxilo aromático, se prefiere que el grupo hidroxilo directamente unido al anillo hidrocarburo aromático sea 1, porque
30 uno en el que el grupo hidroxilo es 1 generalmente es poco viscoso.

Un tiol preferible es un compuesto representado por la fórmula (12):

[Fórmula química 10]



35 en donde R⁵ representa un grupo alifático que tiene de 1 a 50 átomos de carbono que está sustituido por el grupo o grupos sulfidrilos o un grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 7 a 50 átomos de carbono al cual está unido un grupo aromático; el grupo -SH del tiol representado por la fórmula (12) es un grupo -SH no unido al grupo aromático; y e representa un número entero de 1 a 3, siempre que R⁵ sea un grupo que no tiene un hidrógeno activo distinto del grupo sulfidrilos.

45 Los ejemplos de R⁵ pueden incluir un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo octadecilo, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, metilciclohexano, etilciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, propilciclohexano, butilciclohexano, pentilciclohexano, hexilciclohexano, dimetilciclohexano, dietilciclohexano y dibutilciclohexano.

50 Los ejemplos específicos de tioles que tienen dicho R⁵ pueden incluir metanotiol, etanotiol, propanotiol, butanotiol, pentanotiol, hexanotiol, heptanotiol, octanotiol, nonanotiol, decanotiol, dodecanotiol, octadecanotiol, ciclopentanotiol, ciclohexanotiol, cicloheptanotiol, ciclooctanotiol, metilciclohexanotiol, etilciclohexanotiol, metilciclohexanotiol, etilciclohexanotiol, propilciclohexanotiol, butilciclohexanotiol, pentilciclohexanotiol, hexilciclohexanotiol, dimetilciclohexanotiol, dietilciclohexanotiol y dibutilciclohexanotiol.

Por otra parte, los ejemplos de R⁵ también pueden incluir un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo, un grupo fenilpropilo, un grupo fenilbutilo, un grupo fenilpentilo, un grupo fenilhexilo, un grupo fenilheptilo, un grupo feniloctilo y un grupo fenilnonilo.

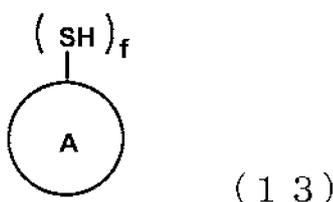
- 5 Los ejemplos específicos de tioles que tienen dicho R⁵ pueden incluir fenilmetanotiol, feniletanotiol, fenilpropanotiol, fenilbutanotiol, fenilpentanotiol, fenilhexanotiol, fenilheptanotiol, feniloctanotiol y fenilnonanotiol.

De los tioles descritos anteriormente, un tiol que tiene uno o dos grupo o grupos sulfidrilo tiólicos (grupo o grupos sulfidrilo directamente añadido al átomo de carbono, distintos del anillo aromático, constituyen el tiol) es preferible en consideración al uso industrial debido a que generalmente es menos viscoso y uno que se prefiere más es un monotiol en el que el sulfidrilo tiólico es 1.

Entre estos, se prefiere un alquiltiol que tiene de 1 a 20 átomos de carbono desde el punto de vista de la facilidad de obtención y la solubilidad de los materiales de partida o los productos.

15 Un tiol aromático preferible es un compuesto representado por la fórmula (13):

[Fórmula química 11]



20 en donde el anillo A representa un grupo orgánico que contiene de 6 a 50 átomos de carbono que contiene un grupo aromático sustituido por f grupo o grupos sulfidrilo en cualquier posición que mantenga la aromaticidad y puede ser un único anillo, una pluralidad de anillos a un anillo heterocíclico o puede estar sustituido por otros sustituyentes; y f representa un número entero de 1 a 6.

25 Uno de los preferidos es una estructura en la cual el anillo A contiene al menos una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno y otro más preferido es una estructura en la cual el anillo A contiene al menos un anillo de benceno. Por otra parte, preferentemente, el anillo A es un grupo que no tiene un hidrógeno activo distinto del grupo sulfidrilo.

30 El grupo sulfidrilo unido al grupo aromático del anillo A es un grupo sulfidrilo unido a un átomo de carbono en el grupo aromático del anillo A y el número del grupo sulfidrilo es un número entero de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3, más preferentemente de 1 a 2, incluso más preferentemente 1 (es decir, f = 1). Uno que es más preferido es un compuesto monotiol aromático en el que el grupo sulfidrilo aromático es 1.

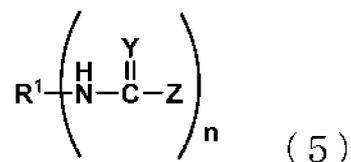
35 Los ejemplos del mismo incluyen de manera específica bencenotiol, metilbencenotiol (cada isómero), etilbencenotiol (cada isómero), propilbencenotiol (cada isómero), butilbencenotiol (cada isómero), pentilbencenotiol (cada isómero), hexilbencenotiol (cada isómero), octilbencenotiol (cada isómero), nonilbencenotiol (cada isómero), cumilbencenotiol (cada isómero), dimetilbencenotiol (cada isómero), metiletilbencenotiol (cada isómero), metilpropilbencenotiol (cada isómero), metilbutilbencenotiol (cada isómero), metilpentilbencenotiol (cada isómero), dietilbencenotiol (cada isómero), etilpropilbencenotiol (cada isómero), etilbutilbencenotiol (cada isómero), dipropilbencenotiol (cada isómero), dicumilbencenotiol (cada isómero), trimetilbencenotiol (cada isómero), trietilbencenotiol (cada isómero) y naftalenotiol (cada isómero).

45 Un compuesto que tiene un grupo sulfidrilo directamente unido al anillo hidrocarburo aromático que constituye el tiol aromático es preferible como el tiol aromático. Aunque incluso un tiol aromático que tiene dos o más grupos sulfidrilo directamente unidos al anillo hidrocarburo aromático que constituye el tiol aromático puede usarse como el tiol aromático, un tiol aromático que tiene uno o más de los grupos sulfidrilo es preferible debido a que generalmente es menos viscoso y uno que es más preferido es un monotiol aromático.

50 Los ejemplos de haluros de hidrógeno incluyen fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y yoduro de hidrógeno.

55 En la presente realización, la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo es preferentemente una mezcla obtenida mediante la reacción de descomposición térmica de un compuesto representado por la fórmula(5):

[Fórmula química 12]



en donde

5 R^1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;

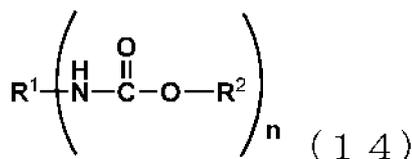
Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre;

10 Z representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un residuo en el que un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -OH del compuesto hidroxí, un residuo en el que un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -SH del tiol o del tiol aromático y un átomo de halógeno; y

n representa un número entero de 1 a 10.

15 Como uno específico está un éster de ácido carbámico N-sustituido representado por la fórmula (14), un éster de ácido tiocarbámico N-sustituido-O-sustituido representado por la fórmula (15), un éster de ácido tiocarbámico N-sustituido-S-sustituido representado por la fórmula (16), un éster de ácido ditiocarbámico N-sustituido representado por la fórmula (17) y un halogenuro de ácido carbámico N-sustituido representado por la fórmula (18):

[Fórmula química 13]



20

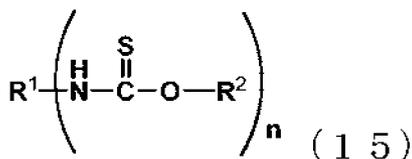
en donde

25 R^1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;

R^2 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 50 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 50 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno; y

30 n representa un número entero de 1 a 10.

[Fórmula química 14]



35 en donde

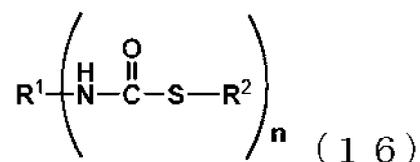
40 R^1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;

R^2 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 50 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 50 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;

y n representa un número entero de 1 a 10.

45

[Fórmula química 15]



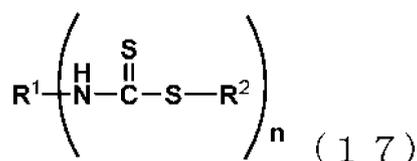
en donde

5 R¹ representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;

10 R² representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 50 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 50 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno; y

n representa un número entero de 1 a 10.

[Fórmula química 16]



15

en donde

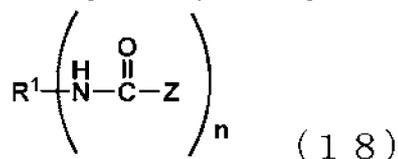
20 R¹ representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;

R² representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 50 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 50 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno; y

n representa un número entero de 1 a 10.

25

[Fórmula química 17]



en donde

30

R¹ representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno;

35 Z representa un átomo seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo; y

n representa un número entero de 1 a 10.

40 En las fórmulas (14) a (18), los ejemplos del R¹ incluyen: grupos hidrocarburo lineales tales como metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno y octametileno; grupos derivados de hidrocarburos alicíclicos sin sustituir tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y bis(ciclohexil)alcano; grupos derivados de ciclohexano sustituido con alquilo tales como metilciclohexano, etilciclohexano, metilciclohexano (cada isómero), etilciclohexano (cada isómero), propilciclohexano (cada isómero), butilciclohexano (cada isómero), pentilciclohexano (cada isómero) y hexilciclohexano (cada isómero); grupos derivados de ciclohexano sustituido con dialquilo tales como dimetilciclohexano (cada isómero), dietilciclohexano (cada isómero) y dibutilciclohexano (cada isómero); grupos derivados de ciclohexano sustituido con trialquilo tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (cada isómero) y 1,5,5-tributilciclohexano (cada isómero); grupos derivados de benceno sustituido con monoalquilo tales como tolueno, etilbenceno y propilbenceno; grupos derivados de benceno sustituido con dialquilo tales como xileno, dietilbenceno y dipropilbenceno; y grupos derivados de hidrocarburo aromático tales como

difenilalcano y benceno. Entre ellos, se prefieren los grupos derivados de hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xilenilo, metilciclohexano, isoforona y diciticlohexilmetano.

Por otra parte, en las fórmulas (14) a (17), los ejemplos de R² preferibles incluyen: grupos alquilo, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (cada isómero), un grupo butilo (cada isómero), un grupo pentilo (cada isómero), un grupo hexilo (cada isómero), un grupo heptilo (cada isómero), un grupo octilo (cada isómero), un grupo nonilo (cada isómero), un grupo decilo (cada isómero), un grupo undecilo (cada isómero) y un grupo dodecilo (cada isómero); grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo y un grupo ciclododecilo; y grupos aromáticos tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (cada isómero), un grupo etilfenilo (cada isómero), un grupo propilfenilo (cada isómero), un grupo butilfenilo (cada isómero), un grupo pentilfenilo (cada isómero), un grupo hexilfenilo (cada isómero), un grupo heptilfenilo (cada isómero), un grupo octilfenilo (cada isómero), un grupo nonilfenilo (cada isómero), un grupo decilfenilo (cada isómero), un grupo dodecilfenilo (cada isómero), un grupo fenilfenilo (cada isómero), un grupo fenoxifenilo (cada isómero), un grupo cumilfenilo (cada isómero), un grupo dimetilfenilo (cada isómero), un grupo dietilfenilo (cada isómero), un grupo dipropilfenilo (cada isómero), un grupo dibutilfenilo (cada isómero), un grupo dipentilfenilo (cada isómero), un grupo dihexilfenilo (cada isómero), un grupo diheptilfenilo (cada isómero), un grupo difenilfenilo (cada isómero), un grupo difenoxifenilo (cada isómero), un grupo dicumilfenilo (cada isómero), un grupo naftilo (cada isómero) y un grupo metilnaftilo (cada isómero).

Entre estos, es preferible un grupo aromático en el cual el número de átomos de carbono que constituyen R² sea de 6 a 12 porque el éster de ácido carbámico N-sustituido, el éster del ácido tiocarbámico N-sustituido-O-sustituido, el éster de ácido tiocarbámico N-sustituido-S-sustituido o el ácido ditiocarbámico N-sustituido a menudo tiene una temperatura de descomposición térmica baja (es decir, se descompone térmicamente con facilidad) en comparación con el caso en donde R² es un grupo alifático.

Los ejemplos del éster de ácido carbámico N-sustituido pueden incluir difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico, di(metilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (cada isómero), di(etilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (cada isómero), di(propilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (cada isómero), di(butilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (cada isómero), di(pentilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (cada isómero), difenil-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato, di(metilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilcarbamato, di(etilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato, di(propilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato (cada isómero), di(butilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato (cada isómero), di(pentilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilcarbamato (cada isómero), di(hexilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato (cada isómero), di(heptilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato (cada isómero), di(octilfenil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato (cada isómero), fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, (metilfenoxi) éster del ácido 3-(metilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), (etilfenil) éster del ácido 3-(etilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), (propilfenil) éster del ácido 3-(propilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), (butilfenil) éster del ácido 3-(butilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), (pentilfenil) éster del ácido 3-(pentilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), (hexilfenil) éster del ácido 3-(hexilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), (heptilfenil) éster del ácido 3-(heptilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), (octilfenil) éster del ácido 3-(octilfenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (cada isómero), difenil éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(metilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(etilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(propilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(butilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(pentilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(hexilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(heptilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), di(octilfenil) éster del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), difenil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, di(metilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, di(etilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, di(propilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, di(butilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, di(pentilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, di(hexilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, di(heptilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico y di(octilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico (cada isómero).

Los ésteres de ácidos carbámicos N-sustituídos descritos anteriormente pueden usarse solos (un tipo) o pueden usarse en combinación de dos o más tipos.

Los ejemplos de éster del ácido tiocarbámico N-sustituido-O-sustituido pueden incluir di(O-fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-tiocarbámico, di(O-metilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-tiocarbámico (cada isómero), di(O-etilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-tiocarbámico (cada isómero), di(O-propilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-tiocarbámico (cada isómero), di(O-butilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-tiocarbámico (cada isómero), di(O-pentilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-tiocarbámico (cada isómero), di(O-fenil)-4,4'-metilendiciclohexiltiocarbamato, di(O-metilfenil)-4,4'-metilendiciclohexiltiocarbamato, di(O-etilfenil)-4,4'-metilendiciclohexiltiocarbamato, di(O-propilfenil)-4,4'-metilendiciclohexiltiocarbamato (cada isómero), di(O-butilfenil)-4,4'-metilendiciclohexiltiocarbamato (cada isómero), di(O-pentilfenil)-4,4'-metilendiciclohexiltiocarbamato (cada isómero),

5 di(pentilfenil) éster del ácido N,N'-hexanodil-bis-ditiocarbámico (cada isómero), difenil-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato, di(metilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato, di(etilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato, di(propilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato (cada isómero), di(butilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato (cada isómero), di(pentilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato (cada isómero), di(hexilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato (cada isómero), di(heptilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato (cada isómero), di(octilfenil)-4,4'-metilendiciclohexilditiocarbamato (cada isómero), fenil éster del ácido 3-(fenilsulfonilcarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico, (metilfenil) éster del ácido 3-(metilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), (etilfenil) éster del ácido 3-(etilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), (propilfenil) éster del ácido 3-(propilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), (butilfenil) éster del ácido 3-(butilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), (pentilfenil) éster del ácido 3-(pentilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), (hexilfenil) éster del ácido 3-(hexilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), (heptilfenil) éster del ácido 3-(heptilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), (octilfenil) éster del ácido 3-(octilfenilditiocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilditiocarbámico (cada isómero), difenil éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(metilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(etilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(propilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(butilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(pentilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(hexilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(heptilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), di(octilfenil) éster del ácido toluen-bis-ditiocarbámico (cada isómero), difenil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico, di(metilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico, di(etilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico, di(propilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico, di(butilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico, di(pentilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico, di(hexilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico, di(heptilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico y di(octilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-bis-ditiocarbámico (cada isómero).

30 Los ésteres de ácido ditiocarbámico N-sustituídos descritos anteriormente pueden usarse solos (un tipo) o pueden usarse en combinación de dos o más tipos.

35 Los ejemplos de halogenuro de ácido carbámico N-sustituído pueden incluir dicloruro del ácido N,N'-hexanodil-bis-carbámico, dibromuro del ácido N,N'-hexanodil-bis-carbámico, dicloro-4,4'-metilendiciclohexilcarbamato, dibromo-4,4'-metilendiciclohexilcarbamato, cloruro del ácido 3-(clorocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, bromuro del ácido 3-(bromocarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, dicloruro del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), dibromuro del ácido toluen-dicarbámico (cada isómero), dicloruro del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-biscarbámico y dibromuro del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-biscarbámico.

40 Los halogenuros del ácido carbámico N-sustituído descritos anteriormente pueden usarse solos (un tipo) o pueden usarse en combinación de dos o más tipos.

45 Un método para producir estos ésteres de ácido carbámico N-sustituídos, ésteres de ácido tiocarbámico N-sustituídos-O-sustituídos, ésteres de ácido tiocarbámico N-sustituído-S-sustituído, ésteres de ácido ditiocarbámico N-sustituído o halogenuros de ácido carbámico N-sustituído no está particularmente limitado y se pueden usar diversos métodos conocidos en la técnica.

50 Entre estos compuestos descritos anteriormente, el éster de ácido carbámico N-sustituído es muy útil para un método para producir un isocianato en el cual una reacción que forma un isocianato por descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituído no emplea fosgeno, y se usa preferentemente en la presente realización debido a que se puede producir de manera eficaz un isocianato usando un método de acuerdo con la presente realización.

Los ejemplos de un método preferible para producir el éster del ácido carbámico N-sustituído incluyen un método basado en los siguientes proceso (I) o proceso (II):

55 Proceso (I): un proceso para producir un éster del ácido carbámico N-sustituído por reacción entre un éster de ácido carbónico y una amina primaria orgánica.

60 Proceso (II): un proceso para producir un éster del ácido carbámico N-sustituído a partir de urea, una amina primaria orgánica y un compuesto hidroxilo.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá el método para producir el éster del ácido carbámico N-sustituído por el proceso (I) o el proceso (II).

Se describirá el proceso (I).

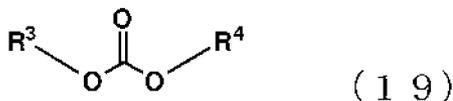
65

Primero, se describirán los compuestos usados.

Preferentemente se usa un compuesto representado por la fórmula (19) como el éster del ácido carbónico:

5

[Fórmula química 18]



en donde

10 cada uno de R³ y R⁴ representa independientemente un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, y el grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono o el grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono puede contener un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno.

15 En el caso en donde R³ y R⁴ son un grupo alifático, uno que se prefiere como R³ y R⁴ en la fórmula (19) es un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, uno que es más preferido es un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y uno que es más preferido es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos R³ y R⁴ incluyen grupos alquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 1 a 8, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (cada isómero), un grupo butilo (cada isómero), un grupo pentilo (cada isómero), un grupo hexilo (cada isómero), un grupo heptilo (cada isómero) y un grupo octilo (cada isómero).

20 Los ejemplos de dicho éster del ácido carbónico incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo (cada isómero), carbonato de dibutilo (cada isómero), carbonato de dipentilo (cada isómero), carbonato de dihexilo (cada isómero), carbonato de diheptilo (cada isómero) y carbonato de dioctilo (cada isómero). Entre ellos, preferentemente se usa un éster del ácido carbónico en el que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo alquilo es un número entero de 4 a 6.

25 En el caso en donde R³ y R⁴ en la fórmula (19) son un grupo aromático, se prefiere un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y se prefiere más un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Aunque también se puede usar un éster del ácido carbónico en donde R³ y R⁴ son un grupo hidrocarburo aromático que tiene 23 o más átomos de carbono, se prefiere que el número de átomos de carbono que constituyen cada uno de R³ y R⁴ debe ser 22 o menor, desde el punto de vista de facilitar la separación de un isocianato contenido en una mezcla descrita a continuación.

35 Los ejemplos de los grupos aromáticos R³ y R⁴ incluyen un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (cada isómero), un grupo etilfenilo (cada isómero), un grupo propilfenilo (cada isómero), un grupo butilfenilo (cada isómero), un grupo pentilfenilo (cada isómero), un grupo hexilfenilo (cada isómero), un grupo octilfenilo (cada isómero), un grupo nonilfenilo (cada isómero), un grupo cumilfenilo (cada isómero), un grupo dimetilfenilo (cada isómero), un grupo metiletilfenilo (cada isómero), un grupo metilpropilfenilo (cada isómero), un grupo metilbutilfenilo (cada isómero), un grupo metilpentilfenilo (cada isómero), un grupo dietilfenilo (cada isómero), un grupo etilpropilfenilo (cada isómero), un grupo etilbutilfenilo (cada isómero), un grupo dipropilfenilo (cada isómero), un grupo dicumilfenilo (cada isómero), un grupo trimetilfenilo (cada isómero), un grupo trietilfenilo (cada isómero) y un grupo naftilo (cada isómero).

40 Un método para producir el éster del ácido carbónico descrito anteriormente no está particularmente limitado y se puede usar un método conocido en la técnica, cuyos ejemplos incluyen un método de hacer reaccionar un compuesto de estaño orgánico que tiene un enlace oxigenocarbono-estaño con dióxido de carbono para producir un éster del ácido carbónico, y un método de hacer reaccionar un compuesto carbonilo tal como fosgeno, carbodiimida o éster del ácido carbónico con un compuesto hidroxilo para producirlo.

50 Por otro lado, preferentemente se usa una amina primaria orgánica representada por la fórmula (20) como la amina orgánica primaria:

[Fórmula química 19]



55

en donde

R¹ tiene el mismo significado que el R¹ definido en la fórmula (5); y
n tiene el mismo significado que el n definido en la fórmula (5).

60

Preferentemente se usa una poliamina primaria orgánica en donde n es 2 o mayor como la amina primaria orgánica representada por la fórmula (20), y más preferentemente se usa una diamina primaria orgánica en donde n es 2.

Los ejemplos de la amina primaria orgánica tal como se representa por la fórmula (20) pueden incluir: diaminas alifáticas tales como hexametildiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (cada isómero), ciclohexanodiamina (cada isómero) y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (cada isómero); y diaminas aromáticas tales como fenilendiamina (cada isómero), toluendiamina (cada isómero) y 4,4'-metilendianilina. Entre ellos, preferentemente se usan diaminas alifáticas tales como hexametildiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (cada isómero), ciclohexanodiamina (cada isómero) y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (cada isómero) y entre ellas, son más preferibles hexametildiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

La reacción entre el éster del ácido carbónico y la amina primaria orgánica se realiza preferentemente en presencia de un compuesto hidroxilo.

Como el compuesto hidroxilo, puede usarse un alcohol o un compuesto hidroxilo aromático. Un alcohol preferido es el alcohol descrito en la fórmula (10) y un compuesto hidroxilo aromático preferido es el compuesto hidroxilo aromático descrito en la fórmula (11).

Entre estos compuestos hidroxilo (alcoholes y compuestos hidroxilo aromáticos), se usa más preferentemente un compuesto que corresponde a un compuesto R^3OH en el que un átomo de hidrógeno se añade al grupo R^3O (R^3 es un grupo definido en la fórmula (19); y O representa un átomo de oxígeno) constituyendo el éster del ácido carbónico. Por ejemplo, preferentemente se usa metanol como el compuesto hidroxilo en el caso en donde el éster del ácido carbónico es carbonato de dimetilo, y preferentemente se usa fenol como el compuesto hidroxilo en el caso en donde el éster del ácido carbónico es carbonato de difenilo. Esto es debido a la capacidad para reducir los tipos de compuestos en una mezcla de reacción obtenida por la reacción entre el éster del ácido carbónico y el compuesto de amina y a la capacidad para simplificar los procedimientos de separación.

La amina primaria orgánica se suministra preferentemente en un estado líquido a un reactor que realiza la producción del éster del ácido carbónico N-sustituido. En general, la amina primaria orgánica de los ejemplos anteriores a menudo es una que es sólida a temperatura ambiente (por ejemplo, 20 °C) y en dicho caso, también puede suministrarse en un estado líquido por calentamiento de la amina primaria orgánica hasta un punto de fusión o mayor. Sin embargo, dado que el suministro de la amina primaria orgánica a temperatura demasiado alta puede causar una reacción secundaria tal como una reacción de desnaturalización térmica debida al calentamiento, es preferible preparar la amina primaria orgánica en una mezcla con el compuesto hidroxilo, el éster del ácido carbónico o agua y suministrarla en un estado líquido a una temperatura relativamente baja.

La relación de abundancia entre la que el éster del ácido carbónico reacciona con la amina primaria generalmente está en el intervalo en el que el éster del ácido carbónico es de 1 a 1000 veces en términos de una relación estequiométrica con respecto al grupo amino de la amina primaria orgánica, aunque difiere dependiendo de los compuestos a reaccionar. Aunque es preferible que el éster del ácido carbónico se use en una cantidad excesiva con respecto al grupo amino de la amina primaria orgánica para aumentar la velocidad de reacción y completar antes la reacción, una de las que se prefiere está en el intervalo de 1,1 a 50 veces y una que es más preferida se usa en el intervalo de 1,5 a 10 veces, en consideración del tamaño del reactor. En el caso en donde un compuesto hidroxilo se permite coexistir en la reacción entre el éster del ácido carbónico y la amina primaria orgánica, la cantidad del compuesto hidroxilo usada está preferentemente en el intervalo de 1 a 100 veces, más preferentemente de 1,2 a 50 veces, incluso más preferentemente de 1,5 a 10 veces, en términos de una relación estequiométrica con respecto al grupo amino de la amina primaria orgánica. La temperatura de reacción habitualmente está en el intervalo de 0 °C a 150 °C. Son preferibles altas temperaturas para aumentar la velocidad de reacción, mientras que una reacción no favorable puede ocurrir a altas temperaturas; por lo tanto es más preferible una que esté en el intervalo de 10 °C a 100 °C. También es aceptable instalar en el reactor un aparato de refrigeración o un aparato de calentamiento conocido en la técnica para mantener constante la temperatura de reacción. Por otra parte, la presión de reacción puede ser cualquiera de presión reducida, presión normal y presión aumentada, aunque varía dependiendo de los tipos de los compuestos usados o de la temperatura de la reacción; y una que se prefiere se realiza en el intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No hay una limitación particular del tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso del método continuo); y uno que se prefiere es de 0,001 a 50 horas, uno que es más preferido es de 0,01 a 20 horas y uno que es aún más preferido es de 0,1 a 10 horas. Por otra parte, también puede terminarse la reacción recogiendo la solución de reacción y confirmando, por ejemplo, por cromatografía líquida, que se forma la cantidad deseada del éster del ácido carbónico N-sustituido.

Es preferible no usar un catalizador en la reacción entre el éster del ácido carbónico y la amina primaria orgánica. Esto se debe a: un componente metálico usado como catalizador permanece en los productos a menos que se lleve a cabo una etapa de separación del catalizador para formar el éster del ácido carbónico N-sustituido mediante una reacción catalítica; y calentar el éster del ácido carbónico N-sustituido en el que el componente catalítico permanece para una reacción de descomposición térmica puede causar la reacción de desnaturalización térmica del éster del ácido carbónico N-sustituido. Aunque también se puede realizar el transporte de las mezclas de reacción o una reacción de descomposición térmica después de usar un catalizador en la reacción entre el éster del ácido carbónico y la amina

primaria orgánica y pasar una etapa de eliminación del catalizador, este enfoque no es preferible debido al número incrementado de etapas.

5 Sin embargo, no se niega que se usa un catalizador con el propósito de completar la reacción en un corto tiempo y disminuir la temperatura de reacción. En general, en el caso de usar una amina aromática (por ejemplo, en el caso en donde en la fórmula (20), R¹ es un grupo aromático) como la amina primaria orgánica, la reactividad puede ser menor en comparación con la amina alifática (por ejemplo en el caso en donde en la fórmula (20), R¹ es un grupo alifático); por lo tanto, el uso del catalizador puede ser efectivo. Por otra parte, también en el caso de usar un éster del ácido carbónico alifático (por ejemplo en el caso en donde en la fórmula (19), R³ y R⁴ son un grupo alifático) como el éster del ácido carbónico, la reactividad puede ser menor en comparación con el caso en donde el éster del ácido carbónico es un éster del ácido carbónico aromático (por ejemplo en el caso en donde en la fórmula (19), R³ y R⁴ son un grupo aromático); por lo tanto el uso del catalizador puede ser efectivo. Los ejemplos del catalizador incluyen un compuesto metálico orgánico o un compuesto metálico inorgánico tal como estaño, plomo, cobre o titanio y catalizadores básicos tales como alcoholatos de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo que incluyen metilato, etilato y butirato (cada isómero) de litio, sodio, potasio, calcio o bario. Como se ha descrito anteriormente, en el caso de usar el catalizador, es preferible realizar la siguiente etapa, tal como una reacción de descomposición térmica, después de finalizar la reacción entre el éster del ácido carbónico y la amina primaria orgánica y después pasar la etapa de eliminar el catalizador. Como método para eliminar el catalizador, puede usarse un método conocido en la técnica tal como cristalización, separación por membrana o separación usando una resina de intercambio iónico.

10 También es preferible, aunque no aceptable, usar ésteres del ácido carbónico redundantes o un disolvente de reacción distinto de los ésteres del ácido carbónico redundantes y el compuesto hidroxilo, debido a que la separación del disolvente inactivo del isocianato o un compuesto hidroxilo que se forma por la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbónico N-sustituido descrita a continuación es complicada.

15 Puede usarse un reactor de tanque, un reactor de torre o una columna de destilación conocidos en la técnica como el reactor usado en la reacción entre el éster del ácido carbónico y la amina primaria orgánica. Aunque los materiales para el reactor y las líneas pueden ser cualquiera de los conocidos en la técnica a menos que tengan efectos adversos sobre los materiales de partida o los reactivos, SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y pueden usarse preferentemente.

20 A continuación, se describirá el proceso (II).

25 En esta etapa se usa preferentemente la amina primaria orgánica representada por la fórmula (20). Por otra parte, puede usarse cualquiera de un alcohol y un compuesto hidroxilo aromático como el compuesto hidroxilo. Un compuesto hidroxilo preferible es el alcohol representado por la fórmula (10) en el caso en donde el compuesto hidroxilo sea un alcohol, y es el compuesto hidroxilo aromático representado por la fórmula (11) en el caso en donde el compuesto hidroxilo sea un compuesto hidroxilo aromático.

30 Aunque las condiciones de reacción para la reacción de la urea, el compuesto hidroxilo y la amina primaria orgánica también difieren dependiendo de los compuestos usados, la cantidad del compuesto hidroxilo está en el intervalo de 1 vez a 500 veces en términos de una relación estequiométrica con respecto al grupo amino de la amina primaria orgánica usada. Si la cantidad del compuesto hidroxilo usado es pequeña, tienden a formarse compuestos carbonilo sustituidos de manera complicada; por lo tanto, en consideración del tamaño del reactor, se prefiere uno en el intervalo de 1 vez a 200 veces, es más preferido uno en el intervalo de 1,5 veces a 100 veces y es aún más preferido uno de 2 veces a 50 veces, aunque se prefiere usar un gran exceso del compuesto hidroxilo.

35 Se prefiere que la cantidad de urea esté en el intervalo de 1 vez a 100 veces en términos de una relación estequiométrica con respecto al grupo amino de la amina primaria orgánica. También en el caso en donde la cantidad de urea usada es pequeña, tienden a formarse compuestos carbonilo sustituidos de manera complicada; por lo tanto, se prefiere usar un gran exceso de urea. Sin embargo, el caso en donde tienden a formarse compuestos carbonilo sustituidos de manera complicada, ocurre más bien al usar demasiado exceso de urea. Por lo tanto, es más preferido uno en el intervalo de 1,1 veces a 10 veces y uno aún más preferido está en el intervalo de 1,5 veces a 5 veces.

40 Se prefiere que la temperatura de la reacción esté en el intervalo de 100 °C a 350 °C, aunque depende de las reactividades de la amina primaria, la urea y el compuesto hidroxilo usados. No es preferible una temperatura inferior a 100 °C debido a que el compuesto hidroxilo se une fuertemente al amoníaco que se forma como subproducto y por lo tanto, la reacción es lenta o la reacción apenas ocurre, o porque aumentan los compuestos carbonilo sustituidos de forma complicada. Por otro lado, una temperatura mayor de 350 °C no es preferible debido a que el compuesto hidroxilo se desnaturaliza por deshidrogenación, o la reacción de descomposición o la reacción de desnaturalización del éster del ácido carbónico N-sustituido, que es un producto, tiende a ocurrir. Desde dicho punto de vista, una temperatura más preferible está en el intervalo de 120 °C a 320 °C y una que es aún más preferible está en el intervalo de 140 °C a 300 °C.

45 Aunque la presión de reacción varía dependiendo de la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción, un método para eliminar el amoníaco y un aparato de reacción, y la reacción puede llevarse a cabo a presión

reducida, presión normal o presión aumentada, se prefiere que se lleve a cabo en el intervalo de 0,01 kPa a 10 MPa (presión absoluta). En consideración de la facilidad de la práctica industrial, es preferible la presión reducida o la presión normal y se prefiere el intervalo de 0,1 kPa a 1,5 MPa (presión absoluta).

5 La reacción por la que se forma un éster del ácido carbámico N-sustituido a partir de la amina primaria orgánica, urea y el compuesto hidroxilo es una reacción de equilibrio y la reacción se inclina significativamente hacia el sistema original. Por lo tanto, para aumentar el rendimiento del éster del ácido carbámico N-sustituido, se requiere realizar la reacción mientras se elimina del sistema tanto amoníaco que se forma como subproducto como sea posible. Se prefiere eliminar el amoníaco de forma que la concentración del amoníaco en la solución de reacción sea de 1000 ppm o inferior, más
10 preferentemente de 300 ppm o inferior, aún más preferentemente de 100 ppm o inferior, lo más preferente de 10 ppm o inferior.

Como método para eliminar el amoníaco, puede realizarse un método de destilación reactiva, un método basado en un gas inerte, un método basado en separación por membrana o separación adsortiva. Por ejemplo, el método de
15 destilación reactiva es un método de eliminación del amoníaco que se forma sucesivamente bajo reacción, mediante destilación en un gas estable. El método también puede llevarse a cabo por ebullición de un disolvente o un compuesto hidroxilo para aumentar la destilación eficaz del amoníaco. Por otra parte, el método basado en un gas inerte es un método para eliminar del sistema de reacción el amoníaco que se forma sucesivamente bajo reacción, al permitir que se arrastre a un estado gaseoso en un gas inerte. Se prefiere un método que usa, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón,
20 gas de ácido carbónico, metano, etano y propano solos o mezclados, como el gas inerte para introducir el gas inerte en el sistema de reacción. Los ejemplos de los adsorbentes usados en el método para realizar separación adsortiva incluyen adsorbentes que pueden usarse en las condiciones de temperatura a las que se lleva a cabo la reacción, tales como sílice, alúmina, varios tipos de zeolitas y tierra de diatomeas. Estos métodos para eliminar amoníaco del sistema pueden llevarse a cabo solos o pueden llevarse a cabo en combinación con múltiples tipos de métodos.

25 En la reacción, se puede usar un catalizador, por ejemplo, con el fin de mejorar la velocidad de reacción. Por ejemplo, catalizadores básicos tales como metilato, etilato y butirato (cada isómero) de litio, sodio, potasio, calcio o bario, una sustancia simple de un elemento de tierras raras, antimonio o bismuto y óxidos, sulfuros y sales de estos elementos, una sustancia simple de boro y compuestos de boro, metales del grupo del cobre, el grupo del cinc, el grupo del aluminio, el grupo del carbono o el grupo del titanio en la tabla periódica y los óxidos y sulfuros de estos metales, y carburos y nitruros de los elementos del grupo del carbono excepto el carbono, el grupo del titanio, el grupo del vanadio y el grupo del cromo en la tabla periódica se usan preferentemente como dicho catalizador. En el caso de usar el catalizador, la cantidad usada no está particularmente limitada y, sin embargo, puede usarse en el intervalo de 0,0001 a 100 veces en términos de una relación estequiométrica con respecto al grupo amino de la amina primaria orgánica.
30 Dado que es frecuente el caso en el que la adición del catalizador provoca la necesidad de eliminar el catalizador, es preferible realizarla sin añadir el catalizador. En el caso de usar el catalizador, el catalizador puede eliminarse después de la reacción. Como método para eliminarlo, se puede usar un método conocido en la técnica y preferentemente puede usarse un método tal como separación por membrana, separación por destilación o cristalización.

40 Aunque el tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de reacción continua) varía dependiendo de la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción, el método para eliminar el amoníaco, un aparato de reacción y la presión de reacción, se prefiere uno de 0,01 a 100 horas. El tiempo de reacción también puede determinarse dependiendo de la cantidad de formación del éster del ácido carbámico N-sustituido, que es el compuesto de interés. Por ejemplo, también es aceptable terminar la reacción después de muestrear la solución de reacción,
45 cuantificar el contenido del éster del ácido carbámico N-sustituido en la solución de reacción y confirmar la formación a un rendimiento del 10 % o más con respecto a la amina primaria orgánica usada, o también es aceptable terminar la reacción después de confirmar que el rendimiento es del 90 % o más. Preferentemente, el rendimiento es del 50 % o más, más preferentemente del 80 % o más, aún más preferentemente del 90 % o más.

50 Aunque no se requiere necesariamente usar un disolvente de reacción en la reacción, preferentemente se usa, como disolvente de reacción, un disolvente apropiado para el propósito de facilitar los procedimientos de reacción, por ejemplo, alcanos tales como pentano (cada isómero), hexano (cada isómero), heptano (cada isómero), octano (cada isómero), nonano (cada isómero) y decano (cada isómero); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, xileno (cada isómero), etilbenceno, diisopropilbenceno (cada isómero), dibutilbenceno (cada isómero) y naftaleno; compuestos de nitrilo tales como acetónitrilo y benzonitrilo;
55 compuestos aromáticos sustituidos por halógeno o un grupo nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (cada isómero), bromobenceno, dibromobenceno (cada isómero), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenzoceno y nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburo policíclico, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno y dibenciltolueno (cada isómero); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano y etilciclohexano; cetonas tales como metil etil cetona o acetofenona; ésteres, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo y butil ftalato de bencilo; éteres y tioéteres, tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, difenil éter y difenil sulfuro; compuestos de cetona tales como acetona y metil etil cetona; compuestos de éster tales como acetato de etilo y benzoato de etilo y sulfóxidos tales como dimetil sulfóxido y difenil sulfóxido. No es necesario decir que el compuesto usado en una cantidad excesiva en la reacción también se usa preferentemente
60 como un disolvente de reacción.

Por otra parte, como método para producir un éster del ácido carbámico por la reacción de urea, el compuesto hidroxilo y la amina primaria orgánica, se puede usar también un método que comprende la etapa (A) y la etapa (B) siguientes:

Etapa (A): una etapa para hacer reaccionar una amina primaria orgánica con urea para obtener una mezcla de reacción que contiene un compuesto que tiene un grupo ureido.

Etapa (B): una etapa para hacer reaccionar el compuesto que tiene un grupo ureido obtenido en la etapa (A) con un compuesto hidroxilo para producir un éster del ácido carbámico N-sustituido.

Se prefiere que la cantidad de urea usada en la etapa (A) esté en el intervalo de 1 vez a 100 veces en términos de una relación estequiométrica con respecto al grupo amino de la amina primaria orgánica. También en el caso en donde la cantidad de urea usada es pequeña, tienden a formarse compuestos carbonilo sustituidos de manera complicada; por lo tanto, se prefiere usar un gran exceso de urea. Sin embargo, el caso en donde tienden a formarse compuestos carbonilo o compuestos de urea sustituidos de manera complicada ocurre más bien al usar demasiado exceso de urea. Por lo tanto, es más preferido uno en el intervalo de 1,1 veces a 10 veces y uno aún más preferido está en el intervalo de 1,5 veces a 5 veces.

La temperatura de reacción en la etapa (A) puede llevarse a cabo en el intervalo de 30 °C a 250 °C. Se prefieren temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de reacción, mientras que puede ocurrir una reacción desfavorable para formar compuestos carbonilo o compuestos de urea sustituidos de forma complicada; por lo tanto es más preferible una que esté entre 50 °C a 200 °C y es aún más preferible una que esté en el intervalo de 70 °C a 180 °C. también es aceptable instalar en el reactor que lleva a cabo la etapa (A) un aparato de refrigeración o un aparato de calentamiento conocido en la técnica para mantener constante la temperatura de reacción.

Aunque la presión de reacción en la etapa (A) varía dependiendo de los tipos de compuestos usados, la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción y un aparato de reacción, normalmente se prefiere que se lleve a cabo en el intervalo de 0,01 kPa a 10 MPa (presión absoluta) y, en consideración de la facilidad de la práctica industrial, se prefiere el intervalo de 0,1 kPa a 5 MPa (presión absoluta).

No hay una limitación particular del tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso del método continuo) en la etapa (A); y uno que se prefiere es de 0,001 a 100 horas, uno que es más preferido es de 0,01 a 80 horas y uno que es aún más preferido es de 0,1 a 50 horas. Por otra parte, también puede terminarse la reacción recogiendo la solución de reacción y confirmando, por ejemplo, por cromatografía líquida, que se forma la cantidad deseada del compuesto que tiene un grupo ureido.

Para llevar a cabo la reacción de la etapa (A), se puede usar un catalizador, si es necesario. Los catalizadores de los ejemplos para la producción de un éster del ácido carbámico N-sustituido por la reacción de urea, el compuesto hidroxilo y la amina primaria orgánica descritos anteriormente pueden usarse como catalizador. Para el catalizador, es preferible eliminarlo por la razón descrita anteriormente, también en la etapa (A). Es más preferible eliminarlo cada vez que se completa la etapa que usa el catalizador. Preferentemente pueden usarse los métodos conocidos en la técnica como se describen anteriormente como método para eliminarlo. Por otra parte, se prefiere usar un disolvente de reacción en la etapa (A) y se pueden usar los disolventes de reacción usados como ejemplo en la producción de un éster del ácido carbámico N-sustituido por la reacción de urea, el compuesto hidroxilo y la amina orgánica primaria descritos anteriormente, pero preferentemente se usa un compuesto hidroxilo del mismo tipo que el compuesto hidroxilo usado en la etapa (B) siguiente, como el disolvente de reacción.

Aunque las condiciones de reacción para producir un éster del ácido carbámico N-sustituido por la reacción entre el compuesto que tiene un grupo ureido y el compuesto hidroxilo en la etapa (B) también varían dependiendo de los compuestos a reaccionar, se prefiere que la cantidad del compuesto hidroxilo esté en el intervalo de 1 vez a 500 veces en términos de una relación estequiométrica con respecto al número de grupos ureido en el compuesto que tiene un grupo ureido usado. Los compuestos carbonilo sustituidos de forma complicada o compuestos de alto peso molecular que tienen un enlace carbonilo en la molécula tienden a formarse en una cantidad de menos de 1 a la vez; por lo tanto, en consideración del tamaño del reactor, se prefiere más uno en el intervalo de 1 vez a 100 veces, se prefiere aún más uno en el intervalo de 2 a 50 veces y es todavía más preferido uno en el intervalo de 3 a 20 veces, aunque se prefiere usar un gran exceso del compuesto hidroxilo.

Se prefiere que la temperatura de reacción en la etapa (B) esté en el intervalo de 100 °C a 350 °C, aunque depende de los compuestos usados. No es preferible una temperatura inferior a 100 °C debido a que el compuesto hidroxilo se une fuertemente al amoníaco que se forma como subproducto y por lo tanto, la reacción es lenta o la reacción apenas ocurre, o porque aumentan los compuestos carbonilo sustituidos de forma complicada. Por otro lado, una temperatura por encima de 350 °C no es preferible debido a que el compuesto hidroxilo se desnaturaliza por deshidrogenación o tiende a ocurrir la reacción de descomposición o la reacción de desnaturalización de un éster del ácido carbámico N-sustituido, que es un producto. Desde dicho punto de vista, una temperatura más preferible está en el intervalo de 120 °C a 320 °C y una que es aún más preferible está en el intervalo de 140 °C a 300 °C.

Aunque la presión de reacción en la etapa (B) varía dependiendo de la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción, habitualmente se prefiere un método para eliminar el amoníaco y un aparato de reacción que

se lleve a cabo en el intervalo de 0,01 Pa a 10 MPa (presión absoluta); y, en consideración de la facilidad de la práctica industrial, es más preferible el intervalo de 0,1 Pa a 5 MPa (presión absoluta) y, en consideración a la eliminación del gas de amoníaco del sistema, es todavía más preferible de 0,1 Pa a 1,5 MPa (presión absoluta).

5 La reacción que forma un éster del ácido carbámico N-sustituido en la etapa (B) es una reacción de equilibrio y la reacción se inclina hacia el sistema original; por lo tanto, se prefiere realizar la reacción mientras se elimina del sistema tanto amoníaco que se forma como subproducto como sea posible. Se prefiere eliminar el amoníaco de forma que la concentración del amoníaco en la solución de reacción sea de 1000 ppm o inferior, más preferentemente de 300 ppm o inferior, aún más preferentemente de 100 ppm o inferior, lo más preferente de 10 ppm o inferior. Como método para
10 ello, puede realizarse un método de destilación reactiva, un método basado en un gas inerte, un método basado en separación por membrana o separación adsorbtiva. Por ejemplo, el método de destilación reactiva es un método de eliminación del amoníaco que se forma sucesivamente bajo reacción, mediante destilación en un gas estable. El método también se puede llevar a cabo por ebullición de un disolvente o una composición hidroxilada para aumentar la destilación eficaz del amoníaco. Por otra parte, el método basado en un gas inerte es un método de eliminar el
15 sistema de reacción, el amoníaco que se forma sucesivamente bajo reacción, al permitir que se arrastre a un estado gaseoso en un gas inerte. Se prefiere un método que usa, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón, gas de ácido carbónico, metano, etano y propano solos o mezclados, como el gas inerte para introducir el gas inerte en el sistema de reacción. Estos métodos para eliminar amoníaco del sistema pueden llevarse a cabo solos o pueden llevarse a cabo en combinación con múltiples tipos de métodos.

20 En la reacción, en la etapa (B), se puede usar un catalizador, por ejemplo, con el fin de mejorar la velocidad de reacción. Los catalizadores de los ejemplos para la producción de un éster del ácido carbámico N-sustituido por la reacción de urea, el compuesto hidroxilado y la amina primaria orgánica descritos anteriormente pueden usarse como catalizador. Por otra parte, aunque se puede usar un disolvente de reacción en la etapa (B) y se pueden usar los
25 disolventes de reacción usados como ejemplo en la producción de un éster del ácido carbámico N-sustituido por reacción de urea, el compuesto hidroxilado y la amina orgánica primaria descritos anteriormente, se prefiere usar el compuesto hidroxilado usado en exceso en la etapa (B), como el disolvente de reacción.

30 Puede usarse un reactor de tanque, un reactor de torre o una columna de destilación conocidos en la técnica como el reactor usado en la producción del éster del ácido carbámico N-sustituido mostrado anteriormente. Aunque los materiales para el reactor y las líneas pueden ser cualquiera de los conocidos en la técnica a menos que tengan efectos adversos sobre los materiales de partida o los reactivos, SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y pueden usarse preferentemente.

35 Aunque el éster del ácido carbámico N-sustituido producido por los métodos descritos anteriormente (proceso (I), proceso (II) y etapa (A) y etapa (B)) se usa preferentemente en la producción de un isocianato por descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido, un éster del ácido carbámico N-sustituido usado más preferentemente en la producción de un isocianato es un O-aril-éster del ácido carbámico N-sustituido. Un éster del ácido carbámico N-sustituido producido usando un éster del ácido carbónico aromático (por ejemplo un éster del ácido carbónico en donde R^3 y R^4 en la fórmula (6) son un grupo aromático) como el éster del ácido carbónico del proceso (I) y un éster del ácido carbámico N-sustituido producido usando un compuesto hidroxilado aromático como el compuesto hidroxilado del proceso (II) o la etapa (B) corresponde con el -O-aril éster del ácido carbámico N-sustituido descrito
40 anteriormente. Por otro lado, un éster del ácido carbámico N-sustituido producido usando un éster del ácido carbónico alifático (por ejemplo, un éster del ácido carbónico en donde R^3 y R^4 en la fórmula (6) son un grupo alifático) como el éster del ácido carbónico del proceso (I) y un éster del ácido carbámico N-sustituido producido usando un alcohol como el compuesto hidroxilado del proceso (II) o la etapa (B) son un éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido en el que el grupo éster es un grupo alifático. El éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido tiende apenas a causar una reacción de descomposición térmica, en comparación con el O-aril éster del ácido carbámico N-sustituido.

50 El éster del ácido carbámico N-sustituido obtenido por el método de producción descrito anteriormente también puede obtenerse como un O-aril éster del ácido carbámico N-sustituido o también puede obtenerse como un éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido, dependiendo de los tipos de compuestos usados. En el caso de obtener el éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido por el método de producción descrito anteriormente, se puede convertir mediante la etapa (Y) siguiente en un -O- aril éster del ácido carbámico N-sustituido para el que la descomposición térmica es fácil y después usarse en una reacción de descomposición térmica. Por lo demás, la etapa también se denomina una "etapa de transesterificación" en la presente realización debido a que es una etapa de convertir el grupo éster del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido.

60 Etapa (Y): una etapa de hacer reaccionar un éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido con un compuesto hidroxilado aromático para producir un -O-aril éster del ácido carbámico N-sustituido que tiene un grupo éster derivado del compuesto hidroxilado aromático.

Por lo demás, en la etapa (Y) se forma un alcohol derivado del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido. En lo sucesivo en el presente documento, se describirá la etapa (Y).

65

Como el compuesto hidroxí aromático a reaccionar, se puede usar un compuesto hidroxí aromático del mismo tipo que el compuesto hidroxí aromático representado por la fórmula (11). Los compuestos hidroxí aromáticos descritos anteriormente pueden usarse solos o en combinación de múltiples tipos.

- 5 La etapa (Y) puede llevarse a cabo por diversos métodos de acuerdo con los compuestos usados, con referencia a un método conocido en la técnica (véase, por ejemplo, el documento WO2008/059953).

10 Aunque las condiciones de reacción para la etapa (Y) varían dependiendo de los compuestos a reaccionar, es preferible usar el compuesto hidroxí aromático en el intervalo de 2 a 1000 veces indicado en una relación estequiométrica con respecto al grupo éster que constituye el éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida. Para completar rápidamente la reacción, es preferible que el compuesto hidroxí aromático esté en una cantidad excesiva con respecto al grupo éster que constituye el éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida; y en consideración del tamaño del reactor, se prefiere más uno en el intervalo de 2 a 100 veces y se prefiere todavía más uno en el intervalo de 5 a 50 veces.

15 La temperatura de reacción preferentemente está en el intervalo de 100 °C a 300 °C y se prefieren altas temperaturas para aumentar la velocidad de reacción, mientras que puede tender a ocurrir una reacción secundaria a altas temperaturas; por lo tanto es más preferible una que esté en el intervalo de 150 °C a 250 °C. También es aceptable instalar en el reactor un aparato de refrigeración o un aparato de calentamiento conocido en la técnica para mantener constante la temperatura de reacción. Por otra parte, la presión de reacción puede ser cualquiera de presión reducida, presión normal y presión aumentada, aunque varía dependiendo de los tipos de los compuestos usados o de la temperatura de la reacción; y una que se prefiere se realiza en el intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No hay una limitación particular del tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso del método continuo); y uno que se prefiere es de 0,001 a 100 horas, uno que es más preferido es de 0,01 a 50 horas y uno que es aún más preferido es de 0,1 a 30 horas. Por otra parte, también puede terminarse la reacción recogiendo la solución de reacción y confirmando, por ejemplo, por cromatografía líquida, que se forma el -O-aril éster del ácido carbámico N-sustituido de interés en la cantidad deseada.

20 Aunque no se requiere necesariamente un catalizador en la etapa (Y), no hay problema en usar el catalizador para disminuir la temperatura de reacción o completar más rápidamente la reacción. Preferentemente, el catalizador se usa a del 0,01 al 30 % en peso, más preferentemente a del 0,5 al 20 % en peso, con respecto al peso del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido. Los ejemplos de catalizador incluyen ácidos Lewis y compuestos de metal de transición que forman un ácido Lewis, compuestos de estaño orgánico, compuestos de metales del grupo del cobre, zinc y metales del grupo del hierro y aminas. Los ejemplos de los mismos incluyen específicamente: ácidos de Lewis y compuestos de metal de transición que forman ácidos de Lewis, representados por AlX_3 , TiX_3 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 o SnX_4 (donde X es un halógeno, un grupo acetoxi, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi); compuestos de estaño orgánicos representados por $(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$, $\text{Bu}_3\text{SnOCOCCH}_3$, $\text{Ph}_3\text{SnOCOCCH}_3$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCCH}_3)_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$, $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOPh}$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$, $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$, PhSnOH , Bu_2SnO , $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$, Bu_2SnCl_2 o $\text{BuSnO}(\text{OH})$; compuestos de metales del grupo del cobre tales como CuCl , CuCl_2 , CuBr , CuBr_2 , CuI , CuI_2 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, oletato de cobre, Bu_2Cu , $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$, AgNO_3 , AgBr , picrato de plata y $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$; compuestos de cinc tales como $\text{Zn}(\text{acac})_2$; y compuestos de metales del grupo del hierro tales como $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\text{mesitilén})_2(\text{PEt}_2\text{Ph}_2)$, $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_7$ y ferroceno. (En la descripción anterior, Bu representa un grupo butilo; Ph representa un grupo fenilo; y acac representa un ligando del quelato de acetilacetona), aminas tales como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, trietilendiamina y trietilamina son adecuadas para su uso y, entre ellas, los ejemplos de los mismos incluyen catalizadores de metal orgánico tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato de plomo y octoato estannoso. Estos compuestos pueden usarse individualmente o como una mezcla de dos o más tipos.

25 Aunque no se requiere necesariamente usar un disolvente de reacción en la presente realización, se puede usar un disolvente inactivo apropiado con el fin de facilitar los procedimientos de reacción. Como disolvente inactivo pueden usarse, por ejemplo, alcanos tales como hexano (cada isómero), heptano (cada isómero), octano (cada isómero), nonano (cada isómero) y decano (cada isómero); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, xileno (cada isómero), etilbenceno, diisopropilbenceno (cada isómero), dibutilbenceno (cada isómero) y naftaleno; compuestos aromáticos sustituidos por halógeno o un grupo nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (cada isómero), bromobenceno, dibromobenceno (cada isómero), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenzoceno y nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburo policíclico, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno y dibenciltolueno (cada isómero); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclohexano, ciclooctano y etilciclohexano; cetonas tales como metil etil cetona o acetofenona; ésteres, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo y butil ftalato de bencilo; éteres y tioéteres tales como difenil éter o difenil sulfuro; sulfóxidos tales como dimetil sulfóxido y difenil sulfóxido; y aceite de silicona. Estos disolventes pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos.

30 La reacción de transesterificación, en la presente realización, es una reacción de equilibrio. Por lo tanto, para realizar con eficacia la transesterificación, se prefiere continuar con la reacción mientras se elimina un alcohol (alcohol derivado del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida), que es un producto, del sistema de reacción. Por lo tanto, eliminar el producto del sistema de reacción es fácil seleccionando como material de partida el

compuesto hidroxilo aromático tal que el punto normal de ebullición del compuesto hidroxilo aromático usado en la transesterificación sea mayor que el punto normal de ebullición del alcohol derivado del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido, porque un compuesto que tiene el punto normal de ebullición menor en el sistema de reacción es el alcohol derivado del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida.

Por otra parte, para permitir que la transesterificación proceda con eficacia, se prefiere realizar la transesterificación por un método continuo. Específicamente, se realiza la transesterificación suministrando de forma continua el éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida y el compuesto hidroxilo aromático a un reactor. Después, se toman los productos de alcohol derivados del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida, fuera del reactor en forma de componentes gaseosos y se toma de forma continua una solución de reacción que contiene un -O-aril éster del ácido carbámico N-sustituido que se forma y el compuesto hidroxilo aromático, fuera del fondo del reactor.

Aunque los materiales para el reactor que forma la transesterificación y las líneas pueden ser cualquiera de los conocidos en la técnica a menos que tengan efectos adversos sobre los materiales de partida o los reactivos, SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y pueden usarse preferentemente. No hay una limitación particular para la forma del reactor y puede usarse un reactor en forma de tanque o en forma de torre conocido en la técnica. Por ejemplo, se usan diversos métodos conocidos en la técnica tales como un estilo que usa un reactor que contiene cualquiera de un tanque de agitación, un tanque de agitación multietapa, una columna de destilación, una columna de destilación multietapa, uno de multitubo, una columna de destilación continua multietapa, una columna empaquetada, un evaporador de película fina, un reactor que tiene un soporte en el interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de goteo descendente, un reactor de lecho de goteo y una columna de burbujas y un estilo que los combina. Se prefiere un método que usa un evaporador de película fina y/o un reactor en forma de columna desde el punto de vista de un cambio eficaz del equilibrio hacia el producto secundario y se prefiere una estructura que tiene una gran área de contacto gas-líquido desde el punto de vista de mover rápidamente los productos de alcohol derivados del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida, a la fase de gas.

La columna de destilación multietapa que puede usarse en la reacción de transesterificación puede ser cualquiera que sea una columna de destilación que tiene múltiples placas, en la que el número teórico de placas en la destilación es de dos o más y es posible la destilación continua. Como dicha columna de destilación multietapa se puede usar, por ejemplo, cualquiera de las normalmente usadas como columna de destilación multietapa, tal como un sistema de columna de placas que usa bandejas tales como bandejas de tapa de burbuja, bandejas de placa porosa, bandejas de válvula o bandejas de contracorriente y un tipo de columna empaquetada rellena con diversos tipos de material de empaquetado tales como un anillo Raschig, un anillo Lessing, un anillo Pall, una montura Berl, una montura Interlock, una envoltura Dixon, una envoltura HELIPACK, una envoltura Sulzer y Mellapak. Como columna empaquetada, puede usarse cualquiera de las columnas empaquetadas rellenas con los materiales de empaquetado anteriormente descritos conocidos en la técnica dentro de la columna. Asimismo, también se usa preferentemente uno que tiene un estilo de columna mixta de placa-empaquetada, que tiene tanto partes de placa como partes rellenas con materiales de empaquetado.

También es aceptable añadir adicionalmente al reactor, líneas que suministran un gas inerte y/o un disolvente inactivo en estado líquido desde debajo del reactor. Por otra parte, en el caso en el que la solución mezclada que contiene el -O-aril éster del ácido carbámico N-sustituido de interés y el compuesto hidroxilo aromático contenga el éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida, también es aceptable añadir al reactor una línea que circula de nuevo una parte del total de la solución mezclada al reactor. Por lo demás, en el caso de usar el disolvente inactivo, el disolvente inactivo puede estar en estado gaseoso y/o en estado líquido.

Los componentes gaseosos que contienen el alcohol derivado del éster O-alifático del ácido carbámico N-sustituido como material de partida, que se han extraído del reactor, preferentemente pueden modificarse usando un método conocido en la técnica tal como una columna de destilación y reutilizada como el alcohol del proceso (I) y/o el proceso (II) y/o la etapa (A) y/o la etapa (B).

<Reacción de descomposición térmica>

La mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo, usado en la presente realización, preferentemente es una mezcla obtenida al someter el éster del ácido carbámico N-sustituido, el éster del ácido tiocarbámico N-sustituido-O-sustituido, el éster del ácido tiocarbámico N-sustituido-S-sustituido, el éster del ácido ditiocarbámico N-sustituido o el halogenuro del ácido carbámico N-sustituido descritos anteriormente para una reacción de descomposición térmica. Dado que el procedimiento de someterlo a una reacción de descomposición térmica es el mismo entre los compuestos, en lo sucesivo en el presente documento, las reacciones de descomposición térmica de estos compuestos descritos anteriormente se describirán tomando la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido como ejemplo. Aunque se forman un isocianato y un compuesto hidroxilo en la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido, solo se necesita sustituir el isocianato por un isotiocianato correspondiente en el caso de la reacción de descomposición térmica del éster del ácido tiocarbámico N-sustituido-O-

sustituido; solo se necesita sustituir el compuesto hidroxilo por un tiol o un tiol aromático correspondiente en el caso de la reacción de descomposición térmica del éster del ácido tiocarbámico N-sustituido-S-sustituido; solo se necesita sustituir el isocianato por un isotiocianato correspondiente y el compuesto hidroxilo por un tipo o tiol aromático correspondiente en el caso de reacción de descomposición térmica del éster del ácido ditiocarbámico N-sustituido; y solo se necesita sustituir el compuesto hidroxilo por un haluro de hidrógeno en el caso de reacción de descomposición térmica el halogenuro del ácido carbámico N-sustituido.

<Descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido>

La mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo en la presente realización es preferentemente una mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo que se forma por la reacción de descomposición térmica de un éster del ácido carbámico N-sustituido. En este contexto, se describirá una etapa de someter un éster del ácido carbámico N-sustituido a una reacción de descomposición térmica para producir una mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo.

Aunque es aceptable usar o no usar un disolvente en esta etapa, se prefiere llevarla a cabo en presencia de un compuesto hidroxilo. Como se ha descrito anteriormente, preferentemente, se usa un compuesto hidroxilo en la producción del éster del ácido carbámico N-sustituido y se puede usar este compuesto hidroxilo, tal como está, como el compuesto hidroxilo en esta etapa. Por otra parte, y que un compuesto hidroxilo se forma como subproducto de reacción en el método de producir un éster del ácido carbámico N-sustituido por la reacción entre el éster del ácido carbónico y la amina primaria orgánica, se puede usar este compuesto hidroxilo, tal como está, como el compuesto hidroxilo en esta etapa. También es aceptable llevar a cabo esta etapa ajustando la cantidad del compuesto hidroxilo o preparando nuevamente y usando un compuesto hidroxilo, si es necesario.

El ajuste de la cantidad del compuesto hidroxilo o la nueva preparación y el uso de un compuesto hidroxilo se describen anteriormente y la cantidad es preferentemente de 0,2 a 50 veces, más preferentemente de 0,3 a 30 veces, aún más preferentemente de 1 a 20 veces, en términos del valor del número de moles del compuesto hidroxilo con respecto al valor del número total de grupos éster contenidos en el éster del ácido carbámico N-sustituido en consideración del transporte eficaz del éster del ácido carbámico N-sustituido o del tamaño de un depósito para almacenaje.

Los ejemplos de otros disolventes que pueden añadirse incluyen disolventes inactivos apropiados para el propósito de facilitar los procedimientos de reacción, por ejemplo, alcanos tales como hexano (cada isómero), heptano (cada isómero), octano (cada isómero), nonano (cada isómero) y decano (cada isómero); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como benceno, tolueno, xileno (cada isómero), etilbenceno, diisopropilbenceno (cada isómero), dibutilbenceno (cada isómero) y naftaleno; compuestos aromáticos sustituidos por halógeno o un grupo nitro, tales como clorobenceno, diclorobenceno (cada isómero), bromobenceno, dibromobenceno (cada isómero), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno y nitronaftaleno; compuestos de hidrocarburo policíclico, tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno y dibenciltolueno (cada isómero); hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano y etilciclohexano; cetonas tales como metil etil cetona o acetofenona; y ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo y ftalato de dioctilo.

La temperatura de reacción de la reacción de descomposición térmica está preferentemente en el intervalo de 100 °C a 350 °C y se prefieren temperaturas altas para aumentar la velocidad de reacción. Sin embargo, a altas temperaturas, puede provocarse la reacción secundaria como se describe anteriormente por el éster del ácido carbámico N-sustituido y/o el isocianato que es un producto; por lo tanto, es más preferible una que esté en el intervalo de 150 °C a 250 °C. También es aceptable instalar en el reactor un aparato de refrigeración o un aparato de calentamiento conocido en la técnica para mantener constante la temperatura de reacción. Por otra parte, la presión de reacción puede ser cualquiera de presión reducida, presión normal y presión aumentada, aunque varía dependiendo de los tipos de los compuestos usados o de la temperatura de la reacción; y una que se prefiere se realiza en el intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No hay una limitación particular del tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso del método continuo); y uno que se prefiere es de 0,001 a 100 horas, uno que es más preferido es de 0,005 a 50 horas y uno que es aún más preferido es de 0,01 a 10 horas.

En la presente realización, se prefiere que no use un catalizador. Sin embargo, en el caso de usar un catalizador en cualquier etapa para producir el éster del ácido carbámico N-sustituido, o residuos del catalizador, pueden suministrarse en la etapa de descomposición térmica. En la presente realización, no importa si dichos residuos del catalizador están presentes.

En el caso en donde el éster del ácido carbámico N-sustituido se mantiene a alta temperatura durante mucho tiempo, una reacción secundaria tal como una reacción que forma un compuesto que contiene un enlace de urea mediante una reacción de eliminación del éster del ácido carbónico a partir de, por ejemplo, 2 moléculas del éster del ácido carbámico N-sustituido, o una reacción que forma un grupo alofanato por una reacción con un grupo isocianato que se forma por la descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido, puede provocarse. Por lo tanto, se prefiere que el tiempo durante el cual el éster del ácido carbámico N-sustituido y el isocianato se mantienen a alta temperatura, sea lo más corto posible. Por lo tanto, la reacción de descomposición térmica se realiza preferentemente por un método continuo. El método continuo es un método que suministra de forma continua una mezcla que contiene

el éster del ácido carbámico N-sustituido a un reactor, sometiénola a una reacción de descomposición térmica y a extracción continua de un isocianato y un compuesto hidroxil que se forman desde el reactor de descomposición térmica. En el método continuo, los componentes de bajo punto de ebullición que se forman por la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido se recogen preferentemente como componentes de la fase gaseosa desde el reactor de descomposición térmica, mientras que las porciones restantes se recogen como componentes de la fase líquida desde el fondo del reactor de descomposición térmica. Aunque también se pueden recoger todos los compuestos presentes en el reactor de descomposición térmica como componentes de la fase gaseosa, el efecto de disolver los compuestos que se forman en forma de polímero debido a la reacción secundaria provocada por el éster del ácido carbámico N-sustituido y/o el isocianato, para prevenir así la adhesión/acumulación de los compuestos en forma de polímero al reactor de descomposición térmica, se obtiene permitiendo que los componentes de la fase líquida existan en el reactor de descomposición térmica. Ya que se forman un isocianato y un compuesto hidroxil por la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido, se recoge al menos un compuesto de estos compuestos, como componente en fase gaseosa. El compuesto que se recoge como componente en fase gaseosa depende de las condiciones de la reacción de descomposición térmica.

En este contexto, la expresión "componentes de bajo punto de ebullición que se forman por la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido" usada en la presente realización, se refiere en particular a los compuestos capaces de existir como un gas en condiciones en donde la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo, aunque el compuesto hidroxil y/o el isocianato que se forman por la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido correspondan a los mismos.

Por ejemplo, se puede adoptar un método para recoger, como componentes de la fase gaseosa, el isocianato y el compuesto hidroxil que se forman por la reacción de descomposición térmica y recoger los componentes de la fase líquida que contienen el éster del ácido carbámico N-sustituido. En el método, también es aceptable recoger por separado el isocianato y el compuesto hidroxil en el reactor de descomposición térmica.

En el caso en donde los componentes de la fase líquida contienen el éster del ácido carbámico N-sustituido, se prefiere suministrar una porción del total de los componentes de la fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica y someter de nuevo el éster del ácido carbámico N-sustituido a una reacción de descomposición térmica. La parte superior del reactor de descomposición térmica citada en el presente documento se refiere a, por ejemplo, una placa igual o superior a dos placas desde la parte inferior de la columna en térmicos del número de placas teóricas en el caso en donde el reactor de descomposición térmica sea una columna de destilación, y se refiere a una parte por encima de una parte del área de transferencia de calor con calor en el caso de que el reactor de descomposición térmica sea un evaporador de película fina. Para suministrar una porción del total de los componentes de la fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica, se prefiere transportar los componentes de la fase líquida manteniéndolos a de 50 °C a 280 °C, más preferentemente de 70 °C a 230 °C, aún más preferentemente de 100 °C a 200 °C.

Por otra parte, se puede adoptar, por ejemplo, un método para recoger, como componentes de la fase gaseosa, el isocianato y el compuesto hidroxil que se forman por la reacción de descomposición térmica y recoger los componentes de la fase líquida que contienen el éster del ácido carbámico N-sustituido desde el fondo del reactor de descomposición térmica. También en este método, los componentes gaseosos recogidos que contienen el isocianato se suministran preferentemente en la fase gaseosa a un aparato de destilación para purificar/separar el isocianato. Por otro lado, los componentes de la fase líquida (una porción del total de los mismos) que contienen el éster del ácido carbámico N-sustituido, se suministran a la parte superior del reactor de descomposición térmica para someter de nuevo el éster del ácido carbámico N-sustituido a una reacción de descomposición térmica. Para suministrar una porción del total de los componentes de la fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica, se prefiere transportar los componentes de la fase líquida manteniéndolos a de 50 °C a 180 °C, más preferentemente de 70 °C a 170 °C, aún más preferentemente de 100 °C a 150 °C.

Asimismo, se puede adoptar, por ejemplo, un método para recoger, del isocianato y del compuesto hidroxil que se forman por la reacción de descomposición térmica, el compuesto hidroxil en forma de componentes de la fase gaseosa y recoger una mezcla que contiene el isocianato en forma de componentes de la fase líquida desde el fondo del reactor de descomposición térmica. En este caso, se suministran los componentes de la fase líquida a un aparato de destilación para recoger el isocianato. En el caso en el que el éster del ácido carbámico N-sustituido esté contenido en los componentes de la fase líquida, se prefiere que la mezcla (una porción del total de la misma) que contiene el éster del ácido carbámico N-sustituido debe suministrarse a la parte superior del reactor de descomposición térmica para someter de nuevo el éster del ácido carbámico N-sustituido a una reacción de descomposición térmica. Para suministrar una porción del total de los componentes de la fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica, se prefiere transportar los componentes de la fase líquida manteniéndolos a de 50 °C a 180 °C, más preferentemente de 70 °C a 170 °C, aún más preferentemente de 100 °C a 150 °C.

Como también se ha descrito antes, en la reacción de descomposición térmica, se prefiere recoger los componentes de la fase líquida desde el fondo del reactor de descomposición térmica. Esto se debe a la capacidad de disolver los subproductos que se forman en forma de polímero debido a la reacción secundaria descrita anteriormente, provocada

por el éster del ácido carbámico N-sustituido y/o el isocianato, y de descargarlos como componentes de la fase líquida desde el reactor de descomposición térmica permitiendo que los componentes de la fase líquida existan en el reactor de descomposición térmica. Mediante esto, se obtiene el efecto de reducir la adhesión/acumulación de los compuestos en forma de polímero al reactor de descomposición térmica.

5 En el caso en el que el éster del ácido carbámico N-sustituido esté contenido en los componentes de la fase líquida, los subproductos en forma de polímero pueden acumularse en los componentes de la fase líquida al repetir la etapa de suministrar una porción del total de los componentes de la fase líquida a la parte superior del reactor de descomposición térmica para someter de nuevo el éster del ácido carbámico N-sustituido una reacción de descomposición térmica. En este caso, se puede eliminar una porción del total de los componentes de la fase líquida desde el sistema de reacción para reducir de este modo la acumulación de los subproductos en forma de polímero o mantenerlos a una concentración constante.

15 Aunque no existe una limitación particular sobre la forma del reactor de descomposición térmica, se prefiere usar un aparato de destilación conocido en la técnica para recoger de manera eficaz los componentes de la fase gaseosa. Por ejemplo, diversos métodos conocidos en la técnica tales como un estilo que usa un reactor que contiene cualquiera de una columna de destilación, una columna de destilación multietapa, un de multitubo, una columna de destilación continua multietapa, una columna empaquetada, un evaporador de película fina, un reactor que tiene un soporte en el interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente y un evaporador de goteo descendente, y un tipo que combina estos, se usan. Desde el punto de vista de eliminar rápidamente los componentes de bajo punto de ebullición desde el sistema de reacción, se prefiere un reactor con forma de tubo y se prefiere más un método que usa un reactor tal como un evaporador de película fina con forma de tubo o un evaporador de película descendente con forma de tubo; y se prefiere una estructura que tiene un gran área de contacto gas-líquido que puede mover rápidamente a la fase gaseosa los componentes de bajo punto de ebullición que se forman.

25 Aunque los materiales para el reactor de descomposición térmica y las líneas pueden ser cualquiera de los conocidos en la técnica a menos que tengan efectos adversos sobre el éster del ácido carbámico N-sustituido, el compuesto hidroxi aromático y el isocianato, que son productos, SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y pueden usarse preferentemente.

30 <Compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio>

A continuación, se describirá el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio usado en la presente realización.

35 La expresión "compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio" usado en el presente documento se refiere a un compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) en un método para separar, con una columna de destilación multietapa, una mezcla que contiene un compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A), comprendiendo el método destilar-separar el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) con la columna de destilación multietapa en presencia de un compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) que tiene un punto de ebullición normal entre un punto de ebullición normal del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un punto de ebullición normal del compuesto (B) y que es químicamente inactivo para ambos del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B).

45 Primero, los ejemplos de una característica del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) incluyen el punto en donde este es inactivo para el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de manera reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo. "Inactivo" significa que no tiene reactividad con (A) y (B). El compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) es un compuesto que no forma enlace covalente con cada uno de o de forma separada con (A) y (B) a la temperatura de operación de la destilación.

50 Un compuesto de punto de ebullición intermedio preferido es un compuesto que no tiene un grupo funcional reactivo con el isocianato y el compuesto hidroxi y uno de los más preferidos es un compuesto que no tiene hidrógeno activo.

55 En la presente invención el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) es al menos un tipo de compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en (1) compuestos hidrocarburo que tienen una estructura lineal, ramificada o cíclica; (2) compuestos en los que los compuestos hidrocarburo del mismo tipo o de distinto tipo que tienen una estructura lineal, ramificada o cíclica, están unidos mediante un enlace éter o un enlace tioéter (es decir, compuestos en los que dos compuestos hidrocarburo están unidos mediante un enlace éter o un enlace tioéter; los compuestos hidrocarburo tienen una estructura lineal, ramificada o cíclica y los dos compuestos hidrocarburo pueden ser del mismo tipo o pueden ser de distinto tipo); (3) compuestos hidrocarburo aromáticos que pueden tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo; (4) compuestos en los que los compuestos hidrocarburo aromáticos de la misma clase o de distinta clase están unidos mediante un enlace éter o un enlace tioéter; (5) compuestos en los que un compuesto hidrocarburo que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica está unido a un hidrocarburo aromático mediante un enlace éter o un enlace tioéter; y (6) haluros en los que al menos un átomo de hidrógeno que constituye el compuesto hidrocarburo que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica, o al menos un átomo de hidrógeno que

constituye un compuesto hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo está sustituido con un átomo de halógeno.

Los ejemplos específicos del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio pueden incluir: compuestos hidrocarburo tales como pentano (cada isómero), hexano (cada isómero), heptano (cada isómero), octano (cada isómero), nonano (cada isómero), decano (cada isómero), dodecano (cada isómero), tetradecano (cada isómero), pentadecano (cada isómero), hexadecano (cada isómero), octadecano (cada isómero) y nonadecano (cada isómero); éteres a los que está unido un compuesto hidrocarburo mediante un enlace éter, tales como octil éter (cada isómero), nonil éter (cada isómero), decil éter (cada isómero), dodecil éter (cada isómero), tetradecil éter (cada isómero), pentadecil éter (cada isómero), hexadecil éter (cada isómero), octadecil éter (cada isómero), nonadecil éter (cada isómero) y tetraetilenglicol dimetil éter; tioéteres a los que está unido un compuesto hidrocarburo mediante un enlace tioéter, tales como sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dibutilo (cada isómero), sulfuro de dihexilo (cada isómero), sulfuro de octilo (cada isómero), sulfuro de nonilo (cada isómero), sulfuro de decilo (cada isómero), sulfuro de dodecilo (cada isómero), sulfuro de tetradecilo (cada isómero), sulfuro de pentadecilo (cada isómero), sulfuro de hexadecilo (cada isómero), sulfuro de octadecilo (cada isómero) y sulfuro de nonadecilo (cada isómero); compuestos hidrocarburo aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, butilbenceno (cada isómero), pentilbenceno (cada isómero), hexilbenceno (cada isómero), octilbenceno (cada isómero), bifenilo, terfenilo, difeniletano (cada isómero), (metilfenil)feniletano (cada isómero), dimetilbifenilo (cada isómero) y benciltolueno (cada isómero); éteres aromáticos a los que está unido un compuesto hidrocarburo aromático mediante un enlace éter, tales como difenil éter, di(metilbencil) éter (cada isómero), di(etilbencil) éter (cada isómero), di(butilbencil) éter (cada isómero), di(pentilbencil) éter (cada isómero), di(hexilbencil) éter (cada isómero), di(octilbencil) éter (cada isómero), difenil éter y dibencil éter; tioéteres aromáticos a los que está unido un compuesto hidrocarburo aromático mediante un enlace tioéter, tales como difenil sulfuro, di(metilbencil) sulfuro (cada isómero), di(etilbencil) sulfuro (cada isómero), di(butilbencil) sulfuro (cada isómero), di(pentilbencil) sulfuro (cada isómero), di(hexilbencil) sulfuro (cada isómero), di(octilbencil) sulfuro (cada isómero), di(metilfenil) sulfuro y dibencil sulfuro; compuestos en los que está unido un compuesto hidrocarburo a un compuesto hidrocarburo aromático mediante un enlace éter, tales como metoxibenceno, etoxibenceno, butoxibenceno (cada isómero), dimetoxibenceno (cada isómero), dietoxibenceno (cada isómero) y dibutoxibenceno (cada isómero); y haluros tales como clorometano, cloroetano, cloropentano (cada isómero), clorooctano (cada isómero), bromometano, bromoetano, bromopentano (cada isómero), bromooctano (cada isómero), dicloroetano (cada isómero), dicloropentano (cada isómero), diclorooctano (cada isómero), dibromoetano (cada isómero), dibromopentano (cada isómero), dibromooctano (cada isómero), clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, dibromobenceno, cloruro de bencilo y bromuro de bencilo.

Entre estos, (1) los compuestos hidrocarburo que tienen estructura lineal, ramificada o cíclica, (3) los compuestos hidrocarburo aromáticos que pueden tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo y (6) los haluros en los que al menos un átomo de hidrógeno que constituye un compuesto hidrocarburo que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica, o al menos un átomo de hidrógeno que constituye un compuesto hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo está sustituido por un átomo de halógeno, se prefieren desde el punto de vista de que estos compuestos son estables térmicamente y que los compuestos que tienen un enlace éter o un enlace tioéter como en (2), (4) y (5) pueden formar un óxido o un peróxido dependiendo de las condiciones. Por otra parte, los compuestos que contienen un átomo de halógeno como en (6) pueden descomponerse para formar radicales halógenos para contaminar los productos con haluros, dependiendo de las condiciones; por lo tanto, son más preferibles (1) los compuestos hidrocarburo que tienen estructura lineal, ramificada y (3) los compuestos hidrocarburo aromáticos que pueden tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo.

Otra característica del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) es que el punto de ebullición normal del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) es una temperatura entre el punto de ebullición normal de (A) y el punto de ebullición normal de (B). Específicamente, el punto normal de ebullición (T_c °C) del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio está en $T_b < T_c < T_a$ o $T_a < T_c < T_b$ con respecto al punto de ebullición normal (T_a °C) del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el punto de ebullición normal (T_b °C) del compuesto (B) a separar y el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) puede seleccionarse y usarse de forma apropiada de acuerdo con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) procesados. En este contexto, el punto de ebullición normal representa un punto de ebullición a presión atmosférica. El punto de ebullición normal es difícil de especificar basándose en una estructura tal como una fórmula general y se miden o investigan y se seleccionan puntos de ebullición normales para compuestos individuales. La medición del punto de ebullición normal puede realizarse por un método conocido en la técnica tal como un método especificado por, por ejemplo, The Japanese Pharmacopoeia, 14ª edición, parte I -54 y puede llevarse a cabo normalmente por cualquier experto en la técnica.

Se prefiere que el punto de ebullición normal (T_c °C) del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) difiera en 5 °C o más, más preferentemente en 10 °C o más, del punto de ebullición normal (T_b °C) de (B) y el punto de ebullición normal (T_a °C) de (A) a separar. En este caso, la separación entre (A) y el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) o entre el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y (B) es fácil. Específicamente, el caso en donde el punto de ebullición normal del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) difiere en 5 °C o más del punto de ebullición normal de (B) y el punto de ebullición normal de (A) no

forma la base de la presente realización. Sin embargo, basándose en los hallazgos de que si los puntos de ebullición normales de dos componentes a separar difieren en 5 °C o más, es posible una separación industrial suficiente, será preferible que difieran en 5 °C o más desde el punto de vista de facilitar las etapas que pueden producirse después de la separación entre (A) y (B). Por lo tanto, se puede decir que este aspecto preferible se aplica solamente a los medios de separación actualmente conocidos en la técnica.

<Separación entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo>

Se describirá un método para suministrar la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo a una capa inactiva que comprende el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) en la columna de destilación multietapa para separar(A) y (B).

La mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo, se suministra a la capa inactiva del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) dentro de la columna de destilación multietapa, y (A) y (B) se separan en la columna de destilación multietapa y se recogen. Específicamente, al suministrar la mezcla que contiene (A) y (B) a la columna de destilación multietapa, la capa inactiva que comprende el (C) se forma a una altura que tiene un puerto de suministro al cual se suministra la mezcla de (A) y (B) dentro de la columna de destilación multietapa.

El compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) se suministran a la etapa intermedia de la columna de destilación multietapa. La "etapa intermedia " a la que se hace referencia en el presente documento está entre la parte superior de la columna y el fondo de la columna en una dirección de altura en la columna de destilación multietapa, y es la posición en la cual al menos una placa teórica, preferentemente al menos tres placas teóricas, pueden existir por encima y por debajo de una etapa que tiene el puerto de suministro. La parte superior de la columna se refiere a una parte que es la parte más elevada de la columna de destilación multietapa y desde la cual la fase gaseosa se extrae de forma continua y el fondo de la columna se refiere a la parte más baja de la columna de destilación multietapa.

Aunque el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) puede suministrarse en un estado líquido, suministrarse en el estado de una fase mixta gas-líquido o suministrarse en un estado gaseoso, se prefiere que se suministre en un estado gaseoso desde el punto de vista de acortar un tiempo de residencia en una línea que suministra el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) a la columna de destilación multietapa, para suprimir así la reacción de desnaturalización térmica del compuesto que contiene hidrógeno activo (A). Aunque también puede suministrarse el compuesto (B) en un estado líquido, suministrarse en el estado de una fase mixta gas-líquido o suministrarse en un estado gaseoso, se prefiere que se suministre en un estado gaseoso desde el punto de vista de acortar un tiempo de residencia en una línea que suministra el compuesto (B) a la columna de destilación multietapa, para suprimir así la reacción de desnaturalización térmica del compuesto (B). Específicamente, aunque la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) también puede suministrarse en un estado líquido, suministrarse en el estado de una fase mixta gas-líquido o suministrarse en un estado gaseoso, se prefiere que se suministre en un estado gaseoso desde el punto de vista de acortar un tiempo de residencia en una línea que suministra la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) a la columna de destilación multietapa, para suprimir así la reacción de desnaturalización de cada uno del compuesto que contienen hidrógeno activo (A) y el compuesto (B). Por otra parte, en el caso de suministrar la mezcla en un estado líquido, la reacción entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) a menudo procede con facilidad en comparación con el caso de suministrar la mezcla en un estado gaseoso; por lo tanto, también desde dicho punto de vista, la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) se suministra preferentemente en un estado gaseoso.

La "capa inactiva" de acuerdo con la presente realización se refiere a una capa que está compuesta principalmente por el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) descrito anteriormente; y se prefiere que (C) esté en un estado gaseoso y que las fases gaseosas de (A) y (B) se separen por el (C) en un estado gaseoso. Más preferentemente, el (A) en un estado gaseoso y el (B) en un estado gaseoso se separan por encima o por debajo de la capa inactiva mediante separación por destilación suministrando la mezcla en estado gaseoso a la capa inactiva que comprende el (C) en estado gaseoso.

El caso en donde se forma un conjugado (producto de reacción) del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) debido a la reacción entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) para reducir el rendimiento es frecuente en un intento de suministrar la mezcla del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) a la columna de destilación multietapa y separar el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B). Se considera que un efecto capaz de suprimir la reacción entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) provocada por el contacto entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B), para separar así el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) se ejerce al suministrar la mezcla del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) a la capa inactiva y separar y/o diluir el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B). Por otra parte, por ejemplo, tomando, como ejemplo, el caso en donde el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) es un compuesto hidroxilo

el compuesto (B) es un isocianato, puede surgir un problema: se forma un éster del ácido carbámico N-sustituido durante la destilación y el éster del ácido carbámico N-sustituido polimeriza durante la destilación o en una reacción aguas abajo de la misma, de modo que el compuesto en forma de polímero se adhiere al aparato, a menos que se adopte el método como en la presente realización. De acuerdo con el método de la presente realización, incluso tal problema puede prevenirse.

La capa inactiva de la presente realización se forma en el intervalo de al menos una placa, preferentemente al menos tres placas, por encima y por debajo del puerto de suministro. La fase líquida y/o la fase gaseosa, preferentemente, la fase líquida y la fase gaseosa, de la capa inactiva tienen un contenido del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) de preferentemente el 5 % en peso o más, más preferentemente el 10 % en peso o más, aún más preferentemente el 30 % en peso o más. El contenido del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) puede determinarse muestreando los componentes de la fase líquida y/o los componentes de la fase sólida desde la columna de destilación multietapa y analizándolos por un método conocido en la técnica tal como cromatografía de gases o cromatografía líquida. Por otra parte, también es aceptable para determinar por adelantado los diagramas T-XY de los componentes dentro de la columna de destilación multietapa y predecir el contenido del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde temperaturas y presiones a posiciones arbitrarias dentro de la columna de destilación multietapa usando los diagramas T-XY.

El intervalo de la capa inactiva puede ajustarse controlando la cantidad de calor aplicada a un evaporador dispuesto en el fondo de la columna de destilación multietapa, la cantidad de reflujo en la parte superior de la columna de destilación multietapa, la cantidad de suministro del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C), la cantidad de suministro de la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B), una presión dentro de la columna de destilación multietapa. Por otra parte, incluso el caso en donde el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) existe en una etapa distinta del intervalo descrito anteriormente, también es aceptable en algunos casos.

Mientras tanto, al iniciar el suministro de la mezcla a la columna de destilación multietapa, se prefiere un método de suministrar la mezcla a la columna de destilación multietapa ajustada a un estado de llena con un gas del (C) en la parte de la fase gaseosa introduciendo solo el (C) en la columna de destilación multietapa e hirviendo el (C) y se prefiere más suministrar la mezcla a la columna de destilación multietapa ajustándola a un estado de reflujo total del (C).

Como se ha descrito anteriormente, la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) se suministra, preferentemente en un estado gaseoso, a la capa inactiva de la columna de destilación multietapa. En el caso en donde la mezcla es una mezcla que contiene un compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un compuesto (B) obtenidos sometiéndolo a un conjugado del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) (por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula (5)) a una reacción de descomposición térmica, se prefiere calentar una línea que conecta la columna de destilación con un reactor de descomposición térmica en el cual se realiza la reacción de descomposición térmica, a temperaturas de condensación o mayores, a presión de operación, del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que se forman por la reacción de descomposición térmica y transportar la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) en estado gaseoso.

Por ejemplo, en el caso de suministrar una mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo que se forman sometiéndolo el éster del ácido carbámico N-sustituido a una reacción de descomposición térmica, en estado gaseoso a la columna de destilación, se prefiere calentar una línea que conecta la columna de destilación con un reactor de descomposición térmica en el cual se realiza la descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido, a temperaturas de condensación o mayores del isocianato y el compuesto hidroxilo que se forman por la descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido y transportar el isocianato y el compuesto hidroxilo en estado gaseoso.

Mientras tanto, el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) también puede suministrarse en forma de líquido a la columna de destilación multietapa o también puede suministrarse en estado gaseoso. El compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) puede suministrarse desde cualquier posición de la columna de destilación multietapa y puede suministrarse desde un puerto de suministro dispuesto en la parte superior de la columna de destilación multietapa; puede suministrarse desde un puerto de suministro en la parte inferior de la columna de destilación multietapa; puede suministrarse desde un puerto de suministro a la misma altura que en un puerto de suministro a través del cual se suministra la mezcla; o puede suministrarse desde el puerto de suministro a través del cual se suministra la mezcla.

Se prefiere que la cantidad del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) usado sea de 0,01 veces a 100 veces con respecto al peso de la mezcla, aunque depende de los compuestos usados, los compuestos a separar y las condiciones de operación. Aunque se prefiere que la cantidad del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) usada esté en exceso para suprimir la reacción entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B), no se prefiere un exceso demasiado grande debido a que la cantidad de rendimiento (cantidad de suministro de la mezcla que contiene el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B)) en la columna de destilación disminuye. Por lo tanto, la cantidad del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio

(C) usada está más preferentemente en de 0,1 veces a 50 veces, aún más preferentemente de 0,3 veces a 30 veces, con respecto al peso de la mezcla.

Aunque la presión a la que la separación por destilación entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) se realiza varía dependiendo de la composición de los componentes suministrados a la columna de destilación multietapa en la cual se lleva a cabo la separación por destilación, la temperatura y el tipo de columna de destilación multietapa, y la reacción se realiza a presión reducida, a presión atmosférica o a presión aumentada, habitualmente se prefiere que se lleve a cabo en el intervalo de 0,01 kPa a 10 MPa; y, en consideración de la facilidad de la práctica industrial, se prefiere más una en el intervalo de 0,1 kPa a 1 MPa y se prefiere aún más una en el intervalo de 0,5 kPa a 50 kPa.

Aunque la temperatura a la que la separación por destilación entre el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) se realiza varía dependiendo de la composición de los componentes suministrados a la columna de destilación multietapa en la que se lleva a cabo la separación por destilación, la temperatura y el tipo de columna de destilación multietapa, se prefiere una en el intervalo de 50 °C a 350 °C, se prefiere más una de 80 °C a 300 °C y se prefiere aún más una en el intervalo de 100 °C a 250 °C debido a: el compuesto que contiene hidrógeno activo (A), el compuesto (B) o el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) puede desnaturalizarse térmicamente en el caso de una temperatura demasiado elevada; y, por otro lado, se plantea la necesidad de proporcionar una nueva instalación de refrigeración en el caso de una temperatura demasiado baja, por lo que la práctica industrial no es fácil.

El compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) puede descargarse desde la parte superior de la columna de destilación multietapa o puede extraerse desde la parte inferior de la columna de destilación multietapa. Por ejemplo, en el caso en donde el punto de ebullición normal (T_c °C) del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) está en $T_b < T_c < T_a$ con respecto al punto de ebullición normal (T_a °C) del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el punto de ebullición normal (T_b °C) del compuesto (B), se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el compuesto (B) desde la parte superior de la columna de destilación, se puede extraer éste junto con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) desde el fondo de la columna de destilación o se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna. Se prefiere un método para extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde tanto la parte superior de la columna como desde la parte inferior de la columna y, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el compuesto (B) desde la parte superior de la columna y destilar además la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el compuesto (B) para recoger el compuesto (B), mientras se recoge el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) sustancialmente libre del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde el fondo de la columna y reciclarlo en la etapa de producción de un conjugado del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B), por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula (5) o la etapa de descomposición térmica del compuesto. Por otra parte, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio junto con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) desde el fondo de la columna y además separar por destilación la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) para recoger el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y reciclarlo en la etapa de producción de un conjugado del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B), por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula (5) o la etapa de descomposición térmica del compuesto, mientras se recoge el compuesto (B) sustancialmente libre del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna. Por otra parte, el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) recogido puede reciclarse.

Por otra parte, por ejemplo, en el caso en donde el punto de ebullición normal (T_c °C) del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio está en $T_a < T_c < T_b$ con respecto al punto de ebullición normal (T_a °C) del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el punto de ebullición normal (T_b °C) del compuesto (B), se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) desde la parte superior de la columna de destilación, se puede extraer éste junto con el compuesto (B) desde la parte inferior de la columna de destilación o se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna. En este caso también, se prefiere un método para extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) tanto desde la parte superior de la columna como la parte inferior de la columna y, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio junto con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) desde la parte superior de la columna y además separar por destilación la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) para recoger el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y reciclarlo en la etapa de producción de un conjugado del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B), por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula (5) o la etapa de descomposición térmica del compuesto, mientras se recoge el compuesto (B) sustancialmente libre del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde el fondo de la columna. Por otra parte, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el compuesto (B) desde el fondo de la columna y separar por destilación la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el compuesto (B) para recoger el compuesto (B), mientras se recoge el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) sustancialmente libre del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna y reciclarlo en la etapa de producción de un conjugado

del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B), por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula (5) o la etapa de descomposición térmica del compuesto. Por otra parte, el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) recogido puede reciclarse.

5 Tomando, como ejemplo, el caso en donde el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) son un compuesto hidroxilado y un isocianato, respectivamente, que se forman por la descomposición térmica de un éster del ácido carbámico N-sustituido, por ejemplo, en el caso en donde el punto de ebullición normal (T_c °C) del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio está en $T_b < T_c < T_a$ con respecto al punto de ebullición normal (T_b °C) del isocianato y el punto de ebullición normal (T_a °C) del compuesto hidroxilado, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el isocianato desde la parte superior de la columna de destilación multietapa, se puede extraer este junto con el compuesto hidroxilado desde el fondo de la columna de destilación multietapa, o se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna. Se prefiere un método para extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) tanto desde la parte superior de la columna como la parte inferior de la columna y, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el isocianato desde la parte superior de la columna y además destilar la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el isocianato para recoger el isocianato, mientras se recoge el compuesto hidroxilado sustancialmente libre del el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde el fondo de la columna y reciclarlo en la etapa de producción del éster del ácido carbámico N-sustituido o la etapa de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido. Por otra parte, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el compuesto hidroxilado desde el fondo de la columna y además separar por destilación la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el compuesto hidroxilado para recoger el compuesto hidroxilado y reciclarlo en la etapa de producción del éster del ácido carbámico N-sustituido o la etapa de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido, mientras se recoge el isocianato sustancialmente libre del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna.

Por otra parte, por ejemplo, en el caso en donde el punto de ebullición normal (T_c °C) del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio está en $T_a < T_c < T_b$ con respecto al punto de ebullición normal (T_b °C) del isocianato y el punto de ebullición normal (T_a °C) del compuesto hidroxilado, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el compuesto hidroxilado desde la parte superior de la columna de destilación, se puede extraer este junto con el isocianato desde el fondo de la columna de destilación multietapa o se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna y la parte inferior de la columna. En este caso también, se prefiere un método para extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) tanto desde la parte superior de la columna como la parte inferior de la columna y, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el compuesto hidroxilado desde la parte superior de la columna y además separar por destilación la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el compuesto hidroxilado para recoger el compuesto hidroxilado y reciclarlo en la etapa de producción del éster del ácido carbámico N-sustituido o la etapa de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido, mientras se recoge el isocianato sustancialmente libre del el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde el fondo de la columna. Por otra parte, por ejemplo, se puede extraer el compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) junto con el isocianato desde el fondo de la columna y separar por destilación la mezcla obtenida del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) y el isocianato para recoger el isocianato, mientras se recoge el compuesto hidroxilado sustancialmente libre del compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) desde la parte superior de la columna y reciclarlo en la etapa de producción del éster del ácido carbámico N-sustituido o la etapa de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido.

Aunque los materiales para el aparato en el que se realiza la separación por destilación entre el isocianato y el compuesto hidroxilado y las líneas puede ser cualquiera de los conocidos en la técnica a menos que tengan efectos adversos sobre los materiales de partida o los reactivos, SUS304, SUS316 o SUS316L son baratos y pueden usarse preferentemente. No hay una limitación particular para la forma de la columna de destilación y puede usarse una columna de destilación conocida en la técnica. Por ejemplo, diversos métodos conocidos en la técnica tales como un estilo que usa un aparato de destilación que contiene cualquiera de una columna de destilación multietapa, una columna de destilación continua multietapa y una columna empaquetada, y un estilo que combina estas, se usa como la columna de destilación.

Aunque la columna de destilación multietapa puede una que es una columna de destilación que tiene múltiples placas en la que el número de placas teóricas en la destilación es de tres o más y es posible la destilación continua, la columna de destilación multietapa se vuelve enorme en el caso en donde el número de placas teóricas sea demasiado grande, por lo que la práctica industrial puede ser difícil. Por lo tanto, el número de placas teóricas se establece preferentemente en 500 o menos. Como dicha columna de destilación multietapa, puede usarse, por ejemplo, cualquiera de las normalmente usadas como columna de destilación multietapa, tal como un sistema de columna de placas que usa bandejas tales como bandejas de tapa de burbuja, bandejas de placa porosa, bandejas de válvula o bandejas de contracorriente y un tipo de columna empaquetada rellena con diversos tipos de material de empaquetado tales como un anillo Raschig, un anillo Lessing, un anillo Pall, una montura Berl, una montura Interlock, una envoltura Dixon, una envoltura, HELIPACK, una envoltura Sulzer y Mellapak.

Como columna empaquetada, puede usarse cualquiera de las columnas empaquetadas rellenas con los materiales de empaquetado anteriormente descritos conocidos en la técnica dentro de la columna. Asimismo, también se usa preferentemente uno que tiene un estilo de columna mixta de placa-empaquetada, que tiene tanto partes de placa como partes rellenas con materiales de empaquetado.

5

<Método para producir isocianato>

Un método para producir un isocianato en la presente realización comprende: una etapa para obtener una mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo mediante la reacción de descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido; y una etapa para separar el isocianato de la mezcla por el método descrito anteriormente para separar un isocianato. Asimismo, se puede producir un isocianato con una amina primaria orgánica como material de partida mediante: producir un éster del ácido carbámico N-sustituido con la amina primaria orgánica como material de partida por una etapa que comprende la etapa anteriormente descrita de producir un éster del ácido carbámico N-sustituido (proceso (I), proceso (II) o etapa (A) y etapa (B)) o una etapa que combina la etapa de producir un éster del ácido carbámico N-sustituido (proceso (I), proceso (II) o etapa (A) y etapa (B)) con etapa (Y); producir una mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo por la reacción de descomposición térmica del éster del ácido carbámico N-sustituido; y separar el isocianato de la mezcla por el método descrito anteriormente para separar un isocianato.

De acuerdo con el método para producir un isocianato en la presente realización, se puede obtener de manera eficaz un isocianato a altos rendimientos.

20

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá de forma específica basándose en los ejemplos y, sin embargo, el alcance de la presente invención no se limita a estos ejemplos.

25

<Método de análisis>

1) Método de análisis de RMN

30

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

(1) Preparación de muestra de análisis de RMN ¹H y muestra de análisis de RMN ¹³C

Se pesaron aproximadamente 0,3 g de una solución de muestra y una solución en la que aproximadamente 0,7 g de cloroformo deuterado (fabricado por Sigma-Sigma-Aldrich Corp., EEUU, 99,8 %) y 0,05 g de tetrametilina (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón, Wako primer grado) se añadieron como patrón interno y se mezclaron uniformemente se usó como una muestra de análisis de RMN.

(2) Método de análisis cuantitativo

40

Se llevó a cabo un análisis en cada patrón y el análisis cuantitativo de la solución de muestra de análisis se llevó a cabo basándose en una curva de calibración preparada.

2) Método de análisis por cromatografía líquida

45

Aparato: sistema LC-10AT fabricado por Shimadzu Corp., Japón
 Columna: dos columnas Silica-60 (fabricadas por TOSOH CORP., Japón) conectadas en serie
 Disolvente de desarrollo: solución mezclada de hexano/tetrahidrofurano = 80/20 (relación en volumen)
 Caudal del disolvente: 2 ml/min.
 Temperatura de la columna: 35 °C
 Detector: R.I. (refractómetro)

50

(1) Muestra de análisis de cromatografía líquida

55

Se pesaron aproximadamente 0,1 g de una muestra y una solución en la que aproximadamente 1 g de tetrahidrofurano (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón, deshidratado) y aproximadamente 0,02 g de bisfenol A (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón, primer grado) se añadieron como patrón interno y se mezclaron uniformemente se usó como una muestra de análisis de cromatografía líquida.

60

(2) Método de análisis cuantitativo

Se llevó a cabo un análisis en cada patrón y el análisis cuantitativo de la solución de muestra de análisis se llevó a cabo basándose en una curva de calibración preparada.

65

[Ejemplo 1]

Etapa (1-1): Producción de difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico

Las reacciones se realizaron usando un aparato mostrado en la FIG. 1.

5 En el estado en donde se cerró una línea 14, se suministraron 13,50 kg (63 mol) de carbonato de difenilo (fabricado por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) desde un tanque de almacenamiento 101 a través de una línea 11 a un contenedor de reacción de 50 l con deflectores (volumen interno) 104 fabricado con SUS y 9,87 kg (105 mol) de fenol (fabricado por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) se suministraron desde un tanque de almacenamiento 102 a través de una línea 12 al reactor fabricado con SUS. Se ajustó una temperatura de solución dentro del reactor 104 a aproximadamente 50 °C y 2,44 kg (21 mol) de hexametilendiamina (fabricada por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) se suministraron a aproximadamente 2,00 kg/h desde un tanque de almacenamiento 103 a través de una línea 13 al reactor 104.

10 Como resultado de analizar la solución después de la reacción (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (1)") por cromatografía líquida, se formó difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico a un rendimiento del 99,5 %.

15 La línea 14 se abrió y la solución de reacción (1) se transfirió a un tanque de almacenamiento 105 a través de la línea 14.

20 Etapa (1-2): Descomposición térmica del difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando un aparato mostrado en la FIG. 2.

25 n-dodecano (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón,) se suministró al fondo de una columna de destilación continua multietapa 202 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) y la operación de reflujo total del n-dodecano se realizó con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 15 kPa para formar una capa inactiva que contiene n-dodecano. La cantidad de calor necesario para la evaporación del n-dodecano se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y un rehervidor 204.

30 Un aparato de destilación de película fina 201 (fabricado por KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd., Japón) de 0,1 m² en el área de transferencia de calor se calentó a 220 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 13 kPa. La solución de reacción se recogió en un tanque de almacenamiento 105 en la etapa (1-1), se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior de aparato de destilación de película fina 201 a través de una línea 21 y se realizó la descomposición térmica del difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico para obtener de este modo una mezcla que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilado (fenol). Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de una línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201 y circularon a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21. La mezcla se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22 a 220 °C.

35 La mezcla, que eran componentes de la fase gaseosa, extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y, al mismo tiempo, se suministró n-dodecano a 0,3 kg/h a través de una línea 29 desde un tanque de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación de la mezcla que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 15 kPa. Se condensó un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 en un condensador 203 a través de una línea 25 y se extrajo de forma continua a un depósito de almacenamiento 208 a través de una línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a una columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las primeras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían un 10 % en peso o más de n-dodecano.

40 Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y un rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Se condensó un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 en un condensador 206 a través de una línea 30 y se extrajo de forma continua a un depósito de almacenamiento 209 a través de una línea 32. Una cantidad extraída en estado estacionario fue de aproximadamente 101 g/h.

La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 92,8 %.

5 Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilado se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del n-dodecano satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 2]

10 Etapa (2-1): Producción del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

15 Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto en que: la cantidad de carbonato de difenilo usada se ajustó a 10,5 kg (49 mol); la cantidad de fenol usada se ajustó a 9,24 kg (98,3 mol); y se usaron 3,41 kg (20 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (fabricada por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) en vez de hexametildiamina.

20 Como resultado de analizar la solución después de la reacción (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (2)") por cromatografía líquida, se formó fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico a un rendimiento del 99,1 %.

25 La línea 14 se abrió y la solución de reacción (2) se transfirió a un tanque de almacenamiento 105 a través de la línea 14.

30 Etapa (2-2): Descomposición térmica del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

35 1,3,5-trietilbenceno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) se suministró al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total del 1,3,5-trietilbenceno con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 5 kPa. La cantidad de calor necesario para la evaporación del 1,3,5-trietilbenceno se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204.

40 El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 270 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 13 kPa. La solución de reacción (2) se recogió en el depósito de almacenamiento 105 en la etapa (2-1), se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 y la descomposición térmica del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico se realizó para obtener de este modo una mezcla (2) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilado. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201 y circularon a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21. La mezcla (2) se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

45 La mezcla (2), que eran componentes de la fase gaseosa, extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y, al mismo tiempo, se suministró 1,3,5-trietilbenceno a 0,2 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación de la mezcla (2) que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 era de 200 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían un 30 % en peso o más de 1,3,5-trietilbenceno.

60 Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 150 °C y una presión

en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento con respecto a la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 91,7 %.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de isoforona se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxí se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del 1,3,5-trietilbenceno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 3]

Etapa (3-1): Producción del N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-di(fenil éster del ácido carbámico)

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto en que: la cantidad de carbonato de difenilo usada se ajustó a 13,3 kg (62 mol); la cantidad de fenol usada se ajustó a 11,2 kg (119 mol); y se usaron 3,26 kg (15,5 mol) de 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina) (fabricada por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) en vez de hexametilendiamina.

Como resultado de analizar la solución después de la reacción (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (3)") por cromatografía líquida, se formó N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-di(fenil éster del ácido carbámico) a un rendimiento del 98,8 %.

La línea 14 se abrió y la solución de reacción (3) se transfirió a un tanque de almacenamiento 105 a través de la línea 14.

Etapa (3-2): Descomposición térmica de N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-di(fenil éster del ácido carbámico) y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

Dimetil éter de tetraetilenglicol (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) se suministró al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total del dimetil éter tetraetilenglicol con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 0,1 kPa. La cantidad total de calor necesario para la evaporación del dimetil éter tetraetilenglicol se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través la líneas 26 y 28 y el rehervidor 204.

El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 300 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 2 kPa. La solución de reacción (3) recogida en el depósito de almacenamiento 105 en la etapa (3-1) se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 0,8 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 y la descomposición térmica del N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-di(fenil éster del ácido carbámico) se realizó para obtener de este modo una mezcla (3) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxí. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201 y circularon a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21. La mezcla (3) se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

La mezcla (3), que eran componentes de la fase gaseosa, extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y, al mismo tiempo, se suministró dimetil éter tetraetilenglicol a 0,4 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación de la mezcla (3) que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 era de 200 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 0,1 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían un 30 % en peso o más de dimetil éter tetraetilenglicol.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró

5 haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 240 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 0,1 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso de diisocianato de dicitohexilmetano. El rendimiento con respecto a 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina) fue del 87,2 %.

10 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de dicitohexilmetano se define como Tb y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como Ta, un punto de ebullición normal Tc de dimetil éter tetraetilenglicol satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 4]

15 Etapa (4-1): Producción del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

20 Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto en que: la cantidad de carbonato de difenilo usada se ajustó a 12,2 kg (57 mol); la cantidad de fenol usada se ajustó a 15,2 kg (162 mol); y se usaron 4,43 kg (26 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en vez de hexametildiamina.

25 Como resultado de analizar la solución después de la reacción (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (4)") por cromatografía líquida, se formó fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico a un rendimiento del 97,9 %.

La línea 14 se abrió y la solución de reacción (4) se transfirió a un tanque de almacenamiento 105 a través de la línea 14.

30 Etapa (4-2): Descomposición térmica del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

35 Se suministró difenil éter (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total del difenil éter con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 0,1 kPa. La cantidad total del calor necesario para la evaporación del difenil éter se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204.

40 La descomposición térmica se realizó del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 para obtener una mezcla (4) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxil excepto en que se usó el fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico obtenido en la etapa (4-1).

45 Por otra parte, la separación y recolección del isocianato se realizaron del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 excepto que se suministró difenil éter a 0,4 kg/h en vez de 1,3,5-trietilbenceno. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,2 % en peso del diisocianato de isofoforona. El rendimiento con respecto a la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 91,2 %.

50 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de isofoforona se define como Tb y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como Ta, un punto de ebullición normal Tc de difenil éter satisface $T_a < T_c < T_b$.

55 [Ejemplo 5]

Etapa (5-1): Producción del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

60 Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto en que: la cantidad de carbonato de difenilo usada se ajustó a 14,2 kg (66 mol); la cantidad de fenol usada se ajustó a 13,9 kg (148 mol); y se usaron 2,39 kg (17 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en vez de hexametildiamina.

65

Como resultado de analizar la solución después de la reacción (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (5)") por cromatografía líquida, se formó fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico a un rendimiento del 98,7 %.

5 La línea 14 se abrió y la solución de reacción (5) se transfirió a un tanque de almacenamiento 105 a través de la línea 14.

Etapa (5-2): Descomposición térmica del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico y separación y recolección del isocianato

10 Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

La descomposición térmica se realizó del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 para obtener una mezcla (5) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilado excepto en que se usó el fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico obtenido en la etapa (5-1).

Por otra parte, la separación y recolección del isocianato se realizaron del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 excepto que se suministró tributilamina (fabricada por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a 0,3 kg/h en vez de 1,3,5-trietilbenceno. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 98,4 % en peso de diisocianato de isoforona y que contenía aproximadamente el 0,2 % en peso de compuestos de ebullición ligera que se presume derivan de la tributilamina. El rendimiento con respecto a la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 89,8 %.

25 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de isoforona se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilado se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de la tributilamina satisface $T_a < T_c < T_b$.

30 [Ejemplo 6]

Etapa (6-1): Producción de difenil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-dicarbámico. Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

35 Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto en que: la cantidad de carbonato de difenilo usada se ajustó a 9,42 kg (44,4 mol); la cantidad de fenol usada se ajustó a 10,5 kg (112 mol); y 3,97 kg (20,0 mol) de 4,4'-metilendianilina en vez de hexametildiamina.

40 Como resultado de analizar la solución después de la reacción (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (6)") por cromatografía líquida, se formó difenil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-dicarbámico a un rendimiento del 96,8 %.

45 La línea 14 se abrió y la solución de reacción (6) se transfirió a un tanque de almacenamiento 105 a través de la línea 14.

Etapa (6-2): Descomposición térmica del difenil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

50 Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

Se suministró ftalato de dietilo (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total del ftalato de dietilo con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 0,2 kPa. La cantidad total del calor necesario para la evaporación del ftalato de dietilo se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204.

La descomposición térmica se realizó del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 para obtener una mezcla (6) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilado excepto en que se usó el difenil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-dicarbámico obtenido en la etapa (6-1).

60 Por otra parte, la separación y recolección del isocianato se realizaron del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 excepto que se suministró ftalato de dietilo a 0,5 kg/h en vez de 1,3,5-trietilbenceno. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 98,2 % en peso de

65

diisocianato de difenilmetano y que contenía aproximadamente el 0,8 % en peso de compuestos de ebullición ligera que se presume derivan del ftalato de dietilo. El rendimiento con respecto a 4,4'-metilendianilina fue del 87,4 %.

5 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de difenilmetano se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilado se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del ftalato de dietilo satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 7]

10 Etapa (7-1): Producción de difenil éster del ácido -2,4-dicarbámico

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

15 Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto en que: la cantidad de carbonato de difenilo usada se ajustó a 17,9 kg (83,5 mol); la cantidad de fenol usada se ajustó a 18,0 kg (192 mol); y 3,93 kg (32,1 mol) de 2,4-toluendiamina en vez de hexametildiamina.

20 Como resultado de analizar la solución después de la reacción (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (7)") por cromatografía líquida, se formó difenil éster del ácido toluen-2,4-dicarbámico a un rendimiento del 94,4 %.

La línea 14 se abrió y la solución de reacción (7) se transfirió a un tanque de almacenamiento 105 a través de la línea 14.

25 Etapa (7-2): Descomposición térmica del difenil éster del ácido toluen-2,4-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

30 se suministró 1,3,5-trietilbenceno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total del 1,3,5-trietilbenceno con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 0,2 kPa. La cantidad de calor necesario para la evaporación del 1,3,5-trietilbenceno se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204.

35 La descomposición térmica se realizó del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 para obtener una mezcla (7) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilado excepto en que se usó el difenil éster del ácido toluen-2,4-dicarbámico obtenido en la etapa (7-1).

40 Por otra parte, la separación y recolección del isocianato se realizaron del mismo modo que en la etapa (2-2) del ejemplo 2 excepto que se suministró 1,3,5-trietilbenceno a 0,2 kg/h. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,2 % en peso del diisocianato de 2,4-tolileno. El rendimiento con respecto a la 2,4-toluendiamina fue del 86,0 %.

50 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de 2,4-tolileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilado se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del 1,3,5-trietilbenceno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 8]

Etapa (8-1): Producción de difenil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

55 Se obtuvo una solución de reacción que contenía difenil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "reacción de solución (8)") realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto que se usaron 13,5 kg (63,7 mol) de carbonato de difenilo, 13,8 kg (149 mol) de fenol y 3,22 kg (27,7 mol) de hexametildiamina. Como resultado de analizar la solución de reacción (8) por cromatografía líquida, se formó difenil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico a un rendimiento del 99,5 %.

60 Etapa (8-2): Descomposición térmica del difenil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

65 Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

Se usó decametiltetrasiloxano (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) en vez de n-dodecano para realizar la operación de reflujo total del decametiltetrasiloxano a una presión en la parte superior de la columna ajustada a 0,5 kPa.

5 El aparato de destilación de película fina 201 de 0,1 m² en el área de transferencia de calor se calentó a 220 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución de reacción se recogió en el depósito de almacenamiento 105 en la etapa (8-1), se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 y se realizó la descomposición térmica del difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico difenil éster para obtener de este modo una mezcla que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilo. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201 y circularon a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21. La mezcla se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

15 La mezcla, que eran componentes de la fase gaseosa, extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y, al mismo tiempo, se suministró decametiltetrasiloxano a 0,3 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación de la mezcla que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 15 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametilendiamina fue del 87,1 %.

Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como Tb y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilo se define como Ta, un punto de ebullición normal Tc de decametiltetrasiloxano satisface Ta < Tc < Tb.

[Ejemplo 9]

45 Etapa (9-1): Producción del di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico

Se llevó a cabo la etapa (9-1) usando un aparato mostrado en la FIG. 3.

Se mezclaron 2,4 kg de hexametilendiamina, 85,10 kg de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) y 4,96 kg de urea (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón, grado especial) para preparar una solución de material de partida. Una columna empaquetada 302 de 20 mm de diámetro interior rellena con un material de empaquetado (HELIPACK n.º 3) se calentó a 240 °C y la presión interna de la columna empaquetada 302 se ajustó a aproximadamente 20 kPa. Una solución mixta de la misma composición que la solución de material de partida se introdujo en el interior de la columna empaquetada 302 a través de una línea 31 conectada con el lateral de la parte superior de la columna empaquetada 302. Después de estabilizar las condiciones de operación, la solución de material de partida se introdujo a aproximadamente 1,0 g/min al interior de la columna empaquetada 302 a través de una línea 33 y se hizo reaccionar. La solución de reacción se recogió en un depósito de almacenamiento 305 por medio de la línea 34 conectada con la parte más inferior de la columna empaquetada 302. Por otra parte, los componentes de la fase gaseosa se recogieron a través de una línea 32 conectada con la parte más superior de la columna empaquetada 302 y se condensaron en un condensador 303 mantenido a aproximadamente 85 °C y los componentes se recogieron en un depósito de almacenamiento 304. La solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 305 era de 46,9 kg. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN ¹H, se formó di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 92 % con respecto a la hexametilendiamina en esta solución de reacción.

Etapa (9-2): Descomposición térmica del di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

Se llevó a cabo la etapa (9-2) usando un aparato mostrado en la FIG. 4.

Se calentó un aparato de destilación de película fina 401 a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 1,0 kPa. La solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 305 en la etapa (9-1) se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h al aparato de destilación de película fina 401 a través de una línea 41 conectada con la parte superior del aparato de destilación de película fina 401 para realizar la descomposición térmica del di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico. Por esta descomposición térmica, se obtuvo una mezcla (9) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilado. Por lo demás, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de una línea 43 conectada con el fondo del aparato de destilación de película fina 401, se introdujeron en la parte superior del aparato de destilación de película fina 401 a través de una línea 44 y la línea 41 y se hicieron circular. La mezcla (9) se extrajo como componentes de la fase gaseosa a través de una línea 42.

La mezcla (9), que eran componentes de la fase gaseosa, extraída a través de la línea 42 desde el aparato de destilación de película fina 401 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 402 y, al mismo tiempo, se suministró n-pentadecano (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a través de una línea 49 desde un tanque de almacenamiento 410 para realizar la separación por destilación de la mezcla (9) que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 46 y 48 y un rehervidor 404. La presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 5 kPa. Se condensó un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 402 en los componentes de fase líquida en un condensador 403 a través de una línea 45, se extrajo de forma continua a través de una línea 47 y se suministró a una columna de destilación continua multietapa 405. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las primeras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 42 de la columna de destilación continua multietapa 402 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían un 10 % en peso o más de n-pentadecano.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 47 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 405 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas A1 y A3 y un rehervidor 407. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 405 se condensó en un condensador 406 a través de una línea A0 y se extrajo de forma continua a un depósito de almacenamiento 409 a través de una línea A2.

La solución extraída a través de la línea A2 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso del diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 90,0 %.

Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilado se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de n-pentadecano satisface $T_b < T_c < T_a$.

[Ejemplo 10]

Etapa (10-1): Producción de un compuesto que tiene un grupo ureido

Se llevó a cabo la etapa (10-1) usando un aparato mostrado en la FIG. 5.

En el estado en donde se cerró una línea 55, se alimentaron 66,0 kg de 4-(α,α -dimetilbencil)fenol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) de un depósito de almacenamiento 500 y 7,0 kg de urea de un depósito 501 a un tanque de agitación 503. El tanque de agitación 503 se calentó a 100 °C y se inició la agitación. Se suministraron 3,3 kg de hexametildiamina a aproximadamente 0,1 kg/min desde un depósito de almacenamiento 502 a través de una línea 53 al tanque de agitación 503. Después de completar el suministro de la hexametildiamina, se realizó la agitación durante aproximadamente 2 horas y se muestreó la solución de reacción. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida, se formó 1,6-hexanodiurea. La solución de reacción se transfirió a un depósito de almacenamiento 505.

Etapa (10-2): Producción de di(4-(α,α -dimetilbencil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico

Se llevó a cabo la etapa (10-2) usando el aparato mostrado en la FIG. 3.

Se realizó la etapa (10-2) del mismo modo que en la etapa (9-1) del ejemplo 9 excepto que: se usó la solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 505 en la etapa (10-1) en vez de la solución de material de partida que contiene hexametildiamina, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y urea; y la columna empacada 302 se calentó a

240 °C y la presión interna se ajustó aproximadamente a 5 kPa. La solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 305 era de 70,0 kg. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN ¹H, El di(4-(α,α -dimetilbencil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico se formó a un rendimiento de aproximadamente el 95 % con respecto a hexametilendiamina en esta solución de reacción.

5 Etapa (10-3): Descomposición térmica de di(4-(α,α -dimetilbencil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

10 Se realizó la etapa (10-3) del mismo modo que en la etapa (9-2) del ejemplo 9 excepto que: el aparato de destilación de película fina 401 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 5 kPa; la solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 305 en la etapa (10-2) se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 2,0 kg/h al aparato de destilación de película fina 401 a través de la línea 41; y se suministró a benciltolueno (mezcla isomérica) en vez de n-pentadecano. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 405 se condensó en el condensador 406 a través de la línea A0 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 409 a través de la línea A2.

15 La solución extraída a través de la línea A2 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso del diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametilendiamina fue del 96,5 %.

20 Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como Tb y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como Ta, un punto de ebullición normal Tc de benciltolueno satisface Tb < Tc < Ta.

[Ejemplo 11]

25 Etapa (11-1): Producción de un compuesto que tiene un grupo ureido

Se obtuvo una solución de reacción que contiene 1,6-hexanodiurea realizando el mismo método que en la etapa (10-1) del ejemplo 10 y la solución de reacción se transfirió al depósito de almacenamiento 505.

30 Etapa (11-2): Producción de di(4-(α,α -dimetilbencil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico

35 Se obtuvo una solución de reacción que contenía di(4-(α,α -dimetilbencil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico realizando el mismo método que en la etapa (10-2) del ejemplo 10. El rendimiento del di(4-(α,α -dimetilbencil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico con respecto a hexametilendiamina era de aproximadamente el 95 %.

40 Etapa (11-3): Descomposición térmica de di(4-(α,α -dimetilbencil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

45 Se realizó el mismo método que en la etapa (10-3) del ejemplo 10 excepto que se usó sulfuro de difenilo (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) en vez de benciltolueno (mezcla isomérica). Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 405 se condensó en el condensador 406 a través de la línea A0 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 409 a través de la línea A2.

50 La solución extraída a través de la línea A2 era una solución que contenía aproximadamente el 97 % en peso de diisocianato de hexametileno y que contenía aproximadamente el 0,3 % en peso de compuestos de ebullición ligera que se presume derivan del sulfuro de difenilo. El rendimiento con respecto a la hexametilendiamina fue del 92,2 %.

Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como Tb y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como Ta, un punto de ebullición normal Tc de sulfuro de difenilo satisface Tb < Tc < Ta.

55 [Ejemplo 12]

Etapa (12-1): Producción de un compuesto que tiene un grupo ureido

60 Se realizó la etapa (12-1) del mismo modo que en la etapa (10-1) del ejemplo 10 para obtener una solución de reacción que contenía 3-(ureidometil)-3,5,5-trimetilciclohexilurea excepto que: se usó 1,0 kg de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en vez de hexametilendiamina; se usaron 10,0 kg de 4-fenilfenol en vez de 4-(α,α -dimetilbencil)fenol; y se usaron 1,42 kg de urea.

65 Etapa (12-2): Producción de (4-fenilfenil) éster del ácido 3-((4-fenilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se realizó la etapa (12-2) del mismo modo que en la etapa (9-1) del ejemplo 9 excepto que: se usó la solución de reacción obtenida en la etapa (12-1) en vez de la solución de material de partida que contiene hexametildiamina, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y urea; y la columna empaquetada 302 se calentó a 220 °C y la presión interna de la columna empaquetada 302 se ajustó a aproximadamente 3 kPa. La solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 305 era de 12,4 kg. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN ¹H, se formó (4-fenilfenil) éster del ácido 3-((4-fenilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 92 % con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en esta solución de reacción.

10 Etapa (12-3): Descomposición térmica de (4-fenilfenil) éster del ácido 3-((4-fenilfenoxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico y separación y recolección del isocianato

15 Se realizó la etapa (12-3) del mismo modo que en la etapa (9-2) del ejemplo 9 excepto que: el aparato de destilación de película fina 401 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 3 kPa; la solución de reacción se recogió en el depósito de almacenamiento 305 en la etapa (12-2), se calentó a 120 °C y se suministró a aproximadamente 2,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 401 a través de la línea 41; y se suministró dibencil éter en vez de n-pentadecano. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 405 se condensó en el condensador 406 a través de la línea A0 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 409 a través de la línea A2.

20 La solución extraída a través de la línea A2 era una solución que contenía aproximadamente el 98 % en peso de diisocianato de isoforona y que contenía aproximadamente el 0,8 % en peso de compuestos de ebullición ligera que se presume derivan del dibencil éter. El rendimiento con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina era de aproximadamente el 88,3 %.

25 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de isoforona se define como Tb y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como Ta, un punto de ebullición normal Tc de dibencil éter satisface $T_b < T_c < T_a$.

30 [Ejemplo 13]

Etapa (13-1): Producción del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

35 Se llevó a cabo la etapa (13-1) usando un aparato mostrado en la FIG. 6.

se mezclaron 8,80 kg de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 97,1 kg de fenol y 7,70 kg de urea para preparar una solución de material de partida. Una columna empaquetada 602 se calentó a 220 °C y se introdujo una solución mezclada de la misma composición que la de la solución del material de partida en la columna empaquetada 602 a través de una línea 60 conectada con el lateral de la parte superior de la columna empaquetada 602. Después de estabilizar las condiciones de operación, la solución del material de partida se introdujo a aproximadamente 1,0 g/min al interior de la columna empaquetada 602 a través de la línea 60 y se hizo reaccionar. La solución de reacción se recogió en un depósito de almacenamiento 604 por medio de la línea 63 conectada con la parte más inferior de la columna empaquetada 602. La presión interna era de aproximadamente 0,2 MPa. El amoniaco que se formó se extrajo a través de una línea 62 conectada con la parte más elevada de la columna empaquetada 602. La solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 604 era de 11,2 kg. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN ¹H, se formó fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 94 % con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en esta solución de reacción.

50 Etapa (13-2): Descomposición térmica del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico y separación y recolección del isocianato

Se llevó a cabo la etapa (13-2) usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

55 El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 10 kPa. La solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 604 en la etapa (13-1) se calentó a 100 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h al aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 conectada con la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 para realizar la descomposición térmica del fenil éster del ácido 3-(fenoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Por esta descomposición térmica, se obtuvo una mezcla (13) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxil. Por lo demás, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 conectada con el fondo del aparato de destilación de película fina 201, se introdujeron en la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21 y se hicieron circular. La mezcla (13) se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

65

Los componentes de la fase gaseosa extraídos a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y al mismo tiempo, se suministró cloruro de 4-metilbencilo (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación de la mezcla (13), que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. La presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 5 kPa. Los componentes líquidos destilados desde el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 se extrajeron de forma continua a través de la línea 26 y se suministraron a la columna de destilación continua multietapa 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las segundas placas teóricas tanto de la parte superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían un 30 % en peso o más de cloruro de 4-metilbencilo.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 160 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32.

La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina era de aproximadamente el 87,4 %. Por otra parte, el diisocianato de isoforona obtenido contenía 10 ppm de componentes de cloro.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de isoforona se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de cloruro de 4-metilbencilo satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 14]

Etapa (14-1): Producción de un compuesto que tiene un grupo ureido

se realizó la etapa (14-1) del mismo modo que en la etapa (10-1) del ejemplo 10 para obtener una solución de reacción con contenido de 4,4'-metilbis(ciclohexilurea) excepto que se usaron 3,40 kg (16,2 mol) de 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) (fabricado por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) en vez de hexametildiamina, 73,0 kg (486 mol) de 4-*tert*-butilfenol en vez de 4-(α,α -dimetilbencil)fenol y 3,89 kg (64,8 mol) de urea.

Etapa (14-2): Producción de di(4-*tert*-butilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-dicarbámico

Se realizó la etapa (14-2) del mismo modo que en la etapa (9-1) del ejemplo 9 para recoger una solución de reacción en el depósito de almacenamiento 305 excepto que: se usó la solución de reacción obtenida en la etapa (14-1) en vez de la solución de material de partida que contiene hexametildiamina, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y urea; y la columna empacada 302 se calentó a 220 °C y la presión interna de la columna empacada 302 se ajustó a aproximadamente 3 kPa. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN 1H , se formó di(4-*tert*-butilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-dicarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 90 % con respecto a 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) en esta solución de reacción.

Etapa (14-3): Descomposición térmica del di(4-*tert*-butilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

La descomposición térmica del di(4-*tert*-butilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-dicarbámico se realizó por el mismo método que en la etapa (13-2) del ejemplo 13 excepto que: el aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 0,5 kPa; y se usó la solución de reacción obtenida en la etapa (14-2) en vez de la solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 604 en la etapa (13-1) y se suministró a aproximadamente 1,2 kg/h al aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 conectada con el lateral de la parte superior del aparato de destilación de película fina 201. Por esta descomposición térmica, se obtuvo una mezcla (14) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxil. Por lo demás, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 conectada con el fondo del aparato de destilación de película fina 201, se introdujeron en la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21 y se hicieron circular. La mezcla (14) se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

Los componentes de la fase gaseosa extraídos a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y al mismo tiempo, se suministró fluoreno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación de la mezcla (14), que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. La presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 5 kPa. Los componentes líquidos destilados desde el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 se extrajeron de forma continua a través de la línea 26 y se suministraron a la columna de destilación continua multietapa 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de fluoreno.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 160 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32.

La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso del diisocianato de dicitclohexilmetano. El rendimiento con respecto a 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) era de aproximadamente el 81,5 %.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de dicitclohexilmetano se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de fluoreno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 15]

Etapa (15-1): Producción de di(4-etilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-dicitclohexil)-dicarbámico

Se recogió una solución de reacción en el depósito de almacenamiento 604 realizando el mismo método que en la etapa (13-1) del ejemplo 13 excepto que se usaron 4,50 kg (21,4 mol) de 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) en vez de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 104,6 kg (856 mol) de 4-etilfenol en vez de fenol y 2,70 kg (44,9 mol) de urea. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN 1H , se formó di(4-etilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-dicitclohexil)-dicarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 93 % con respecto a 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) en esta solución de reacción.

Etapa (15-2): Descomposición térmica de di(4-etilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-dicitclohexil)-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

La descomposición térmica de di(4-etilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-dicitclohexil)-dicarbámico se realizó llevando a cabo el mismo método que en la etapa (13-2) del ejemplo 13 excepto que: el aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 260 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 0,5 kPa; y se usó la solución de reacción obtenida en la etapa (15-1) en vez de la solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 604 en la etapa (13-1) y se suministró a aproximadamente 2,0 kg/h al aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 conectada con el lateral de la parte superior del aparato de destilación de película fina 201. Por esta descomposición térmica, se obtuvo una mezcla (15) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxil. Por lo demás, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 conectada con el fondo del aparato de destilación de película fina 201, se introdujeron en la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21 y se hicieron circular. La mezcla (15) se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

Posteriormente, se usó 1-clorododecano (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón,) en vez de cloruro de 4-metilbencilo para realizar la separación por destilación de la mezcla (15), que eran componentes de la fase gaseosa. La presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 0,1 kPa. Los componentes líquidos destilados desde el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 se extrajeron de forma continua a través de la línea 26 y se suministraron a la columna de destilación continua multietapa 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de 1-clorododecano.

5 Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 160 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32.

10 La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso del diisocianato de dicitclohexilmetano. El rendimiento con respecto a 4,4'-metilendis(ciclohexilamina) era de aproximadamente el 85,0 %. Por otra parte, el diisocianato de dicitclohexilmetano obtenido contenía aproximadamente 5 ppm de componentes de cloro.

15 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de dicitclohexilmetano se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de 1-clorododecano satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 16]

20 Etapa (16-1): Producción de di(4-dodecilfenil) éster del ácido toluen-2,4-dicarbámico

25 Se recogió una solución de reacción en el depósito de almacenamiento 305 realizando el mismo método que en la etapa (9-1) del ejemplo 9 excepto que se usaron 5,53 kg (45,3 mol) de 2,4-toluendiamina en vez de hexametildiamina, 237,7 kg (906 mol) de 4-dodecilfenol en vez de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y 8,15 kg (136 mol) de urea. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN 1H , se usó di(4-dodecilfenil) éster del ácido toluen-2,4-dicarbámico a un rendimiento del 90 % con respecto a 2,4-toluendiamina en esta solución de reacción.

30 Etapa (16-2): Descomposición térmica de di(4-dodecilfenil) éster del ácido toluen-2,4-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

35 Se realizó la etapa (16-2) del mismo modo que en la etapa (9-2) del ejemplo 9 excepto que el aparato de destilación de película fina 401 se calentó a 220 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 0,3 kPa; la solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 305 en la etapa (16-1) se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 2,0 kg/h al aparato de destilación de película fina 401 a través de la línea 41; y se suministró n-pentadecano a aproximadamente 0,5 kg/h a través de la línea 49. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 405 se condensó en el condensador 406 a través de la línea A0 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 409 a través de la línea A2.

40 La solución extraída a través de la línea A2 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso de diisocianato de 2,4-tolileno. El rendimiento con respecto a la 2,4-toluendiamina fue del 88,3 %.

45 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de 2,4-tolileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de n-pentadecano satisface $T_b < T_c < T_a$.

[Ejemplo 17]

50 Etapa (17-1): Producción de di(4-*terc*-amilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-dicarbámico

55 Se recogió una solución de reacción en el depósito de almacenamiento 604 realizando el mismo método que en la etapa (13-1) del ejemplo 13 excepto que se usaron 1,64 kg (8,27 mol) de 4,4'-metilendianilina en vez de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 34,0 kg (207 mol) de 4-*terc*-amilfenol en vez de fenol y 1,99 kg (33,1 mol) de urea. Como resultado de analizar esta solución de reacción por cromatografía líquida y RMN 1H , se formó di(4-*terc*-amilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-dicarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 92 % con respecto a 4,4'-metilendianilina en esta solución de reacción.

60 Etapa (17-2): Descomposición térmica di(4-*terc*-amilfenil) éster del ácido de N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

65 La descomposición térmica de di(4-*terc*-amilfenil) éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodil-difenil)-dicarbámico se realizó llevando a cabo el mismo método que en la etapa (13-2) del ejemplo 13 excepto que: el aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 260 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 0,5 kPa; y se usó la solución de reacción obtenida en la etapa (16-1) en vez de la solución de reacción recogida en el depósito de almacenamiento 604 en la etapa (13-1) y se suministró a aproximadamente 1,9 kg/h al aparato de destilación de película fina 201 a

través de la línea 21 conectada con el lateral de la parte superior del aparato de destilación de película fina 201. Por esta descomposición térmica, se obtuvo una mezcla (17) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilo. Por lo demás, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 conectada con el fondo del aparato de destilación de película fina 201, se introdujeron en la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21 y se hicieron circular. La mezcla (17) se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

Posteriormente, se usó benciltolueno en vez de cloruro de 4-metilbencilo para realizar la separación por destilación de la mezcla (17), que eran componentes de la fase gaseosa. La presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 0,1 kPa. Los componentes líquidos destilados desde el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 se extrajeron de forma continua a través de la línea 26 y se suministraron a la columna de destilación continua multietapa 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las segundas placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de benciltolueno.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 160 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32.

La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso de diisocianato de difenilmetano. El rendimiento con respecto a 4,4'-metilendianilina era de aproximadamente el 81,0 %.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de difenilmetano se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilo se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de benciltolueno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 18]

Etapas (18-1): Producción de di(3-metilbutil) éster del ácido N,N'-hexanodil-dicarbámico

Se usó un aparato mostrado en la FIG. 7.

En el estado en donde se cerró una línea 74, se suministraron 9,99 kg (49,5 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) del ejemplo de referencia 1 desde un tanque de almacenamiento 701 a través de una línea 71 a un contenedor de reacción 704 fabricado con SUS y se suministraron 1,15 kg (9,9 mol) de hexametilendiamina (fabricado por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) desde un tanque de almacenamiento 702 a través de una línea 72 al reactor 704. Se ajustó una temperatura de solución dentro del reactor 704 a aproximadamente 80 °C y se suministraron 19,2 g de metóxido sódico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón, una solución al 28 % de metanol) desde un tanque de almacenamiento 703 a través de una línea 73 al reactor 704 fabricado de SUS y se hizo reaccionar.

Como resultado de analizar la solución después de la reacción por cromatografía líquida, se formó di(3-metilbutil) éster del ácido N,N'-hexanodil-dicarbámico a un rendimiento del 99,7 %.

La línea 74 se abrió y la solución de reacción se suministró a una columna 705 que contenía una resina de intercambio iónico ácida (Amberlist-15 (esférica): fabricada por ROHM & HAAS Company) ajustada para eliminar el agua y se mantuvo a 80 °C con una camisa externa, para realizar la neutralización del metóxido sódico. La solución se transfirió a un tanque de depósito 706 a través de una línea 75.

Etapas (18-2): Destilación de componentes de punto de ebullición bajo

La destilación del alcohol se realiza usando un aparato mostrado en la FIG. 8.

La mezcla recogida en el depósito de almacenamiento 706 se alimentó de forma continua en un estado líquido a aproximadamente 0,56 kg/h desde una línea 81 a través un precalentador 801 a la etapa intermedia de una columna de destilación continua multietapa 802 de 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ). La cantidad de calor necesario para la destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 83 y 85 y un rehervidor 804. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 802 se ajustó a 160 °C y una presión en la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 70 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa

802 se condensó en un condensador 803 a través de una línea 82 y se extrajo de forma continua a aproximadamente 86 g/h a un depósito de almacenamiento 805 a través de una línea 84. Desde el fondo de la columna, se realizó extracción continua a aproximadamente 474 g/h a un depósito de almacenamiento 806 a través de la línea 83.

5 La destilación del éster del ácido carbónico se realizó usando un aparato mostrado en la FIG. 9.

10 La mezcla recogida en el depósito de almacenamiento 806 se alimentó de forma continua en estado líquido a aproximadamente 474 g/h desde una línea 91 a través un precalentador 901 a la etapa intermedia de una columna de destilación continua multietapa 902 de 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ). La cantidad de calor necesario para la destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 93 y 95 y un rehervidor 904. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 902 se ajustó a 160 °C y una presión en la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 2,6 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 902 se condensó en un condensador 903 a través de una línea 92 y se extrajo de forma continua a aproximadamente 150 g/h a un depósito de almacenamiento 905 a través de una línea 94. Desde el fondo de la columna, se realizó extracción continua a aproximadamente 87 g/h a un depósito de almacenamiento 906 a través de la línea 93.

20 Como resultado de conducir análisis por cromatografía líquida en la mezcla extraída del depósito de almacenamiento 906, la mezcla contenía aproximadamente el 98,1 % en peso del di(3-metilbutil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico.

25 Etapa (18-3): Descomposición térmica de di(3-metilbutil) éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico y separación por destilación del isocianato

Se usó un aparato mostrado en la FIG. 10.

30 Se suministró 1,2-diclorobenceno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a una columna de destilación continua multietapa 1002 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior relleno con envoltura Dixon (6 mmφ) y se creó el estado en donde el 1,2-diclorobenceno se somete a reflujo total con una presión en la parte superior de la columna ajustado a aproximadamente 1 kPa.

35 Un aparato de destilación de película fina 1001 (fabricado por KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd., Japón) de 0,1 m² en el área de transferencia de calor se calentó a 270 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 13 kPa. La mezcla recogida en el depósito de almacenamiento 906 en la etapa (18-2) se calentó a 160 °C y se suministró a aproximadamente 580 g/h a la parte superior del evaporador de película fina 1001 a través de una línea D0. Por otra parte, se alimentó dilaurato de dibutilestaño (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) a aproximadamente 25,2 g/h a través de una línea D1. Se extrajeron los componentes de la fase líquida a través de una línea D3 desde el fondo de un aparato de destilación de película fina 1001 y se hicieron circular hasta la parte superior del aparato de destilación de película fina 1001 a través de una línea D4. Los componentes de la fase gaseosa se extrajeron a través de una línea D2.

45 Los componentes de la fase gaseosa extraídos a través de la línea D2 desde el aparato de destilación de película fina 1001 se alimentaron a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1002 y al mismo tiempo, se suministró 1,2-diclorobenceno a aproximadamente 0,3 kg/h a través de una línea E4 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas D6 y D8 y un rehervidor 1004. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1002 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 50 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1002 se condensó en un condensador 1003 a través de una línea D5 y se extrajo de forma continua a través de una línea D7. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de una línea D9 desde el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1002. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea D2 de la columna de destilación continua multietapa 1002 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de 1,2-diclorobenceno.

60 los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea D9 se alimentaron de forma continua a la columna de destilación continua multietapa 1005 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas E1 y E3 y un rehervidor 1007. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1005 se condensó en un condensador 1006 a través de una línea E0 y se extrajo de forma continua a un depósito de almacenamiento 1009 a través de una línea E2.

65 Después de 40 horas de operación, los componentes de la fase líquida se extrajeron a aproximadamente 11 g/h a un depósito de almacenamiento 1010 a través de una línea E5.

La solución extraída a través de la línea E2 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso del diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 82,1 %.

5 Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxí se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de 1,2-diclorobenceno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 19]

10 Etapa (19-1): Producción de dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico

Una solución de reacción que contenía dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (18-1) del ejemplo 18 excepto que se usaron 8,76 kg (50,3 mol) del carbonato de dibutilo del ejemplo de referencia 2 en vez de carbonato de bis(3-metilbutilo), se usaron 1,30 kg (11,1 mol) de hexametildiamina y se usaron 20,1 g de metóxido sódico (solución de metanol al 28 %). El rendimiento del dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico fue del 95,3 %. Posteriormente, se realizó neutralización del metóxido sódico y la solución se transfirió al tanque de depósito 706.

20 Etapa (19-2): Destilación de componentes de punto de ebullición bajo

La destilación del alcohol se realizó del mismo modo que en la etapa (18-2) del ejemplo 18 excepto que: la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 706 se alimentó a aproximadamente 1 kg/h desde la línea 81; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 802 se ajustó a 140 °C y la presión en la parte superior de la columna se ajustó a 70 kPa.

25 Posteriormente, se realizó el mismo método que en la etapa (18-2) del ejemplo 18 excepto que: la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 806 se suministró a aproximadamente 540 g/h desde la línea 91 a la columna de destilación continua multietapa 902; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 902 se ajustó a 150 °C y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 3,0 kPa. Como resultado de conducir análisis por cromatografía líquida en la mezcla extraída del depósito de almacenamiento 906, la mezcla contenía aproximadamente el 97,9 % en peso de dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico.

35 Etapa (19-3): Descomposición térmica de dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiil-dicarbámico y separación por destilación del isocianato

Se realizó el mismo método que en la etapa (18-3) del ejemplo 18 excepto que: se usó 1,3,5-trietilbenceno en vez de 1,2-diclorobenceno; el aparato de destilación de película fina 1001 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 13 kPa; y la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 906 en la etapa (19-2) se usó en lugar de la mezcla recogida en el depósito de almacenamiento 906 en la etapa (18-2) y se suministró a aproximadamente 630 g/h a la parte superior del evaporador de película fina 1001.

45 Posteriormente, se suministró 1,3,5-trietilbenceno en vez de 1,2-diclorobenceno a aproximadamente 0,2 kg/h a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1002 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase gaseosa que se forman en el evaporador de película fina 1001. Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea D9 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1005 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida y los concentrados se extrajeron de forma continua al tanque de almacenamiento 1009 a través de la línea E2. La solución extraída a través de la línea E2 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso del diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 80,5 %.

55 Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxí se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del 1,3,5-trietilbenceno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 20]

Etapa (20-1): Producción de butil éster del ácido 3-(butoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

60 Una solución de reacción que contenía butil éster del ácido 3-(butoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (18-1) del ejemplo 18 excepto que se usaron 9,75 kg (56,0 mol) del carbonato de dibutilo del ejemplo de referencia 2 en vez de carbonato de bis(3-metilbutilo), se usaron 1,59 kg (9,33 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en vez de hexametildiamina y 18,0 g de metóxido sódico (solución al 28 % de metanol). El rendimiento del butil éster del ácido 3-(butoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico fue del 94,8 %. Posteriormente, se realizó la neutralización del metóxido sódico y la solución se transfirió al tanque de almacenamiento 706.

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

La destilación del alcohol se realizó del mismo modo que en la etapa (18-2) del ejemplo 18 excepto que: la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 706 se alimentó a aproximadamente 0,9 kg/h desde la línea 81; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 802 se ajustó a 140 °C y la presión en la parte superior de la columna se ajustó a 70 kPa.

Posteriormente, se realizó el mismo método que en la etapa (18-2) del ejemplo 18 excepto que: la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 806 se suministró a aproximadamente 550 g/h desde la línea 91 a la columna de destilación continua multietapa 902; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 902 se ajustó a 150 °C y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 3,0 kPa. Como resultado de conducir análisis por cromatografía líquida en la mezcla extraída del depósito de almacenamiento 906, la mezcla contenía aproximadamente el 98,0 % en peso de butil éster del ácido 3-(butoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

Etapa (20-3): Descomposición térmica de butil éster del ácido 3-(butoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico y separación por destilación del isocianato

Se realizó el mismo método que en la etapa (18-3) del ejemplo 18 excepto que: se usó ciclododecano (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) en vez de 1,2-diclorobenceno; el aparato de destilación de película fina 1001 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 13 kPa; y la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 906 en la etapa (20-2) se usó en lugar de la mezcla recogida en el depósito de almacenamiento 906 en la etapa (18-2) y se suministró a aproximadamente 630 g/h a la parte superior del evaporador de película fina 1001.

Posteriormente, se suministró ciclododecano en vez de 1,2-diclorobenceno a aproximadamente 0,15 kg/h a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1002 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase gaseosa que se forma en el evaporador de película fina 1001. Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea D9 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1005 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida y los concentrados se extrajeron de forma continua al tanque de almacenamiento 1009 a través de la línea E2. La solución extraída a través de la línea E2 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso del diisocianato de isoforona. El rendimiento con respecto a la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 80,5 %.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de isoforona se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de ciclododecano satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 21]

Etapa (21-1): Producción de dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico

Una solución de reacción que contenía dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (18-1) del ejemplo 18 excepto que se usaron 12,8 kg (56,0 mol) del carbonato de bis(2-etilbutilo) del ejemplo de referencia 3 en vez de carbonato de bis(3-metilbutilo), se usaron 1,87 kg (8,90 mol) de 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) en vez de hexametilendiamina y se usaron 22,0 g de metóxido sódico (solución al 28 % de metanol). El rendimiento del dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico fue de 95,3 %. Posteriormente, se realizó la neutralización del metóxido sódico y la solución se transfirió al tanque de almacenamiento 706.

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

La destilación del alcohol se realizó del mismo modo que en la etapa (18-2) del ejemplo 18 excepto que: la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 706 se alimentó a aproximadamente 1,3 kg/h desde la línea 81; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 802 se ajustó a 140 °C y la presión en la parte superior de la columna se ajustó a 70 kPa.

Posteriormente, se realizó el mismo método que en la etapa (18-2) del ejemplo 18 excepto que: la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 806 se suministró a aproximadamente 550 g/h desde la línea 91 a la columna de destilación continua multietapa 902; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 902 se ajustó a 150 °C y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 3,0 kPa. Como resultado de conducir análisis por cromatografía líquida en la mezcla extraída del depósito de almacenamiento 906, la mezcla contenía aproximadamente el 96,9 % en peso de dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico.

Etapa (21-3): Descomposición térmica de dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiiil-diciclohexil)-dicarbámico y separación por destilación del isocianato

5 Se realizó el mismo método que en la etapa (18-3) del ejemplo 18 excepto que: se usó dibencil éter en vez de 1,2-diclorobenceno; el aparato de destilación de película fina 1001 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 13 kPa; y la mezcla recogida en el tanque de almacenamiento 906 en la etapa (21-2) se usó en lugar de la mezcla recogida en el depósito de almacenamiento 906 en la etapa (18-2) y se suministró a aproximadamente 770 g/h a la parte superior del evaporador de película fina 1001.

10 Posteriormente, se suministró dibencil éter en vez de 1,2-diclorobenceno a aproximadamente 0,22 kg/h a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1002 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase gaseosa que se forman en el evaporador de película fina 1001. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1002 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 50 kPa. Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea D9 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1005 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida y los concentrados se extrajeron de forma continua al tanque de almacenamiento 1009 a través de la línea E2. La solución extraída a través de la línea E2 era una solución que contenía aproximadamente el 98,5 % en peso de diisocianato de dicitlohexilmetano y que contenía aproximadamente el 0,7 % en peso de compuestos de punto de ebullición ligera que se presume derivan del dibencil éter. El rendimiento con respecto a 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina) fue del 76,5 %.

15 Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de dicitlohexilmetano se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de dibencil éter satisface $T_a < T_c < T_b$.

25 [Ejemplo 22]

Etapa (22-1): Producción de dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico

30 Una solución de reacción que contenía dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico se obtuvo realizando un método equivalente al de la etapa (13-1) del ejemplo 13 excepto que: se usaron 0,74 kg (6,4 mol) de hexametilendiamina en vez de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, se usaron 28,1 kg (379 mol) de 1-butanol en vez de fenol y se usaron 0,19 kg (3,2 mol) de urea; y la columna empaquetada 602 se calentó a 220 °C. Como resultado de analizarla por cromatografía líquida y RMN 1H , se formó dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 95 % con respecto a hexametilendiamina en esta solución de reacción.

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

40 La destilación del alcohol se realizó usando un aparato mostrado en la FIG. 8.

45 La solución de reacción obtenida en la etapa (22-1) se alimentó de forma continua en un estado líquido a aproximadamente 1,0 kg/h desde la línea 81 a través del precalentador 801 a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 802 de 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mm ϕ). La cantidad de calor necesario para la destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través las líneas 83 y 85 y el rehervidor 804. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 802 se ajustó a 160 °C y una presión en la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 70 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 802 se condensó en el condensador 803 a través de la línea 82 y se extrajo de forma continua a aproximadamente 86 g/h al depósito de almacenamiento 805 a través de la línea 84. Desde el fondo de la columna, se realizó extracción continua a aproximadamente 474 g/h al depósito de almacenamiento 806 a través de la línea 83. Aproximadamente el 99,1 % en peso del dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico se recogió.

55 Etapa (22-3): Descomposición térmica de dibutil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico y separación por destilación del isocianato

Se usó el aparato mostrado en la FIG. 10.

60 Se suministró butilbenceno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a la columna de destilación continua multietapa 1002 y se creó el estado en donde el butilbenceno se puso en reflujo total con una presión en la parte superior ajustada a aproximadamente 0,1 kPa.

65 El aparato de destilación de película fina 1001 se calentó a 270 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución recogida en el tanque de almacenamiento 806 en la etapa (22-2) se calentó a 160 °C y se suministró a aproximadamente 580 g/h a la parte superior del evaporador de película fina 1001 a través de la línea D0. Por otra parte, se alimentó dilaurato de dibutilcinc a aproximadamente 22,1 g/h a través de la línea D1. Los

componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea D3 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 1001 y se hizo circular a la parte superior del aparato de destilación de película fina 1001 a través de la línea D4. Los componentes de la fase gaseosa se extrajeron a través de la línea D2.

5 Los componentes de la fase gaseosa extraídos a través de la línea D2 desde el aparato de destilación de película fina 1001 se alimentaron a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1002 y al mismo tiempo, se suministró butilbenceno a aproximadamente 0,3 kg/h para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesaria para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través la líneas D6 y D8 y el rehervidor 1004. Una temperatura de
10 solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1002 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 50 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1002 se condensó en el condensador 1003 a través de la línea D5 y se extrajo de forma continua a través de la línea D7. Los componentes de la fase líquida se extrajeron desde la línea D9 dispuesta en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1002. Los componentes gaseosos y los componentes
15 líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea D2 de la columna de destilación continua multietapa 1002 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de butilbenceno.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea D9 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1005 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesaria para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través la líneas E1 y E3 y el rehervidor 1007. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1005 se condensó en el condensador 1006 a través de la línea E0 y se
20 extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 1009 a través de la línea E2. Los componentes de la fase líquida se extrajeron al depósito de almacenamiento 1010 a través de la línea E4.

La solución extraída a través de la línea E2 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso del diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 80,5 %.

30 Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de butilbenceno satisface $T_a < T_c < T_b$.

35 [Ejemplo 23]

Etapa (23-1): Producción de (2-etilbutil) éster del ácido 3-((2-etilbutiloxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

40 Una solución de reacción que contenía (2-etilbutil) éster del ácido 3-((2-etilbutiloxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico se obtuvo realizando un método equivalente al de la etapa (13-1) del ejemplo 13 excepto que: se usaron 1,41 kg (8,3 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, se usaron 57,8 kg (249 mol) de 2-etil-1-butanol en vez de fenol y se usaron 1,10 kg (18,2 mol) de urea; y la columna empaquetada 602 se calentó a 220 °C. Como resultado de analizarla por cromatografía líquida y RMN 1H , se formó (2-etilbutil) éster del ácido 3-((2-etilbutiloxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 94 % con respecto a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina en esta solución de reacción.

Etapa (23-2): Destilación de componentes de punto de ebullición bajo

50 Se realizó el mismo método que en la etapa (22-2) del ejemplo 22 excepto que: se usó la solución de reacción obtenida en la etapa (23-1) en vez de la solución de reacción obtenida en la etapa (22-1) y la solución de reacción se alimentó de forma continua a 1,0 kg/h desde la línea 81; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 802 se ajustó a 160 °C y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 70 kPa. Desde el fondo de la columna, se obtuvo una mezcla que contenía aproximadamente el 99,1 % en peso de
55 (2-etilbutil) éster del ácido 3-((2-etilbutiloxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

Etapa (23-3): Descomposición térmica de (2-etilbutil) éster del ácido 3-((2-etilbutiloxi)carbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico y separación por destilación del isocianato

60 Se usó el aparato mostrado en la FIG. 10.

se suministró n-dodecano a la columna de destilación continua multietapa 1002 y se creó el estado en donde el n-dodecano se sometió a reflujo total con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 0,1 kPa.

65

El aparato de destilación de película fina 1001 se calentó a 270 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución recogida en el tanque de almacenamiento 806 en la etapa (23-2) se calentó a 160 °C y se suministró a aproximadamente 580 g/h a la parte superior del evaporador de película fina 1001 a través de la línea D0. Por otra parte, se alimentó dilaurato de dibutilcinc a aproximadamente 20,1 g/h a través de la línea D1. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea D3 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 1001 y se hizo circular a la parte superior del aparato de destilación de película fina 1001 a través de la línea D4. Los componentes de la fase gaseosa se extrajeron a través de la línea D2.

Los componentes de la fase gaseosa extraídos a través de la línea D2 desde el aparato de destilación de película fina 1001 se alimentaron a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1002 y al mismo tiempo, se suministró n-dodecano a aproximadamente 0,3 kg/h para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesaria para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través las líneas D6 y D8 y el rehervidor 1004. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1002 se condensó en el condensador 1003 a través de la línea D5 y se extrajo de forma continua a través de la línea D7. Los componentes de la fase líquida se extrajeron desde la línea D9 dispuesta en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1002. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las primeras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea D2 de la columna de destilación continua multietapa 1002 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de n-dodecano.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea D9 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1005 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesaria para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través las líneas E1 y E3 y el rehervidor 1007. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1005 se condensó en el condensador 1006 a través de la línea E0 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 1009 a través de la línea E2. Los componentes de la fase líquida se extrajeron al depósito de almacenamiento 1010 a través de la línea E5.

La solución extraída a través de la línea E2 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso del diisocianato de isoforona. El rendimiento con respecto a la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 80,6 %.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de isoforona se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del n-dodecano satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 24]

Etapa (24-1): Producción de dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico

Una solución de reacción que contenía dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico se obtuvo realizando un método equivalente al de la etapa (13-1) del ejemplo 13 excepto que: se usaron 1,60 kg (7,6 mol) de 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina) en vez de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, se usaron 28,1 kg (380 mol) de 1-butanol en vez de fenol y se usaron 0,96 kg (16,0 mol) de urea; y la columna empaquetada 602 se calentó a 220 °C. Como resultado de analizarla por cromatografía líquida y RMN 1H , se formó dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 93 % con respecto a 4,4'-metilénbis(ciclohexilamina) en esta solución de reacción.

Etapa (24-2): Destilación de componentes de punto de ebullición bajo

Se realizó el mismo método que en la etapa (22-2) del ejemplo 22 excepto que: se usó la solución de reacción obtenida en la etapa (24-1) en vez de la solución de reacción obtenida en la etapa (22-1) y la solución de reacción se alimentó de forma continua a 1,2 kg/h desde la línea 81; y la temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 802 se ajustó a 160 °C y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 70 kPa. Desde el fondo de la columna, se obtuvo una mezcla que contenía aproximadamente el 99,1 % en peso de dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico.

Etapa (24-3): Descomposición térmica de dibutil éster del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-diciclohexil)-dicarbámico y separación por destilación del isocianato

Se usó el aparato mostrado en la FIG. 10.

Se suministró hexilbenceno a la columna de destilación continua multietapa 1002 y se creó el estado en donde se sometió el hexilbenceno a reflujo total con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 0,1 kPa.

El aparato de destilación de película fina 1001 se calentó a 270 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución recogida en el tanque de almacenamiento 806 en la etapa (24-2) se calentó a 160 °C y se suministró a aproximadamente 580 g/h a la parte superior del evaporador de película fina 1001 a través de la línea D0. Por otra parte, se alimentó dilaurato de dibutilcinc a aproximadamente 20,1 g/h a través de la línea D1. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea D3 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 1001 y se hizo circular a la parte superior del aparato de destilación de película fina 1001 a través de la línea D4. Los componentes de la fase gaseosa se extrajeron a través de la línea D2.

Los componentes de la fase gaseosa extraídos a través de la línea D2 desde el aparato de destilación de película fina 1001 se alimentaron a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1002 y al mismo tiempo, se suministró hexilbenceno a aproximadamente 0,3 kg/h para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesaria para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas D6 y D8 y el rehervidor 1004. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1002 se condensó en el condensador 1003 a través de la línea D5 y se extrajo de forma continua a través de la línea D7. Los componentes de la fase líquida se extrajeron desde la línea D9 dispuesta en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1002. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las primeras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea D2 de la columna de destilación continua multietapa 1002 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de hexilbenceno.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea D9 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1005 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesaria para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas E1 y E3 y el rehervidor 1007. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1005 se condensó en el condensador 1006 a través de la línea E0 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 1009 a través de la línea E2. Los componentes de la fase líquida se extrajeron al depósito de almacenamiento 1010 a través de la línea E4.

La solución extraída a través de la línea E2 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso de diisocianato de dicitlohexilmetano. El rendimiento con respecto a 4,4'-metilbis(ciclohexilamina) fue del 75,1 %.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de dicitlohexilmetano se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de hexilbenceno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 25]

Etapa (25-1): Producción del di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodil-dicarbámico

se obtuvo di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodil-dicarbámico a un rendimiento de aproximadamente el 92 % con respecto a hexametilendiamina realizando el mismo método que el de la etapa (9-1) del ejemplo 9 excepto que se usaron 2,4 kg (20,7 mol) de hexametilendiamina, 127,9 kg (620 mol) de 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y 4,97 kg de urea.

Etapa (25-2): Descomposición térmica del di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

Se usó un aparato mostrado en la FIG. 11.

Un aparato de destilación de película fina 1101 se calentó a 280 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 1,0 kPa. La solución de reacción recogida en el tanque de almacenamiento 305 en la etapa (25-1) se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h al aparato de destilación de película fina 1101 a través de una línea F1 conectada con un lateral de la parte superior del aparato de destilación de película fina 1101 para realizar la descomposición térmica del di(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil) éster del ácido N,N'-hexanodil-dicarbámico. Por esta descomposición térmica, se obtuvo una mezcla (25) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxil. Por lo demás, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de una línea F3 conectada con el fondo del aparato de destilación de película fina 1101, se introdujeron en la parte superior del aparato de destilación de película fina 1101 a través de una línea F4 y la línea F1 y se hicieron circular. La mezcla (25) se extrajo como componentes de la fase gaseosa a través de una línea F2 y después se condensó a un líquido en un condensador 1111 operado a aproximadamente 80 °C.

La mezcla (25) licuada en el condensador 1111 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de una columna de destilación continua multietapa 1102 a través de una línea G5 y al mismo tiempo, se suministró n-pentadecano a través de una línea F9 desde un tanque de almacenamiento 1110 para realizar la separación por destilación de la mezcla (25). La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la

5 solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas F6 y F8 y un rehervidor 1104. La presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1102 se condensó en los componentes de la fase líquida 1103 a través de una línea F5, se extrajo de forma continua a través de una línea F7 y se suministró a una columna de destilación continua multietapa 1105. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea G5 de la columna de destilación continua multietapa 1102 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de n-pentadecano.

10 Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea F7 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 1105 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas G1 y G3 y un rehervidor 1107. La temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 1105 fue de 150 °C y la presión en la parte superior de la columna fue de aproximadamente el 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 1105 se condensó en un condensador 1106 a través de una línea G0 y se extrajo de forma continua a un depósito de almacenamiento 1109 a través de una línea G2.

20 La solución extraída a través de la línea G2 era una solución que contenía aproximadamente el 99 % en peso del diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 62,8 %.

25 Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilado se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de n-pentadecano satisface $T_b < T_c < T_a$.

[Ejemplo 26]

Etapa (26-1): Producción de dimetil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico

30 Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 1.

35 Una solución de reacción que contenía dimetil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico (en lo sucesivo en el presente documento, también denominada "solución de reacción (26)") se obtuvo realizando el mismo método que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 excepto que se usaron 15,8 kg (99,2 mol) de carbonato de metilfenilo en vez de carbonato de difenilo, 11,7 kg (124 mol) de fenol y 2,88 kg (24,8 mol) de hexametildiamina. Como resultado de analizar la solución de reacción (26) por cromatografía líquida, se formó dimetil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico a un rendimiento del 94,5 %.

40 Etapa (26-2): Descomposición térmica de dimetil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

45 Se usó p-xileno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) en vez de n-dodecano y la operación de reflujo total del p-xileno se realizó con una presión en la parte superior de la columna ajustada a 10 kPa.

50 El aparato de destilación de película fina 201 de 0,1 m² en el área de transferencia de calor se calentó a 290 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 15 kPa. La solución de reacción se recogió en el tanque de almacenamiento 105 en la etapa (26-1) se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 y la descomposición térmica del dimetil éster del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico se realizó para obtener de este modo una mezcla que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilado. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201 y circularon a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21. La mezcla se extrajo en forma de componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

60 La mezcla, que eran componentes de la fase gaseosa, extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y, al mismo tiempo, se suministró p-xileno a aproximadamente 1,0 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación de la mezcla que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las primeras placas teóricas tanto superior como inferior

con respecto a la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de p-xileno.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 de aproximadamente 5 cm de diámetro interior rellena con envoltura Dixon (6 mmφ) para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de 150 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1,5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 80,0 %.

Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxil se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de p-xileno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 27]

Etapla (27-1): Producción de dicloruro de N,N'-hexanodiiil-dicarbámico

Se usó un aparato mostrado en la FIG. 12. se alimentaron 25 kg de clorobenceno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a un tanque de agitación 1203 a través de una línea H1 y se alimentaron 1,2 kg (10,3 mol) de hexametildiamina al tanque de agitación 1203 a través de una línea H2 y se mezcló en una solución uniforme, que se enfrió después a -10 °C. Se sopó fosgeno en estado gaseoso dentro de la solución mixta desde una línea H3 para realizar la reacción. El fosgeno y el cloruro de hidrógeno redundantes que se formaron como subproductos se eliminaron del sistema mediante una línea H5. Asimismo, la presión dentro del sistema se redujo a 1 kPa y el fosgeno y el cloruro de hidrógeno redundantes se eliminaron del sistema. La solución de reacción obtenida que contenía dicloruro del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico.

Etapla (27-2): Descomposición térmica de dicloruro del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico y separación y recolección del isocianato

La descomposición térmica del dicloruro del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico se realizó usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

Se suministró clorobenceno al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y la operación de reflujo total del clorobenceno se realizó con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 1 kPa.

El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 140 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 2 kPa. La solución de reacción obtenida en la etapa (27-1) se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21, con esta refrigerada y se realizó la descomposición térmica del dicloruro del ácido N,N'-hexanodiiil-dicarbámico para obtener de este modo un gas mixto que contenía un isocianato y un cloruro de hidrógeno. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201. La mezcla gaseosa se extrajo a través de la línea 22.

La mezcla gaseosa extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y al mismo tiempo, se suministró clorobenceno a 0,2 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación del gas mezclado. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Una temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 era de 200 °C y una presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 5 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de clorobenceno.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los

componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. La temperatura de solución en el fondo de la columna de destilación continua multietapa 205 era de aproximadamente 60 °C y la presión en la parte superior de la columna era de aproximadamente 1 kPa. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 97,1 % en peso del diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametilendiamina fue del 90,1 %.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del cloruro de hidrógeno se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de clorobenceno satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 28]

Etapa (28-1): Descomposición térmica de di(O-fenil) del ácido N,N'-hexanodil-bis-tiocarbámico y separación y recolección del isotiocianato

La descomposición térmica de di(O-fenil) del ácido N,N'-hexanodil-bis-tiocarbámico se realizó usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

Se suministró n-dodecano al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total de n-dodecano con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 1 kPa.

El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 290 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 2 kPa. Una solución de reacción obtenida de una manera similar a la de la etapa (26-1) se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21, que estaba refrigerada y se realizó la descomposición del di(O-fenil) del ácido N,N'-hexanodil-bis-tiocarbámico para obtener de este modo un gas mixto que contenía un isotiocianato y fenol. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201. La mezcla gaseosa se extrajo a través de la línea 22.

La mezcla gaseosa extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y al mismo tiempo, se suministró n-dodecano a 0,3 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación del gas mixto. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de n-dodecano.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 93,1 % en peso del diisocianato de hexametileno.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del fenol se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del n-dodecano satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 29]

Etapa (29-1): Descomposición térmica de di(S-fenil) del ácido N,N'-hexanodil-bis-tiocarbámico y separación y recolección del isocianato

La descomposición térmica de di(S-fenil) del ácido N,N'-hexanodil-bis-tiocarbámico se realizó usando un aparato mostrado en la FIG. 2.

Se suministró n-dodecano al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total de n-dodecano con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 1 kPa.

El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 290 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 2 kPa. Una solución de reacción obtenida de una manera similar a la de la etapa (26-1) se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21, con esta refrigerada y se realizó la descomposición térmica del di(S-fenil) del ácido N,N'-hexanodiiil-bis-tiocarbámico para obtener de este modo un gas mixto que contenía un isocianato y bencenotiol. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201. La mezcla gaseosa se extrajo a través de la línea 22.

La mezcla gaseosa extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y al mismo tiempo, se suministró n-dodecano a 0,3 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación del gas mixto. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa 202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de n-dodecano.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 95,0 % en peso del diisocianato de hexametileno.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del bencenotiol se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del n-dodecano satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo 30]

Etapa (30-1): Descomposición térmica de difenilo del ácido N,N'-hexanodiiil-bis-ditiocarbámico y separación y recolección del isotiocianato

La descomposición térmica del difenilo del ácido N,N'-hexanodiiil-bis-ditiocarbámico se realizó usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

Se suministró n-dodecano al fondo de la columna de destilación continua multietapa 202 y se realizó la operación de reflujo total de n-dodecano con una presión en la parte superior de la columna ajustada a aproximadamente 1 kPa.

El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 290 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 2 kPa. Una solución de reacción obtenida de una manera similar a la de la etapa (26-1) se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21, que estaba refrigerada y se realizó la descomposición térmica del difenilo del ácido N,N'-hexanodiiil-bis-tiocarbámico para obtener de este modo un gas mixto que contenía un isotiocianato y bencenotiol. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201. La mezcla gaseosa se extrajo a través de la línea 22.

La mezcla gaseosa extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 y al mismo tiempo, se suministró n-dodecano a 0,3 kg/h a través de la línea 29 desde el depósito de almacenamiento 210 para realizar la separación por destilación del gas mixto. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205. Los componentes gaseosos y los componentes líquidos en las terceras placas teóricas tanto superior como inferior en relación con la posición de la línea 22 de la columna de destilación continua multietapa

202 se analizaron en estado estacionario y la operación se realizó de modo que todas contenían el 30 % en peso o más de n-dodecano.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehedidor 207. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 90,3 % en peso del diisotiocianato de hexametileno.

Por lo demás, en el caso en el que el punto de ebullición normal del diisotiocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del bencenotiol se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c del n-dodecano satisface $T_a < T_c < T_b$.

[Ejemplo de referencia 1] Producción de carbonato de bis(3-metilbutilo) etapa (1-1): Producción de catalizador de dialquilestaño

se pusieron 625 g (2,7 mol) de óxido de di-n-butilestaño (fabricado por Sankio Organic Chemicals Co., Ltd., Japón) y 2020 g (22,7 mol) de 3-metil-1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en un matraz con forma de berenjena de 5000 ml (capacidad). Al matraz se le añadió un evaporador (fabricado por SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD., Japón, R-144) conectado con un baño de aceite (fabricado por MASUDA CORP., Japón, OBH-24) con un termostato, una bomba de vacío (fabricado por ULVAC KIKO, INC., Japón, G-50A) y un controlador de vacío (fabricado por OKANO WORKS, LTD., Japón, VC-10S). La salida de la válvula de purga del evaporador se conectó con una línea para el nitrógeno gaseoso que fluía a presión normal. Después, la presión dentro del sistema se redujo cerrando la válvula de purga del evaporador, la válvula de purga se abrió de forma gradual para permitir que el nitrógeno fluya dentro del sistema, el cual volvió a presión normal. La temperatura del baño de aceite se ajustó a aproximadamente 145 °C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y la rotación del evaporador se inició. La destilación del 3-metil-1-butanol que contenía agua comenzó cuando se calentó durante aproximadamente 40 minutos en atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. Después se mantuvo este estado durante 7 horas, la válvula de purga se cerró para reducir de forma gradual la presión dentro del sistema y el exceso de 3-metil-1-butanol se destiló en el estado en donde la presión dentro del sistema era de 74 a 35 kPa. Después de que no saliera más fracción, el matraz se sacó del baño de aceite. Después se enfrió el matraz hasta aproximadamente temperatura ambiente (25 °C), la válvula de purga se abrió de forma gradual para volver la presión dentro del sistema a presión atmosférica. Se obtuvieron 886 g de la solución de reacción en el matraz. Desde el resultado de los análisis de la RMN ^{119}Sn , ^1H , ^{13}C , se confirmó que se obtuvo 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)-diestannoxano a un rendimiento del 99 % con respecto a óxido de di-n-butilestaño. Se repitieron procedimientos similares 12 veces para obtener 10635 g en total de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)-diestannoxano.

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

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) en un aparato de producción continua como se muestra en la FIG. 13. A un reactor de torre 1302 de 151 mm de diámetro interior y 5040 mm de longitud eficaz de llenado con un material de empaquetamiento Metal Gauze CY (fabricado por Sulzer Chemtech Ltd., Suiza), el 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano producido anteriormente se suministró a 4388 g/h desde una línea J4 y 3-metil-1-butanol purificado en una columna de destilación continua multietapa 1301 se suministró a 14953 g/h desde una línea J2. El reactor 1302 se ajustó con un calentador y un rehedidor 1312 tal que la temperatura de solución se llevó a 160 °C y se ajustó con una válvula reguladora de presión tal que la presión se llevó a aproximadamente 120 kPa-G. El tiempo de residencia dentro del reactor era de aproximadamente 17 minutos. se transfirieron 15037 g/h de 3-metil-1-butanol que contenía agua a través de una línea J3 desde la parte superior del reactor y 825 g/h de 3-metil-1-butanol a través de una línea J1 a la columna de destilación continua multietapa 1301 que se relleno con un material de empaquetado Metal Gauze CY y se equipó con un rehedidor 1311 y un condensador 1321 y se realizó la purificación por destilación. Por encima de la columna de destilación 1301, se condensó una fracción que contenía una alta concentración de agua en el condensador 1321 y se recogió. El 3-metil-1-butanol purificado se transfirió al reactor de torre 1302 a través de la línea J2 localizado por debajo de la columna de destilación continua multietapa 1301. Una composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño que contenía di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi)estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano se obtuvo desde la parte inferior del reactor de torre 1302 y se suministró a un aparato de destilación de película fina 1303 (fabricado por KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd., Japón) a través de una línea J5. Se destiló el 3-metil-1-butanol en el aparato de destilación de película fina 1303 y se devolvió al reactor de torre 1302 a través un condensador 1323, una línea J8 y la línea J4. La composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se transfirió a través de una línea J7 desde la parte inferior del aparato de destilación de película fina 1303 y se suministró a un autoclave 1304 con el caudal de di-n-butilbis(3-metilbutiloxi)estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)-diestannoxano ajustado a aproximadamente 5130 g/h. El dióxido de carbono se suministró a 973 g/h desde una línea J9 al autoclave 1304 y la presión interna del autoclave 1304 se mantuvo a 4 MPa-G. La

temperatura en el autoclave 1304 se ajustó a 120 °C, un tiempo de residencia se ajustó a aproximadamente 4 horas y la reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se realizó para obtener una solución de reacción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). La solución de reacción se transfirió mediante una línea J10 y una válvula reguladora hasta un descarbonador 1305 mediante el cual se eliminó el dióxido de carbono residual y el dióxido de carbono se recogió desde una línea J11. Después, la solución de reacción se transfirió a través de una línea 12 a un aparato de destilación de película fina 1306 (fabricado por KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd., Japón) ajustado a aproximadamente 142 °C y aproximadamente 0,5 kPa y se suministró a un caudal de 1, 1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)-diestannoxano ajustado a aproximadamente 4388 g/h, para obtener una fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo), mientras los residuos de la evaporación se hicieron circular al reactor de torre 1302 a través de una línea J13 y la línea J4, con el caudal de 1,1,3,3-tetra-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)-diestannoxano ajustado a aproximadamente 4388 g/h. La fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) se suministró a 959 g/h a través de un condensador 1326 y una línea de transporte J14 hasta una columna de destilación continua multietapa 1307 que estaba rellena con material de empaquetado Metal Gauze CY y equipada con un rehervidor 1317 y un condensador 1327 y después se realizó purificación por destilación, se obtuvo un 99 % en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) a 944 g/h desde una línea de recolección J15. Como resultado del análisis de la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño de la línea de transporte J13 por RMN ¹¹⁹Sn, ¹H, ¹³C, 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano estaba contenido y di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi)estaño no estaba contenido. Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 240 horas, la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se extrajo a 18 g/h desde una línea de extracción J16, mientras el 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi)diestannoxano producido por el método descrito anteriormente se suministró a 18 g/h desde una línea J17.

[Ejemplo de referencia 2] Producción de carbonato de dibutilo

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

se pusieron 692 g (2,78 mol) de óxido de di-n-butilestaño y 2001 g (27 mol) de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en un matraz con forma de berenjena de 3000 ml (capacidad). El matraz que contenía la mezcla en forma de suspensión de color blanco se unió a un evaporador conectado con un baño de aceite con un termostato, una bomba de vacío y un controlador de vacío. La salida de la válvula de purga del evaporador se conectó con una línea para el nitrógeno gaseoso que fluía a presión normal. Después, la presión dentro del sistema se redujo cerrando la válvula de purga del evaporador, la válvula de purga se abrió de forma gradual para permitir que el nitrógeno fluya dentro del sistema, el cual volvió a presión normal. La temperatura del baño de aceite se ajustó a 126 °C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y la rotación del evaporador se inició. Después de realizar agitación rotatoria y calentamiento durante aproximadamente 30 minutos a presión normal con la válvula de purga del evaporador abierta, la solución mixta se hirvió y comenzó la destilación de los componentes de punto de ebullición bajo. Después se mantuvo este estado durante 8 horas, la válvula de purga se cerró para reducir de forma gradual una presión dentro del sistema y los componentes de punto de ebullición bajo residuales se destilaron en el estado en donde la presión dentro del sistema era de 76 a 54 kPa. Después de que no salieran más componentes de punto de ebullición bajo, el matraz se sacó del baño de aceite. La solución de reacción se volvió una solución transparente. Después, el matraz se sacó del baño y la válvula de purgado se abrió de forma gradual para volver la presión dentro del sistema a presión atmosférica. Se obtuvieron 847 g de la solución de reacción en el matraz. Desde el resultado de los análisis de la RMN ¹¹⁹Sn, ¹H, ¹³C, se obtuvo un producto de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano a un rendimiento del 99 % con respecto a óxido de di-n-butilestaño. Se repitieron procedimientos similares 12 veces para obtener 10180 g en total de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano.

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

Se produjo éster del ácido carbónico en el aparato de producción continua mostrado en la FIG. 13. Al reactor de torre 1302 de 151 mm de diámetro interior y 5040 mm de longitud eficaz de llenado con un material de empaquetado Mellapak 750Y (fabricado por Sulzer Chemtech Ltd., Suiza), el 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano producido en la etapa (II-1) se suministró a 4201 g/h desde la línea de suministro J4 y 1-butanol purificado en la columna de destilación continua multietapa 1301 se suministró a 24717 g/h desde la línea J2. El interior del reactor se ajustó con un calentador y el rehervidor 1312 tal que la temperatura de solución se llevó a 160 °C y se ajustó con una válvula reguladora de presión tal que la presión se llevó aproximadamente a 120 kPa-G. Un tiempo de residencia dentro del reactor fue de aproximadamente 10 minutos. se transfirieron 24715 g/h de 1-butanol que contenía agua a través de la línea J3 desde la parte superior del reactor y 824 g/h de 1-butanol a través de la línea de suministro J1 a la columna de destilación continua multietapa 1301 que estaba rellena con un material de empaquetado Metal Gauze CY (fabricado por Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y equipada con el rehervidor 1311 y el condensador 1321 y se realizó la purificación por destilación. Por encima de la columna de destilación continua multietapa 1301, se condensó una fracción que contenía una alta concentración de agua en el condensador 1321 y se recogió. El 1-butanol purificándose transfirió a través de la línea J2 localizada por debajo de la columna de destilación continua multietapa 1301. Una composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño que contenía óxido de di-n-butilestaño-di-n-butilo y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano se obtuvo desde la parte inferior del reactor de torre 1302 y se suministró al aparato de destilación de película fina 1303 (fabricado por KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd., Japón) a través de la línea J5. Se destiló 1-butanol en el aparato de destilación de película fina 1303 y se devolvió al reactor de torre

1302 a través del condensador 1323, la línea de transporte J8 y la línea de transporte J4. La composición de catalizador del alcóxido de alquilestaño se transfirió a través de la línea J7 desde la parte inferior del aparato de destilación de película fina 1303 y se suministró al autoclave 1304 con el caudal de los componentes activos de óxido de di-n-butilestaño-di-n-butilo y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano ajustado a aproximadamente 4812 g/h. Se suministró dióxido de carbono a 973 g/h mediante la línea de suministro J9 al autoclave y la presión interna del autoclave se mantuvo a 4 MPa-G. Una temperatura en el autoclave se ajustó a 120 °C, se ajustó un tiempo de residencia a aproximadamente 4 horas y la reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se realizó para obtener una solución de reacción que contenía carbonato de dibutilo. La solución de reacción se transfirió mediante la línea J10 y una válvula reguladora del descarbonador 1305 por la que el dióxido de carbono residual se eliminó y el dióxido de carbono se recogió desde la línea J11. Después, la solución de reacción se transfirió a través de la línea 12 al aparato de destilación de película fina 1306 (fabricado por KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd., Japón) ajustado a 140 °C y aproximadamente 1,4 kPa y se suministró con el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano ajustado a aproximadamente 4201 g/h, para obtener una fracción que contenía carbonato de dibutilo, mientras que los residuos de la evaporación se hicieron circular al reactor de torre 1302 a través de la línea J13 y la línea J4, con el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano ajustado a aproximadamente 4201 g/h. La fracción que contenía carbonato de dibutilo se suministró a 830 g/h a través del condensador 1326 y la línea J14 a la columna de destilación 1307 que se rellenó con un material de empaquetado Metal Gauze CY (fabricado por Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y se equipó con el rehervidor 1317 y el condensador 1327 y después de realizar purificación por destilación, se obtuvo un 99 % en peso de carbonato de dibutilo a 814 g/h desde la línea de transporte J15. Como resultado de conducir análisis de la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño desde la línea de transporte J13 por RMN ¹¹⁹Sn, ¹H, ¹³C, 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano estaba contenido y óxido de di-n-butilestaño-di-n-butilo no estaba contenido. Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 600 horas, la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se extrajo a 16 g/h desde la línea de extracción J16, mientras el 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi)-diestannoxano producido en la etapa (II-1) se suministró a 16 g/h desde la línea J17.

[Ejemplo de referencia 3] Producción de carbonato de bis(2-etilbutilo) etapa (III-1): Producción de catalizador de dialquilestaño

Se pusieron 893 g (2,48 mol) de óxido de di-n-octilestaño (fabricado por Sankio Organic Chemicals Co., Ltd., Japón) y 2403 g (23,6 mol) de 2-etil-1-butanol en un matraz con forma de berenjena de 5000 ml (capacidad). El matraz se unió a un evaporador conectado con un baño de aceite con un termostato, una bomba de vacío y un controlador de vacío. La salida de la válvula de purga del evaporador se conectó con una línea para el nitrógeno gaseoso que fluía a presión normal. Después, la presión dentro del sistema se redujo cerrando la válvula de purga del evaporador, la válvula de purga se abrió de forma gradual para permitir que el nitrógeno fluya dentro del sistema, el cual volvió a presión normal. La temperatura del baño de aceite se ajustó a aproximadamente 165 °C, el matraz se sumergió en el baño de aceite y la rotación del evaporador se inició. La destilación de 2-etil-1-butanol que contenía agua comenzó cuando se calentó durante aproximadamente 40 minutos en atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. Después se mantuvo este estado durante 7 horas, la válvula de purga se cerró para reducir de forma gradual una presión dentro del sistema y el exceso de 2-etil-1-butanol se destiló en el estado en donde la presión dentro del sistema era de 74 a 25 kPa. Después de que no saliera más fracción, el matraz se sacó del baño de aceite. Después se enfrió el matraz hasta aproximadamente temperatura ambiente (25 °C), el matraz se sacó del baño y la válvula de purgado se abrió de forma gradual para volver la presión dentro del sistema a presión atmosférica. Se obtuvieron 1125 g de la solución de reacción en el matraz. Desde el resultado de los análisis de la RMN ¹¹⁹Sn, ¹H, ¹³C, se confirmó que se había obtenido 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)-diestannoxano a un rendimiento del 99 % con respecto a óxido de di-n-octilestaño. Se repitieron procedimientos similares 12 veces para obtener 13510 g en total de 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)-diestannoxano.

Etapa (III-2): Producción de éster del ácido carbónico y recolección de la composición de catalizador de dialquilestaño en forma inactivada

Se produjo éster del ácido carbónico en el aparato de producción continua mostrado en la FIG. 13. Al reactor de torre 1302 de 151 mm de diámetro interior y 5040 mm de longitud eficaz de llenado con un material de empaquetado Metal Gauze CY, el 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano producido anteriormente se suministró a 6074 g/h desde la línea J4 y 2-etil-1-butanol purificado en la columna de destilación continua multietapa 1301 se suministró a 12260 g/h desde la línea J2. El reactor 1302 se ajustó con un calentador y el rehervidor 1312 tal que la temperatura de la solución se llevó a 160 °C y se ajustó con una válvula reguladora de presión tal que la presión se llevó aproximadamente a 120 kPa-G. Un tiempo de residencia dentro del reactor era de aproximadamente 17 minutos. se transfirieron 12344 g/h de 2-etil-1-butanol que contenía agua a través de la línea J3 desde la parte superior del reactor y 958 g/h de 2-etil-1-butanol a través de la línea J1 se transfirieron a la columna de destilación continua multietapa 1301 que se rellenó con un material de empaquetado Metal Gauze CY y equipado con el rehervidor 1311 y el condensador 1321 se realizó purificación por destilación. Por encima de la columna de destilación continua multietapa 1301, se condensó una fracción que contenía una alta concentración de agua en el condensador 1321 y se recogió. El 2-etil-1-butanol purificado se transfirió a reactor de torre 1302 a través de la línea J2 localizada por debajo de la columna de destilación continua multietapa 1301. Una composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño que contenía di-n-octil-bis(2-etilbutiloxi)estaño y 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano

se obtuvo desde la parte inferior del reactor de torre 1302 y se suministró al aparato de destilación de película fina 1303 a través de la línea J5. Se destiló 2-etil-1-butanol en el aparato de destilación de película fina 1303 y se devolvió al reactor de torre 1302 a través del condensador 1323, la línea J8 y la línea J4. La composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se transfirió a través de la línea J7 desde la parte inferior del aparato de destilación de película fina 1303 y se suministró al autoclave 1304 con el caudal de di-n-octil-bis(2-etilbutiloxi)estaño y 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano ajustado a aproximadamente 6945 g/h y. Se suministró dióxido de carbono a 973 g/h desde la línea J9 al autoclave y el autoclave se ajustó a 4 MPa-G. Una temperatura en el autoclave se ajustó a 120 °C, un tiempo de residencia se ajustó a aproximadamente 4 horas y la reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se realizó para obtener una solución de reacción que contenía carbonato de bis(2-etilbutilo). La solución de reacción se transfirió mediante la línea J10 y una válvula reguladora del descarbonatador 1305 por la que el dióxido de carbono residual se eliminó y el dióxido de carbono se recogió desde la línea J11. Después, la solución de reacción se transfirió a través de la línea 12 al aparato de destilación de película fina 1306 ajustado a aproximadamente 142 °C y aproximadamente 0,5 kPa y se suministró con el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano ajustado a aproximadamente 6074 g/h, para obtener una fracción que contenía carbonato de bis(2-etilbutilo), mientras que los residuos de la evaporación se hicieron circular al reactor de torre 1302 a través de la línea J13 y la línea J4, con el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano ajustado a aproximadamente 6074 g/h. La fracción que contenía carbonato de bis(2-etilbutilo) se suministró a 959 g/h a través del condensador 1326 y la línea J14 de la columna de destilación 1307 que estaba rellena con material de empacado Metal Gauze CY equipada con el rehervidor 1317 y el condensador 1327 y después se realizó la purificación por destilación, se obtuvo un 99 % en peso de carbonato de bis(2-etilbutilo) a 1075 g/h desde la línea de recolección J15. Como resultado de conducir análisis de la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño a partir de la línea J13 por RMN ¹¹⁹Sn, ¹H, ¹³C, 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano estaba contenido y di-n-octil-bis(2-etilbutiloxi)estaño no estaba contenido. Después de realizar la operación continua durante aproximadamente 220 horas, la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se extrajo a 18 g/h desde la línea de extracción J16, mientras el 1,1,3,3-tetra-n-octil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano producido por el método descrito anteriormente se suministró a 18 g/h desde la línea de suministro J17.

[Ejemplo Comparativo 1]

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

Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 para obtener una solución de reacción (a) que contiene difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico excepto que se usaron 13,40 kg (63 mol) de carbamato de difenilo (fabricado por Sigma-Aldrich Corp., EEUU), 9,96 kg (106 mol) de fenol (fabricado por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) y 2,44 kg (21 mol) de hexametilendiamina (fabricado por Sigma-Aldrich Corp., EEUU) como materia de partida.

Como resultado de analizar la solución de reacción (a) por cromatografía líquida, se formó difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico a un rendimiento del 99,2 %.

Etapa (a-2): Descomposición térmica de difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

El aparato de destilación de película fina 201 se calentó a 220 °C y la presión interna se ajustó a aproximadamente 13 kPa. La solución de reacción (a) recogida en el tanque de almacenamiento 105 en la etapa (a-1) se calentó a 150 °C y se suministró a aproximadamente 1,0 kg/h a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 21 y la descomposición térmica del difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico se realizó para obtener una mezcla (a) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxil. Los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 23 desde el fondo del aparato de destilación de película fina 201 y circularon a la parte superior del aparato de destilación de película fina 201 a través de la línea 24 y la línea 21. La mezcla (a) como componentes de la fase gaseosa a través de la línea 22.

La mezcla (a), que eran componentes de la fase gaseosa, extraída a través de la línea 22 desde el aparato de destilación de película fina 201 se alimentó de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 202 para realizar la separación por destilación de la mezcla (a) que eran componentes de la fase gaseosa. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 26 y 28 y el rehervidor 204. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 202 se condensó en el condensador 203 a través de la línea 25 y se extrajo de forma continua a través de la línea 27. Por otro lado, los componentes de la fase líquida se extrajeron a través de la línea 26 desde el fondo de la columna y se suministraron a la columna de destilación 205.

Los componentes de la fase líquida extraídos a través de la línea 26 se alimentaron de forma continua a la etapa intermedia de la columna de destilación continua multietapa 205 para realizar la separación por destilación de los componentes de la fase líquida. La cantidad de calor necesario para la separación por destilación se suministró haciendo circular la solución de la parte inferior de la columna a través de las líneas 31 y 33 y el rehervidor 207. Un

gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32. La cantidad extraída en estado estacionario era de aproximadamente el 63 g/h.

- 5 La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,8 % en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 46 %.

[Ejemplo Comparativo 2]

- 10 Etapa (b-1): Producción de difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 para obtener una solución de reacción (b) que contenía difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico excepto que se usaron 12,2 kg (57 mol) de carbonato de difenilo, 11,3 kg (120 mol) de fenol y 2,55 kg (22 mol) de hexametildiamina como material de partida.

Como resultado de analizar la solución de reacción (b) por cromatografía líquida, se formó difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico a un rendimiento del 98,1 %.

- 20 Etapa (b-2): Descomposición térmica de difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico y separación y recolección del isocianato

Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

- 25 Se realizó descomposición térmica del mismo modo que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 para obtener una mezcla (b) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilo excepto en que se usó la solución de reacción (b) obtenido en la etapa (b-1) en lugar de la solución de reacción (1).

Por otra parte, la separación y recolección del isocianato se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-2) del ejemplo (1) excepto que se alimentó p-xileno (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a 0,3 kg/h en vez de n-dodecano. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32.

- 35 La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 99,3 % en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 42 %.

Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilo se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de p-xileno estaba en $T_c < T_a < T_b$.

- 40 [Ejemplo Comparativo 3]

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

- 45 Las reacciones se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-1) del ejemplo 1 para obtener una solución de reacción (c) que contiene difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico excepto que se usaron 10,3 kg (48 mol) de carbonato de difenilo, 12,2 kg (130 mol) de fenol y 1,98 kg (17 mol) de hexametildiamina como materiales de partida.

- 50 Como resultado de analizar la solución de reacción (c) por cromatografía líquida, se formó difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico a un rendimiento del 98,6 %.

Etapa (c-2): Descomposición térmica de difenil éster del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico y separación y recolección del isocianato

- 55 Las reacciones se realizaron usando el aparato mostrado en la FIG. 2.

Se realizó descomposición térmica del mismo modo que en la etapa (1-2) del ejemplo 1 para obtener una mezcla (c) que contenía un isocianato y un compuesto hidroxilo excepto en que la solución de reacción (c) obtenida en la etapa (c-1) se usó en lugar de la solución de reacción (1).

Por otra parte, la separación y recolección del isocianato se realizaron del mismo modo que en la etapa (1-2) del ejemplo (1) excepto que se alimentó 1,2-difeniletano (fabricado por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., Japón) a 0,2 kg/h en vez de n-dodecano. Un gas descargado desde la parte superior de la columna de destilación continua multietapa 205 se condensó en el condensador 206 a través de la línea 30 y se extrajo de forma continua al depósito de almacenamiento 209 a través de la línea 32.

- 65

La solución extraída a través de la línea 32 era una solución que contenía aproximadamente el 98,1 % en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento con respecto a la hexametildiamina fue del 38 %.

- 5 Por lo demás, en el caso en donde el punto de ebullición normal del diisocianato de hexametileno se define como T_b y el punto de ebullición normal del compuesto hidroxilo se define como T_a , un punto de ebullición normal T_c de 1,2-difeniletano estaba en $T_a < T_b < T_c$.

Aplicabilidad industrial

- 10 El método de separación de la presente invención permite la separación eficaz de una mezcla que contenía múltiples tipos de compuestos que reaccionan de forma reversible, especialmente, la separación de un isocianato y un compuesto hidroxilo que se forman por la descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido. Por lo tanto, el método de separación de la presente invención es muy útil industrialmente y el valor comercial es alto.

- 15 Lista de signos de referencia

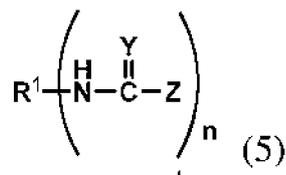
- 101, 102, 103, 105: Depósito
 104: Tanque de agitación
 11, 12, 13, 14: Línea
 20 105, 208, 209, 210: Depósito
 201: Aparato de destilación de película fina
 203, 206: Condensador
 204, 207: Rehervidor
 202, 205: Columna de destilación continua multietapa
 25 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34: Línea
 300, 301, 304, 305: Depósito
 302: Columna empaquetada
 303: Condensador
 306: Rehervidor
 30 31, 32, 33, 34: Línea
 400, 408, 409, 410: Depósito
 401: Aparato de destilación de película fina
 403, 406: Condensador
 404, 407: Rehervidor
 35 402, 405: Columna de destilación continua multietapa
 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, A0, A1, A2, A3, A4: Línea
 500, 501, 502, 505: Depósito
 503: Tanque de agitación
 504: Condensador
 40 51, 52, 53, 54, 55: Línea
 601, 604: Depósito
 602: Columna empaquetada
 603: Condensador
 60, 62, 63: Línea
 45 701, 702, 703, 706: Depósito
 704: Tanque de agitación
 705: Columna
 71, 72, 73, 74, 75: Línea
 801: Precalentador
 50 802: Columna de destilación continua multietapa
 803: Condensador
 804: Rehervidor
 805, 806: Depósito
 81, 82, 83, 84, 85: Línea
 55 901: Precalentador
 902: Columna de destilación continua multietapa
 903: Condensador
 904: Rehervidor
 905, 906: Depósito
 60 91, 92, 93, 94, 95: Línea
 1001: Aparato de destilación de película fina
 1002, 1005: Columna de destilación continua multietapa
 1003, 1006: Condensador
 1004, 1007: Rehervidor
 65 1008, 1009, 1010, 1011: Depósito
 D0, D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, E0, E1, E2, E3, E4, E5: Línea

ES 2 714 602 T3

	1100, 1108, 1109, 1110: Depósito
	1101: Aparato de destilación de película fina
	1102, 1105: Columna de destilación continua multietapa
	1103, 1106, 1111: Condensador
5	1104, 1107: Rehervidor
	F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9, G0, G1, G2, G3, G4, G5: Línea
	1201, 1204: Depósito
	1203: Tanque de agitación
10	H1, H2, H3, H4, H5: Línea
	1301, 1307: Columna de destilación
	1302: Reactor de torre
	1303, 1306: Aparato de destilación de película fina
	1304: Autoclave
15	1305: Descarbonatador
	1311, 1312, 1317: Rehervidor
	1321, 1323, 1326, 1327: Condensador
	J1, J2, J3, J4, J5, J6, J7, J8, J9, J10, J11, J12, J13, J14, J15, J16, J17: Línea

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar, con una columna de destilación multietapa, una mezcla que contiene un compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) que reacciona de forma reversible con el compuesto que contiene hidrógeno activo (A), comprendiendo el método:
- 5 separación por destilación del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B) con la columna de destilación multietapa en presencia de un compuesto inactivo de punto de ebullición intermedio (C) que tiene un punto de ebullición normal entre un punto de ebullición normal del compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y un punto de ebullición normal del compuesto (B) y es químicamente inactivo para el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) y el compuesto (B);
- 10 en donde el compuesto que contiene hidrógeno activo (A) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto hidroxilo, un tiol, un tiol aromático y un haluro de hidrógeno;
- el compuesto (B) es un isocianato y/o un isotiocianato; y
- 15 el compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición (C) es al menos una clase de compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en:
- (1) compuestos hidrocarburo que tienen estructura lineal, ramificada o cíclica;
- (2) compuestos en los cuales los compuestos hidrocarburo de la misma clase o de distinta clase que tienen una estructura lineal, ramificada o cíclica están unidos mediante un enlace éter o un enlace tioéter;
- 20 (3) compuestos hidrocarburo aromáticos que pueden tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo;
- (4) compuestos en los que los compuestos hidrocarburo aromáticos de la misma clase o de distinta clase están unidos mediante un enlace éter o un enlace tioéter;
- (5) compuestos en los que un compuesto hidrocarburo que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica está unido a un hidrocarburo aromático mediante un enlace éter o un enlace tioéter; y
- 25 (6) haluros en los cuales al menos un átomo de hidrógeno que constituye un compuesto hidrocarburo que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica, o al menos un átomo de hidrógeno que constituye un compuesto hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente que comprende un grupo hidrocarburo está sustituido por un átomo de halógeno.
- 30 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende suministrar la mezcla a una capa inactiva que comprende el compuesto intermedio inactivo en el punto de ebullición (C), formado dentro de la columna de destilación multietapa.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende suministrar la mezcla en un estado gaseoso a la
- 35 columna de destilación multietapa.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la mezcla es una mezcla obtenida mediante la reacción de descomposición térmica de un compuesto representado por la fórmula (5):



- 40 en donde R¹ representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alifático que tiene de 1 a 22 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y el grupo puede consistir en un átomo de oxígeno y/o un átomo de nitrógeno; Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; Z representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en un residuo en el que un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -OH del compuesto hidroxilo, un residuo en el que un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -SH del tiol o del tiol aromático y un átomo de halógeno; y n representa un número entero de 1 a 10.
- 45 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el compuesto representado por la fórmula (5) es un éster de ácido tiocarbámico N-sustituido en donde Y es un átomo de azufre y Z es un residuo en el cual un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -OH del compuesto hidroxilo.
- 50 6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el compuesto representado por la fórmula (5) es un éster de ácido carbámico N-sustituido en donde Y es un átomo de oxígeno y Z es un residuo en el cual un átomo de hidrógeno se ha eliminado del grupo -OH del compuesto hidroxilo.
- 55 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el éster de ácido carbámico N-sustituido es un éster de ácido carbámico N-sustituido obtenido haciendo reaccionar un éster de ácido carbónico y una amina primaria orgánica.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el éster de ácido carbámico N-sustituido es un éster de ácido carbámico N-sustituido obtenido haciendo reaccionar urea, una amina primaria orgánica y un compuesto hidroxilo.

5 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el éster del ácido carbámico N-sustituido es carbamato de arilo N sustituido.

10 10. Un método para producir isocianato, que comprende: una etapa para obtener una mezcla que contiene un isocianato y un compuesto hidroxilo mediante la reacción de descomposición térmica de un éster de ácido carbámico N-sustituido; y una etapa para separar el isocianato de la mezcla por el método de acuerdo con la reivindicación 1.

Fig.1

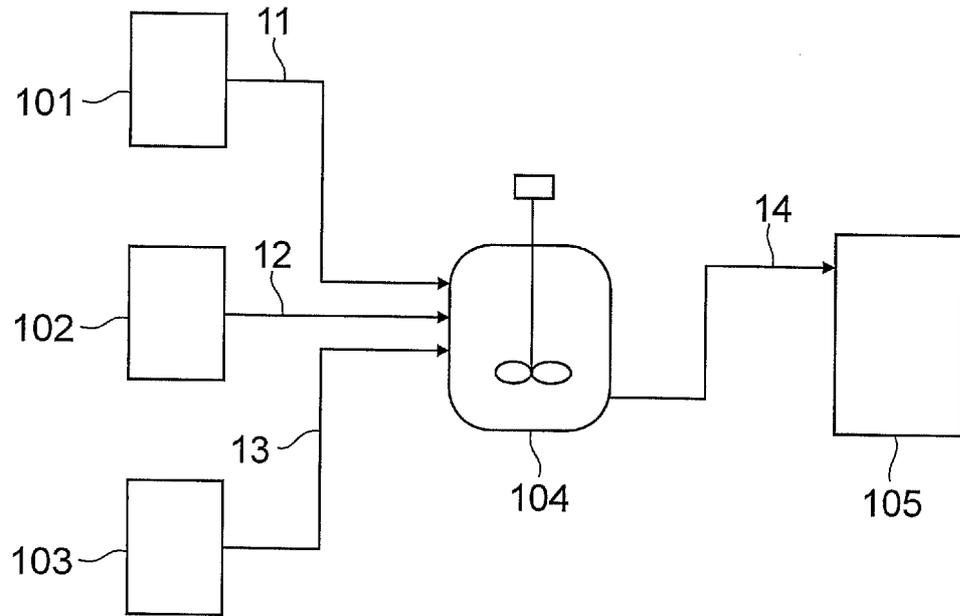


Fig.2

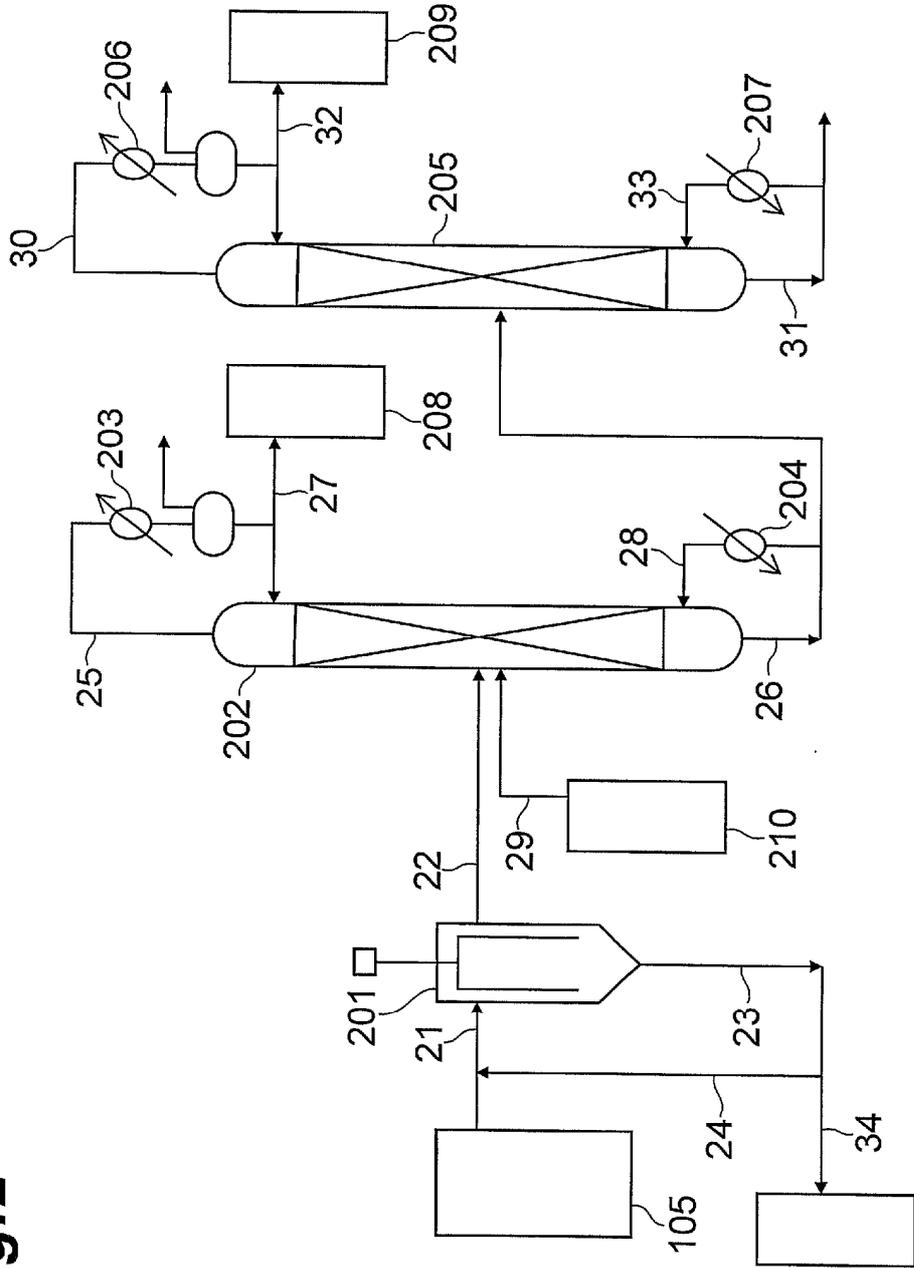
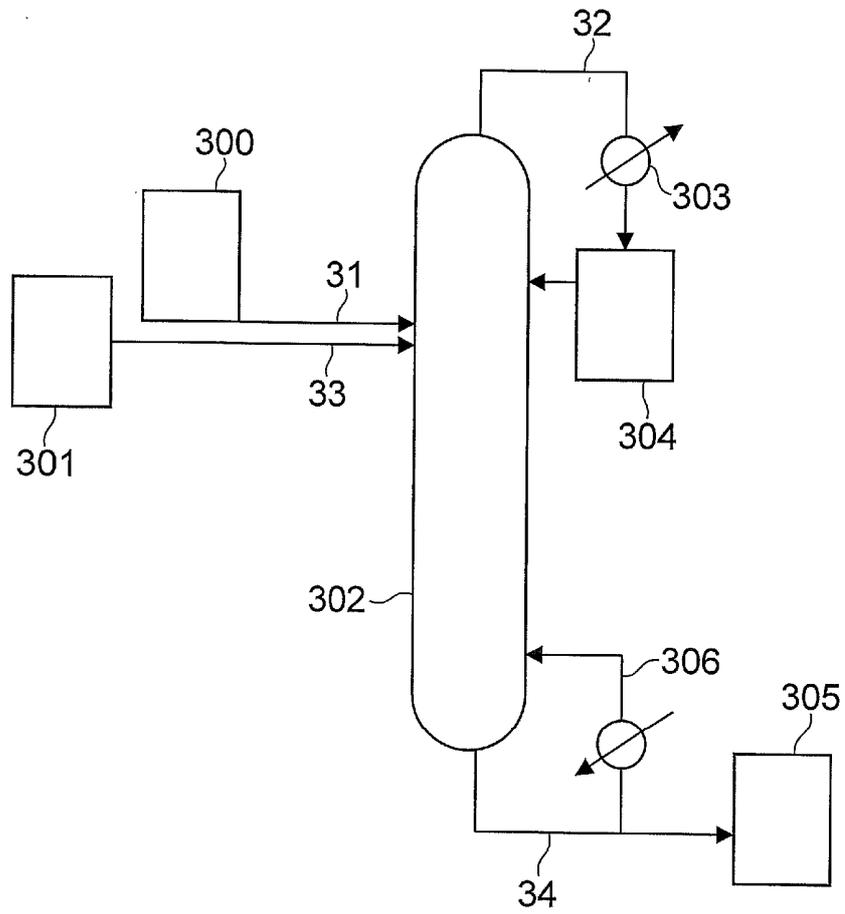


Fig.3



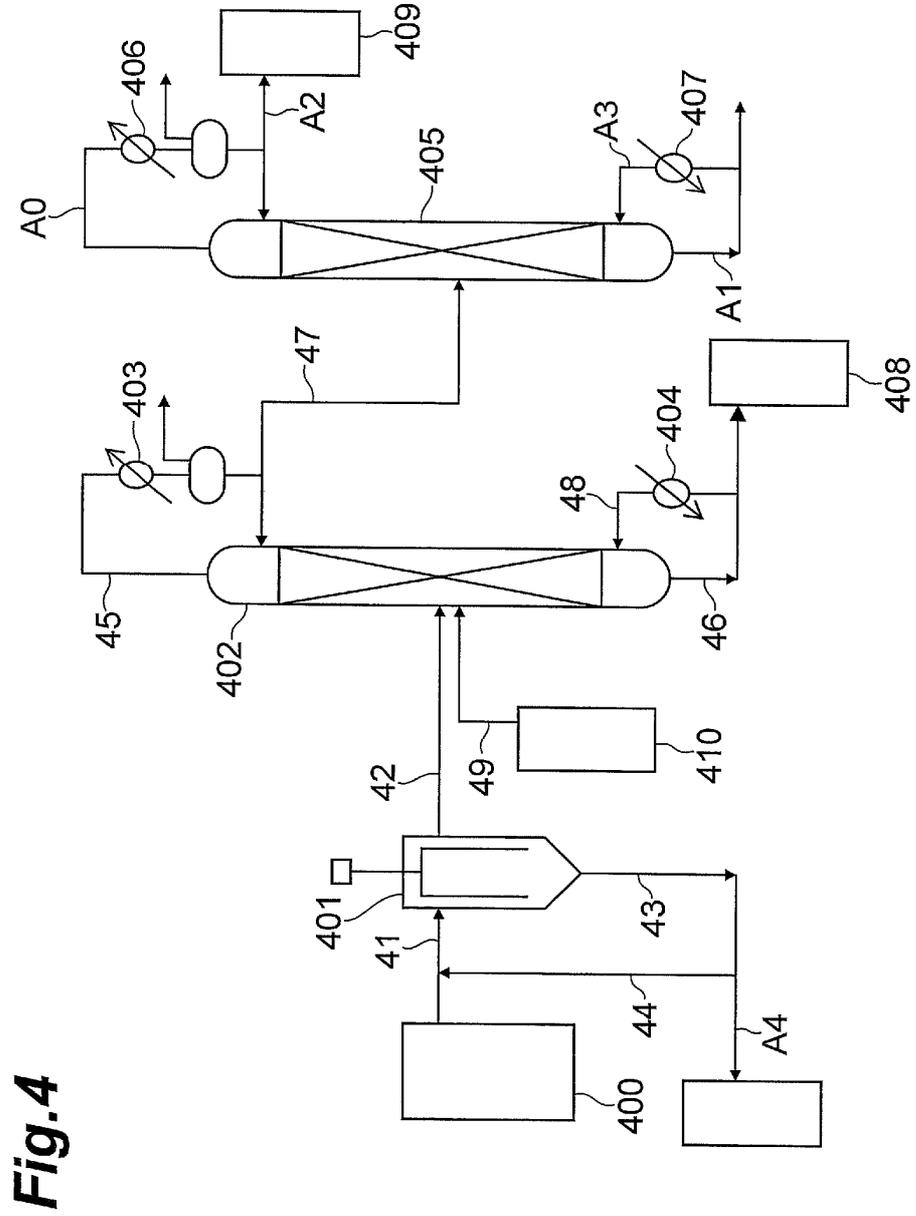


Fig.4

Fig.5

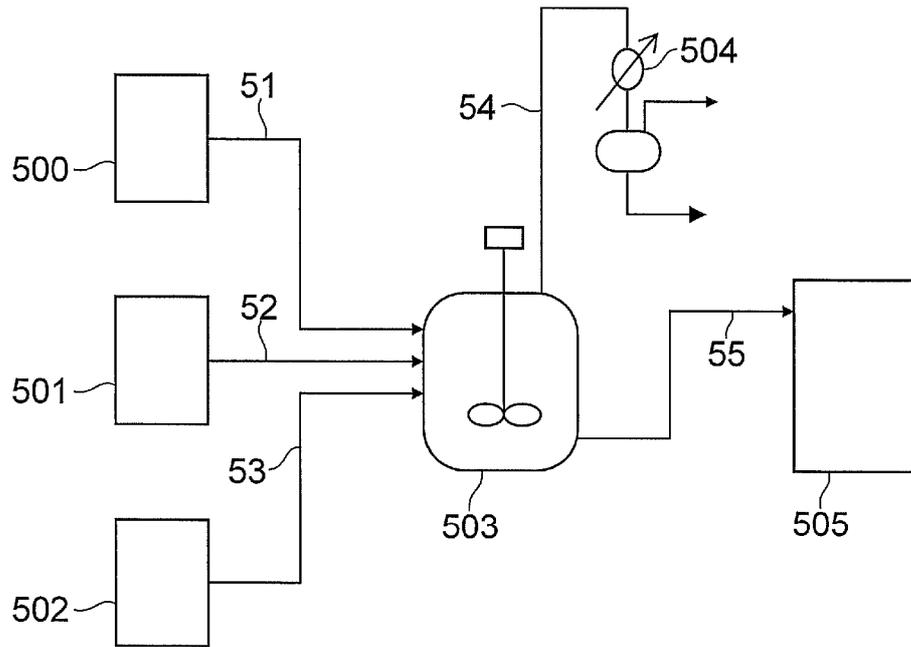


Fig.6

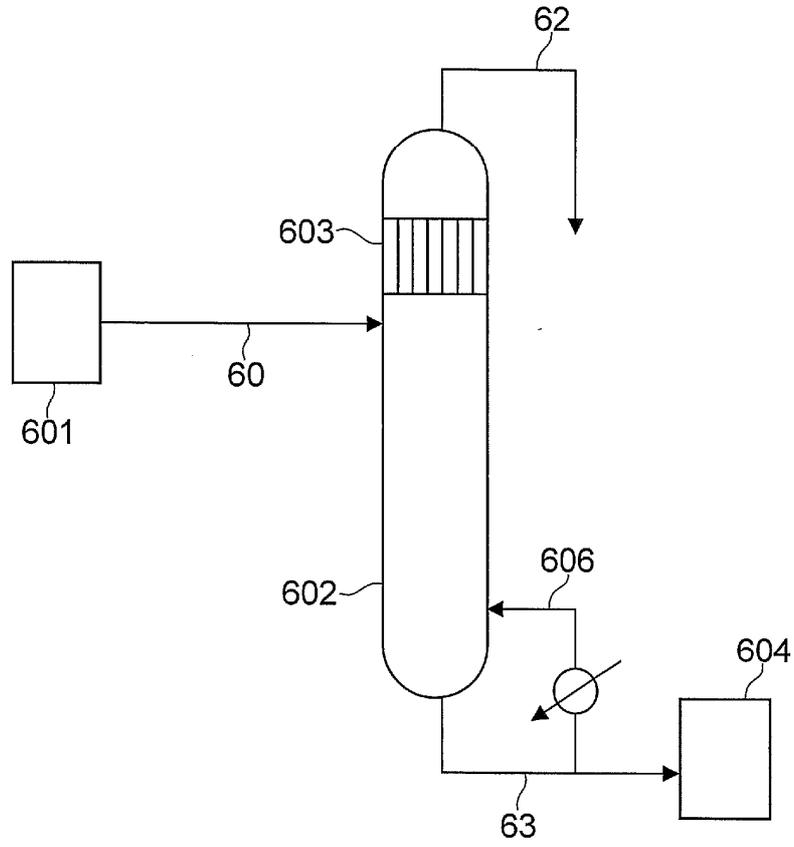


Fig.7

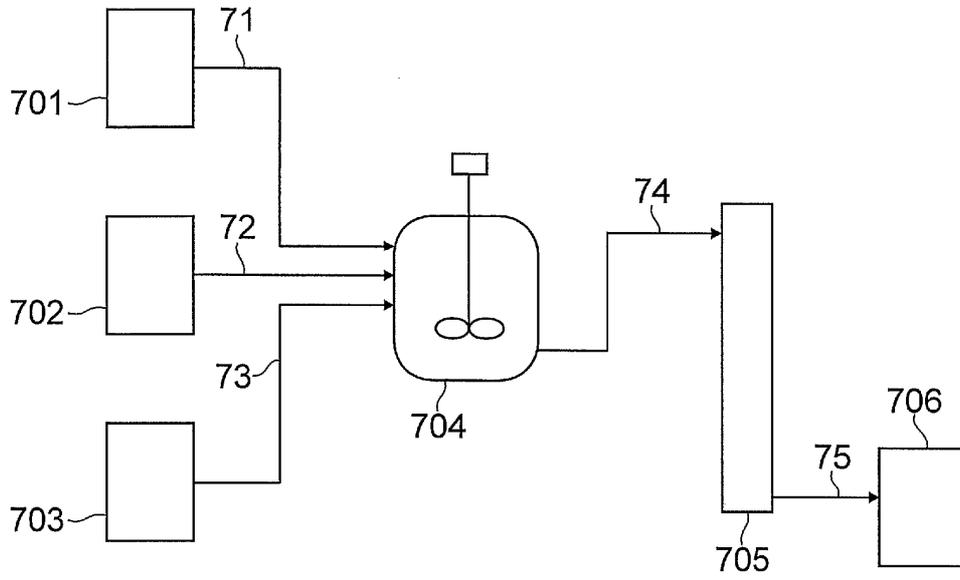


Fig.8

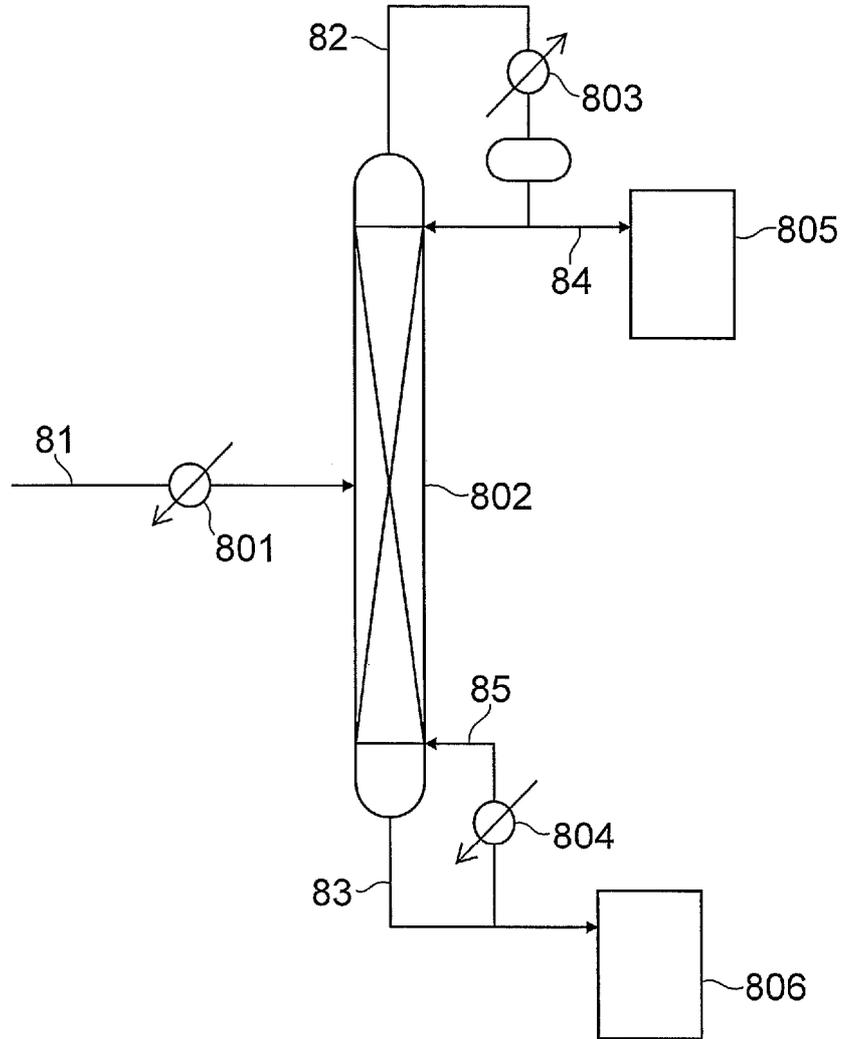


Fig.9

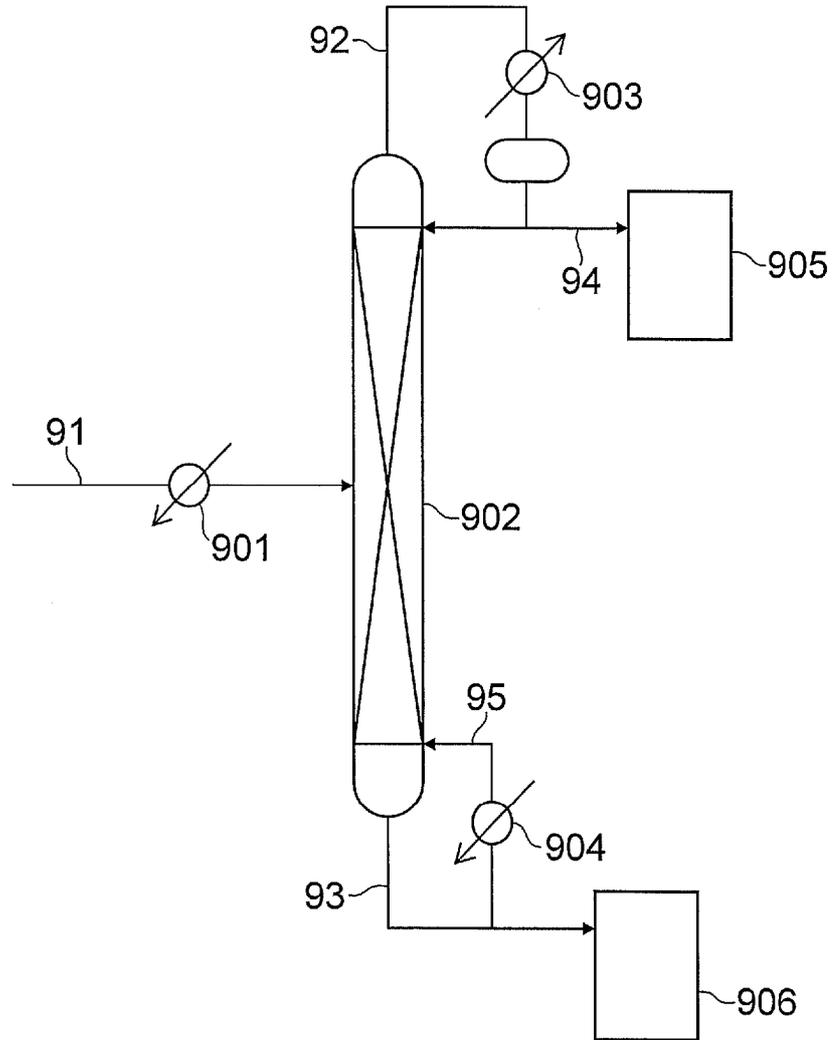


Fig.10

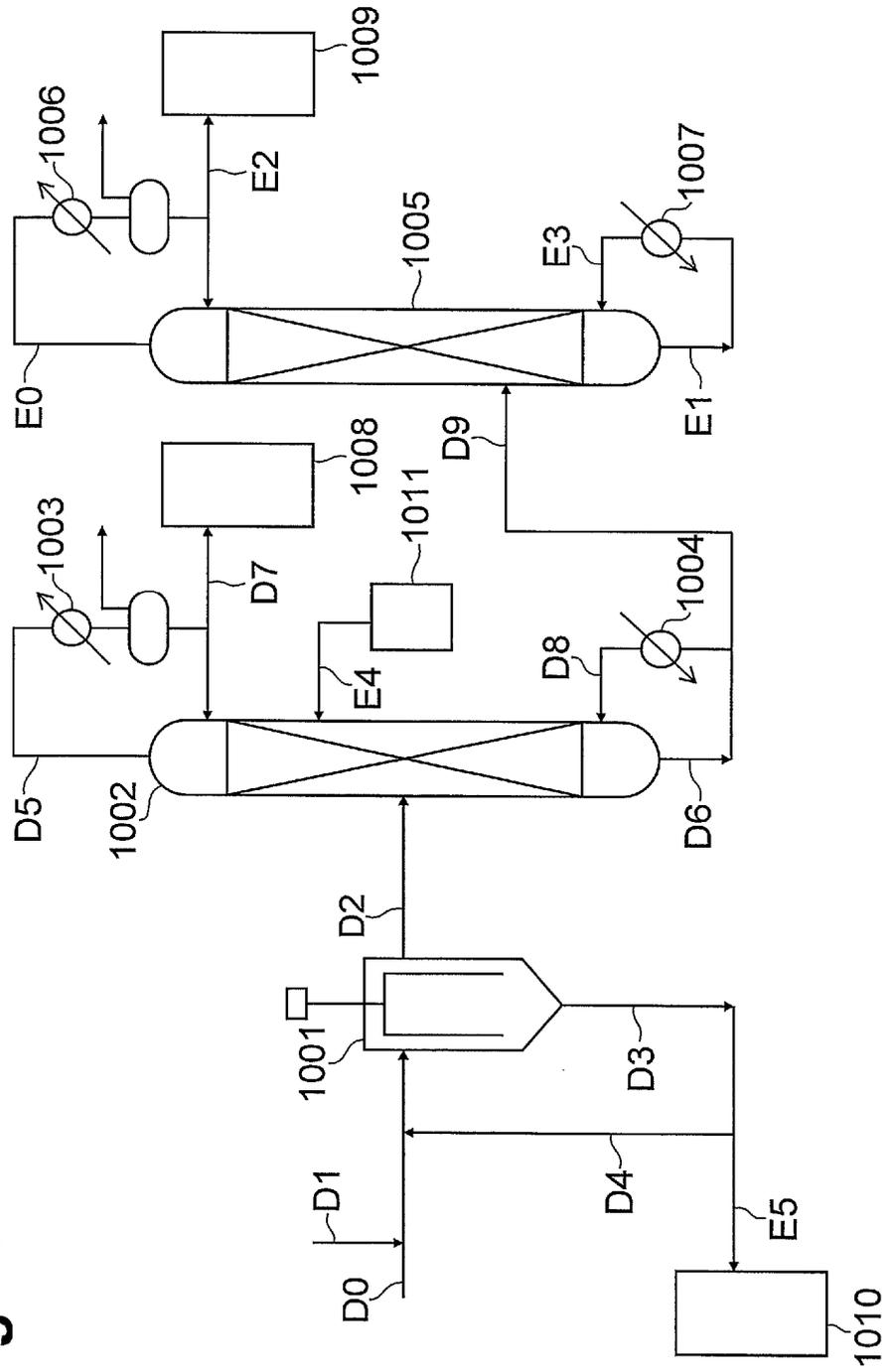


Fig.11

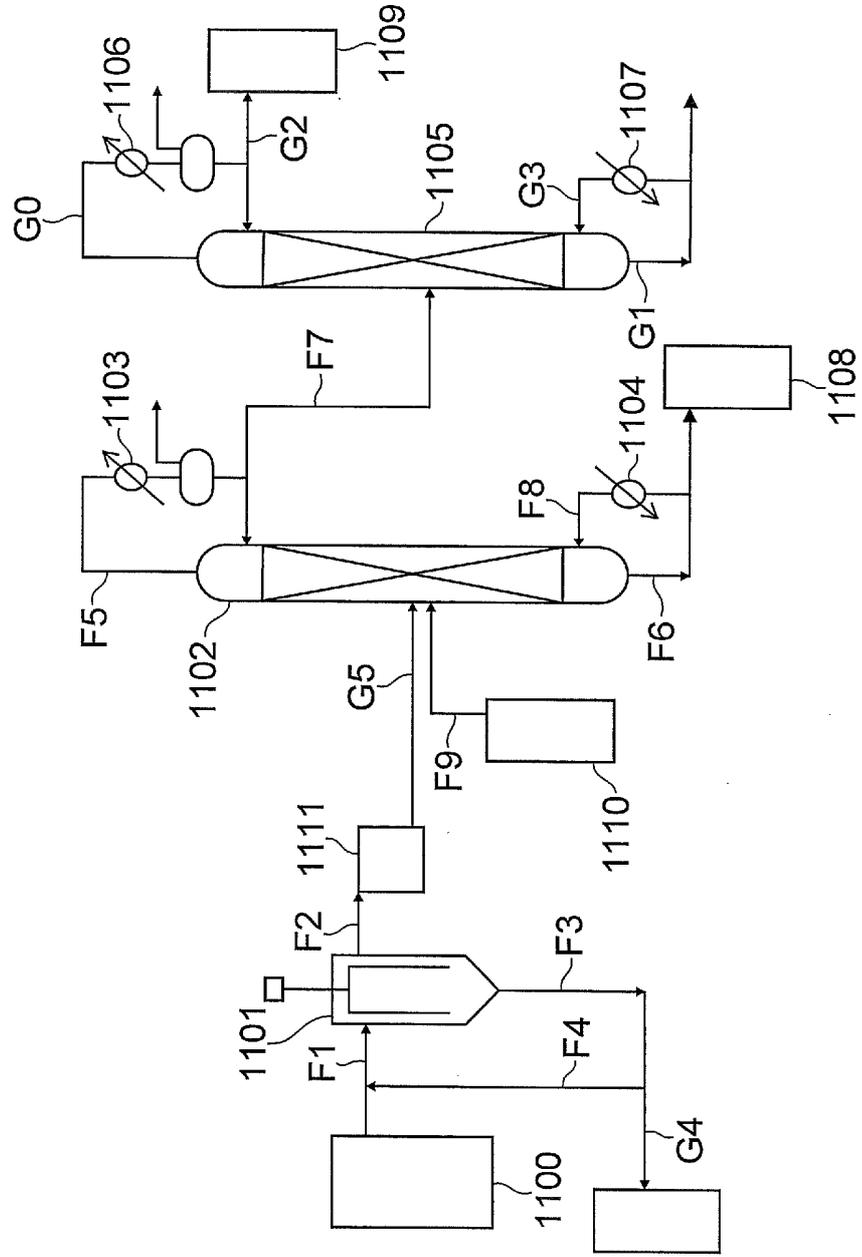


Fig.12

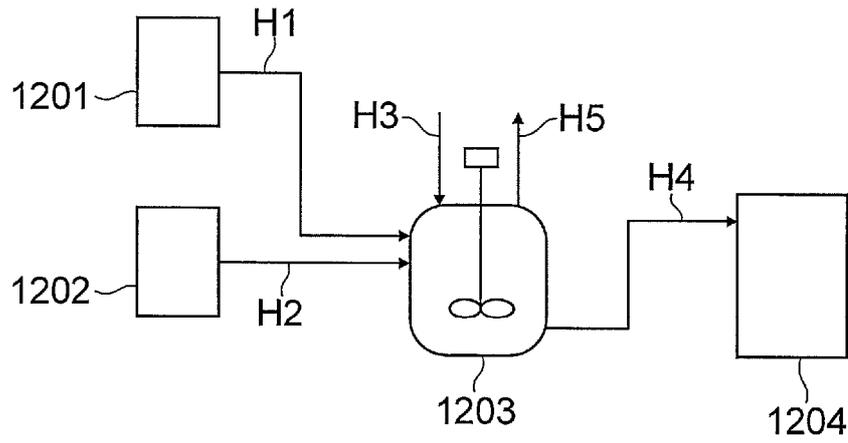


Fig.13

