

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年1月18日 (18.01.2007)

PCT

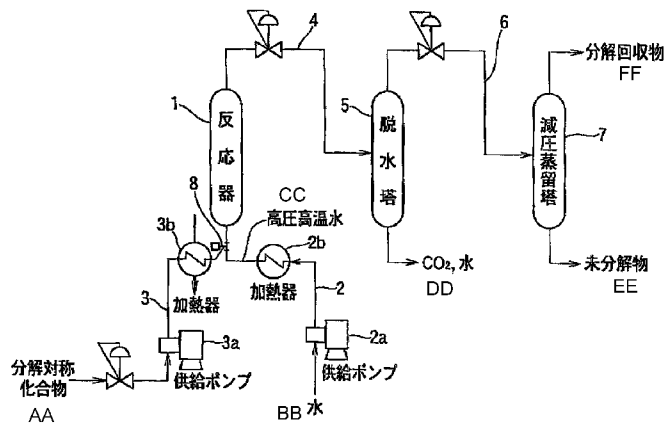
(10) 国際公開番号
WO 2007/007791 A1

- (51) 国際特許分類:
 C07C 209/62 (2006.01) C07C 211/50 (2006.01)
 B01F 5/00 (2006.01) C07C 211/51 (2006.01)
 B01J 19/24 (2006.01) C07C 211/58 (2006.01)
 C07C 211/12 (2006.01) C07C 221/00 (2006.01)
 C07C 211/18 (2006.01) C07C 225/20 (2006.01)
 C07C 211/27 (2006.01) C07C 227/04 (2006.01)
 C07C 211/36 (2006.01) C07C 229/46 (2006.01)
 C07C 211/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313870
 (22) 国際出願日: 2006年7月12日 (12.07.2006)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2005-202419 2005年7月12日 (12.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号 Hyogo (JP). 三井化学ポリウレタン株式会社 (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 糟谷 文彦 (KASUYA, Fumihiko). 山形 昌弘 (YAMAGATA, Masahiro). 鈴木 重俊 (SUZUKI, Shigetoshi). 吉田 忠 (YOSHIDA, Tadashi).
 (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS AND EQUIPMENT FOR THE DECOMPOSITION AND RECOVERY OF ISOCYANATE COMPOUNDS

(54) 発明の名称: イソシアネート系化合物の分解回収方法およびその分解回収設備



- AA- COMPOUND TO BE DECOMPOSED
- BB- WATER
- CC- HIGH-TEMPERATURE WATER UNDER PRESSURE
- DD- CO₂, WATER
- EE- UNDECOMPOSED SUBSTANCE
- FF- RECOVERED DECOMPOSED SUBSTANCE
- 1- REACTOR
- 2a- FEED PUMP
- 2b- HEATER
- 3a- FEED PUMP
- 3b- HEATER
- 5- DEWATERING COLUMN
- 7- VACUUM DISTILLATION COLUMN

(57) Abstract: A process for the decomposition and recovery of isocyanate compounds which comprises introducing continuously an isocyanate compound having at least one isocyanate group or at least one group derived from an isocyanate group in a molten or dissolved state into high-temperature water under pressure to disperse the compound in the water, feeding the obtained mixed fluid continuously into a reactor to decompose the compound in the reactor, and recovering raw materials of the isocyanate compound or derivatives thereof; and equipment for the decomposition and recovery of isocyanate compounds which is equipped with a reactor wherein an isocyanate compound having at least one isocyanate group or at least one group derived from an isocyanate group is decomposed by bringing the compound into contact with high-temperature water under pressure, a water feed line for feeding high-temperature water under pressure into the reactor continuously, a compound feed line for feeding an isocyanate compound in a molten or dissolved state into the water feed line, an on-off valve for connecting the compound feed line to the water feed line near the zone in which the water feed line is connected to the reactor, a dewatering apparatus for dewatering the decomposition product discharged from the

reactor, and a purifier for purifying the dewatered decomposition product.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物を溶融状態または溶

[続葉有]

WO 2007/007791 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

液状態で高圧高温水に連続的に混入して分散させること、イソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液を反応器に連続的に供給し、イソシアネート系化合物を反応器内で分解反応させること、及びイソシアネート系化合物の原料またはその誘導体を回収することを含むイソシアネート系化合物の分解回収方法、及び少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物に高圧高温水を接触させて分解反応させる反応器と、反応器に連続的に高圧高温水を供給する水供給ラインと、水供給ラインにイソシアネート系化合物を溶融状態または溶液状態で連続的に供給する化合物供給ラインと、水供給ラインの反応器への連通部付近に化合物供給ラインを連通する開閉弁と、反応器から排出される分解反応生成物の脱水を行う脱水装置と、脱水後の分解反応生成物の精製を行う精製装置を含むイソシアネート系化合物の分解回収設備に関する。

明 細 書

イソシアネート系化合物の分解回収方法およびその分解回収設備

技術分野

- [0001] 本発明は、例えば、化学プラントにおいて廃棄されている蒸留残渣として得られるイソシアネート系化合物を、高压高温水と接触させて分解処理し、このイソシアネート系化合物の原料またはその誘導体として回収することによって再利用可能とするイソシアネート系化合物の分解回収方法およびその分解回収設備に関する。

背景技術

- [0002] 化学プラントにおいて種々の化学製品を工業的に合成する場合、目的物以外の副生成物が生成されたり、未反応物が残存することが知られている。例えば、重合反応プラントでは、反応槽内の生成ポリマーと、未反応モノマーを分離する装置が必須的に設けられており、一般的に、回収された未反応モノマーは重合反応原料として再利用されている。重合反応の場合、オリゴマー等の多量体が副生することも知られているが、多量体がポリマー中に残存していると、目的とする特性の化学製品が得られなかったり、経時的に化学製品の特性が悪化するという弊害があるため、多量体の分離除去工程が設けられていることが多い。未反応モノマーは原料供給ラインに組込むだけで再利用が可能になるが、多量体はモノマーと同一に扱うことができないため、専ら焼却処理や廃棄処理されている。
- [0003] また、重合反応プラントではなく、低分子化合物を合成する化学プラントでも、副生成物や、目的化合物の二量体や三量体等の多量体が生成され、これらの副生成物や多量体を目的化合物から、例えば蒸留等の方法で分離する必要がある。低分子化合物の場合、副生成物の分離は比較的容易であるが、多量体と目的化合物の分離は難しいことが多いため、結局、蒸留残渣等の廃棄物には多量体と目的物が多く含まれていることになる。これらの廃棄物を有効利用する方法は殆どなく、焼却・廃棄処理が施されるのみであるため、省資源の観点から問題視されていた。
- [0004] 一方、近年になって、高压高温水中での加水分解や酸化反応を利用して、廃棄物を無害化することや、有効利用可能な生成物を得ることが試みられている。例えば、

排水系廃棄物を超(または亜)臨界状態での酸化反応を利用して無害化する方法(例えば、特許文献1参照)が、また種々の高分子化合物を超臨界または亜臨界の水を用いて加水分解する方法(例えば、特許文献2参照)が、さらに廃ポリエチレンテレフタートから純テレフタル酸およびグリコールを得る方法(例えば、特許文献3、4参照)が提案されている。

[0005] しかしながら、特許文献1において提案されている技術は、無害化方法としては重要であるが、酸化反応を伴うために得られる物質の有用性に問題がある。また、その他の特許文献には、オリゴマーや二量体以上の多量体等を含む化合物を効率的に分解回収する方法や分解回収装置について何ら言及されていない。

[0006] 他方、イソシアネート系化合物を分解し、アミン化合物として回収する方法(例えば、特許文献5、6、7、8参照)が開示されているが、これらは何れも回分式の方法であって、バッチ替えの際の冷却・昇温あるいは減圧・昇圧のために膨大なエネルギーが必要であり、設備の規模の点から処理量にも限度があって、工業的に適しているとはいうことができない。

[0007] ここで、これまで焼却や廃棄処理する以外の処理方法がなかった化学プラント内廃棄物の中でも、イソシアネート系化合物の製造ラインで副生成されるイソシアネート系化合物の多量体やその他の副生成物を分解対象化合物として選択し、このイソシアネート系化合物を、出発原料や、中間原料となるその誘導体として分解回収して、有効再利用することを可能ならしめる、連続的なイソシアネート系化合物の分解回収方法およびその分解回収装置が提案されている。(以下、従来例ともいう。)

[0008] 以下、この従来例を、添付図面を参照しながら説明する。図4は、従来例に係るイソシアネート系化合物の分解回収方法を実施するその分解回収設備の一例を示す概略説明図である。このイソシアネート系化合物の分解回収設備は、イソシアネート系化合物に高圧高温水を接触させて分解反応させる縦長円筒状の反応器51を備えている。この反応器51の下側には、水を加圧する供給ポンプ52a、およびこの供給ポンプ52aで加圧された高圧水を加熱する加熱器52bが介装されてなる水供給ライン52が連通している。また、この反応器51の下部近傍の側面には、溶融状態または液体状態のイソシアネート系化合物を加圧する供給ポンプ53a、およびこの供給ポンプ

53aで加圧された熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物を加熱する加熱器53bが介装されてなる化合物供給ライン53が連通している。

[0009] また、この反応器51の上部の分解反応生成物排出口から脱水装置である脱水塔55に、この反応器51の温度を190～300℃にして分解生成された分解反応生成物を送る分解反応生成物排出ライン54が連通している。さらに、前記脱水塔55の上部から精製装置である減圧蒸留塔57に、前記脱水塔55で脱水されると共にCO₂が除去された分解反応生成物を供給する分解反応生成物供給ライン56が連通している。そして、前記減圧蒸留塔57における蒸留によって、脱水されると共にCO₂が除去された分解反応生成物が目的とする分解回収物(イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体)と未分解物(未分解化合物)とに分離されるように構成されている。

[0010] この従来例に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物に高压高温水を接触させることにより分解させ、このイソシアネート系化合物の原料またはその誘導体を回収することができる。なお、反応器51内におけるイソシアネート系化合物の重量に対する高压高温水の重量を0.5～5.0倍にし、イソシアネート系化合物を120～180℃の熔融状態またはイソシアネート系化合物を溶媒に溶解させた溶液状態で供給することにより効果的に分解反応させることができるので、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収率が向上する(例えば、特許文献9、10参照。)

特許文献1:特表平3-500264号公報

特許文献2:特開平5-031000号公報

特許文献3:特公平3-016328号公報

特許文献4:特開平5-271328号公報

特許文献5:英国公報0991387

特許文献6:英国公報1047101

特許文献7:米国特許3225084

特許文献8:米国特許4137266

特許文献9:特開平10-279539号公報

特許文献10:米国特許6630517

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 上記特開平10-279539号公報、米国特許6630517に記載されてなる従来例に係るイソシアネート系化合物の分解回収方法およびその分解回収設備によれば、従来焼却・廃棄処理せざるを得なかったイソシアネート系化合物を連続的に分解してイソシアネート系化合物の原料またはその誘導体を回収することができる。しかしながら、イソシアネート系化合物を高圧高温水中に迅速に分散させることが難しく、イソシアネート系化合物が重合したりするため、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率の観点からすると、必ずしも十分とはいえず、さらなる回収効率の向上が望まれていた。ところで、イソシアネート系化合物を高圧高温水中に迅速に分散させるには、高圧高温水の線速度を高速にする必要がある。そのためには、反応器を細長くすれば良いのであるが、実質的に具現は不可能であるから、反応器を細長くするという手段を採用することはできない。

[0012] 従って、本発明は、反応器を細長くすることなくイソシアネート系化合物を高圧高温水中に迅速に分散させることにより、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率の向上を可能ならしめるイソシアネート系化合物の分解回収方法およびその分解回収設備を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、水供給ラインを流れる高圧高温水の線速度を高速にして、水供給ラインにイソシアネート系化合物を導入することにより、このイソシアネート系化合物を高圧高温水中に迅速に分散させることを見出した。さらに、イソシアネート系化合物の重合に起因する水供給ラインへのイソシアネート系化合物の導入部位(水供給ラインに開口する化合物供給口)の閉塞という問題を解決することにより、本発明を具現したものである。

[0014] すなわち、本発明は下記の(1)～(10)に関する。

(1) 少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物を熔融状態または溶液状態で高圧高温水に連続的

に混入して分散させること、

イソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液を反応器に連続的に供給し、イソシアネート系化合物を反応器内で分解反応させること、及び

イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体を回収することを含むイソシアネート系化合物の分解回収方法。

(2) 熔融状態または溶液状態のイソシアネート系化合物の混入位置における高圧高温水が0.5m/s以上の線速度を有する(1)に記載のイソシアネート系化合物の分解回収方法。

(3) イソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液を反応器内において旋回流として上昇させる(1)または(2)の何れか一つに記載のイソシアネート系化合物の分解回収方法。

(4) 少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物に高圧高温水を接触させて分解反応させる反応器と

、
反応器に連続的に高圧高温水を供給する水供給ラインと、
水供給ラインにイソシアネート系化合物を熔融状態または溶液状態で連続的に供給する化合物供給ラインと、

水供給ラインの反応器への連通部付近に化合物供給ラインを連通する開閉弁と、
反応器から排出される分解反応生成物の脱水を行う脱水装置と、
脱水後の分解反応生成物の精製を行う精製装置
を含むイソシアネート系化合物の分解回収設備。

(5) 開閉弁が、
水供給ラインに介装され、高圧高温水が流れる水流通路を有する水流通管部材と、
水流通路内に開口し、化合物供給ラインから供給される熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物が流出する化合物供給口と、
水流通路内へのイソシアネート系化合物の流出を閉止する閉弁状態において、化合物供給口内への高圧高温水の流入を阻止する進退自在な弁棒
を含む(4)に記載のイソシアネート系化合物の分解回収設備。

- (6) 反応器が、
上側に分解反応生成物の排出口を、下側に水供給ラインが連通する混合液供給口を有する垂直な円筒状の容器本体と、
この容器本体内に収納され、混合液供給口から流入する混合液を旋回流として上昇させる液旋回装置
を含む(4)に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。
- (7) 反応器が、
上側に分解反応生成物の排出口を、下側に水供給ラインが連通する混合液供給口を有する垂直な円筒状の容器本体と、
この容器本体内に収納され、混合液供給口から流入する混合液を旋回流として上昇させる液旋回装置
を含む(5)に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。
- (8) 液旋回装置が、
容器本体の径方向の中心に配設される羽根支持部材と、
羽根支持部材に螺旋状に固着されると共に、外周端面が容器本体の内周面に接触する螺旋羽根
を含む(6)に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。
- (9) 液旋回装置が、
容器本体の径方向の中心に配設される羽根支持部材と、
羽根支持部材に螺旋状に固着されると共に、外周端面が容器本体の内周面に接触する螺旋羽根
を含む(7)に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。
- (10) 高圧高温水、および熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物が、多ピストンポンプにより圧送される(4)乃至(9)の何れか一つに記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。

発明の効果

- [0015] 上記(1)乃至(3)に係るイソシアネート系化合物の分解回収方法、または上記(4)乃至(10)に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、熔融状態または

溶液状態のイソシアネート系化合物を、線速度が高速の高圧高温水に連続的に混入するため、反応器を細長くする必要なしに、イソシアネート系化合物を高圧高温水中に迅速に分散させることが可能である。そして、連続的に反応器に供給されるイソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液中のイソシアネート系化合物が、反応器内において高能率で分解反応するため、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率が向上する。また、高圧高温水の線速度を0.5m/s以上に設定することは、イソシアネート系化合物を高圧高温水中に迅速に分散させる点において好ましい態様である。

- [0016] 上記(3)に係るイソシアネート系化合物の分解回収方法、または上記(6)または(7)に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、反応器に流入したイソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液は旋回流となって上昇する。従って、イソシアネート系化合物の分解反応によって発生するCO₂が気泡として旋回流に随伴するため、CO₂が反応器の上方に吹き抜けるようなことがない。よって、反応器から脱水装置に分解反応生成物が支障なく供給されるため、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率の向上に寄与することができる。
- [0017] 上記(5)に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、開閉弁は、水流通路内へのイソシアネート系化合物の流出を閉止する閉弁状態において、化合物供給口内への高圧高温水の流入を阻止する進退自在な弁棒を備えているから、閉弁状態において化合物供給口に高圧高温水が滞留しておらず、開弁と同時に、イソシアネート系化合物が高速の線速度で流れる高圧高温水に混入する。従って、化合物供給口における高圧高温水の滞留に起因するイソシアネート系化合物の重合が起こらず、化合物供給口が閉塞するようなことがないため、支障なく高圧高温水中にイソシアネート系化合物を混入させることができる。
- [0018] 上記(10)に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、高圧高温水を圧送する供給ポンプ、および熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物を圧送する供給ポンプは、多ピストンポンプであるから、高圧高温水やイソシアネート系化合物供給時における脈動を小さくすることができる。従って、脈動が大きい場合に比較してより多量の高圧高温水やイソシアネート系化合物を供給することができる。

め、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率の向上に寄与することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の一例を示す概略説明図である。

[図2]本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の反応器の断面図である。

[図3]本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の開閉弁の主要部断面図である。

[図4]従来例に係るイソシアネート系化合物の分解回収方法を実施するその分解回収設備の一例を示す概略説明図である。

符号の説明

- [0020] 1…反応器, 11…容器本体, 11a…排出口, 11b…混合液供給口, 12…液旋回装置, 12a…羽根支持部材, 12b…螺旋羽根
2…水供給ライン, 2a…供給ポンプ, 2b…加熱器
3…化合物供給ライン, 3a…供給ポンプ, 3b…加熱器
4…分解反生成物排出ライン
5…脱水塔
6…分解反生成物供給ライン
7…減圧蒸留塔
8…開閉弁, 8a…水流通管部材, 8b…水流通路, 8c…化合物供給口, 8d…弁棒, 8e…弁箱, 8f…空気シリンダ, 8g…ピストン, 8h…コイルばね, 8i…弁棒ストローク調整ロッド

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下に、本発明に係るイソシアネート系化合物の分解回収方法を実施する、本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備を、添付図面を参照しながら説明する。

図1は本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の一例を示す

概略説

明図であり、図2は本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の反応器

の断面図であり、図3は本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の開

閉弁の主要部断面図である。

[0022] 本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の構成説明に先立ち、まず分解対象となるイソシアネート系化合物について説明する。分解対象となるイソシアネート系化合物の例としては、少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物、または、このイソシアネート基を有する化合物が二量化反応や三量化反応を起こして、カルボジイミド、ウレチジオン、ウレトシミン、イソシアヌレート等の二量体や三量体以上の多量体となった化合物、あるいはイソシアネート基含有化合物が他の官能基含有化合物と化学反応を起こして生成した、ウレタン結合、アロハネート結合、ウレア(尿素)結合、ビュレット結合等を有する化合物等のイソシアネート基に由来する基(結合も含む)を有する化合物が全て含まれる。この点は、上記特開平10-279539号公報、米国特許6630517に記載されてなる従来例と同様である。

[0023] これらの化合物のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基は、反応器1内で加水分解されてアミノ基(-NH₂)になるので、アミン化合物として回収することができる。また、汎用されている分解対象となるイソシアネート化合物の代表例であるイソシアネート化合物と、この化合物から本発明によって回収されるアミン化合物は下記表1のとおりであり、これら化合物も上記特開平10-279539号公報、米国特許6630517に記載されてなる従来例と同様である。

[表1]

イソシアネート化合物	アミン化合物
フェニルイソシアネート	アニリン
トリレンジイソシアネート (TDI)	トリレンジアミン (TDA)
ジフェニルメタンジイソシアネート	ジフェニルメタンジアミン
ジアニシジンジイソシアネート	ジアニシジンジアミン
トリジンジイソシアネート	トリジンジアミン
ナフタレンジイソシアネート	ナフタレンジアミン
ヘキサメチレンジイソシアネート	ヘキサメチレンジアミン
イソホロンジイソシアネート	イソホロンジアミン
メタキシリレンジイソシアネート	メタキシリレンジアミン
2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート	2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン
ダイマー酸ジイソシアネート	ダイマー酸ジアミン
ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン	ビスアミノメチルシクロヘキサン
イソプロピリデンビスシクロヘキサン	イソプロピリデンビスシクロヘキシルジアミン
メチルシクロヘキサンジイソシアネート	メチルシクロヘキサンジアミン

[0024] 勿論、ジイソシアネート化合物が多量化学反応や上述の他の官能基化合物と反応した結果生成したイソシアネート由来の基または結合を有する化合物も、それぞれ対応するアミン化合物として回収することができる。なお、このような分解対象化合物は、イソシアネート基含有化合物を合成する際の化学プラントにおける精製蒸留工程で

、蒸留残渣として排出される廃棄物の中に殆ど必須的に含まれているものである。本発明は、蒸留残渣として得られるイソシアネート系化合物を、高压高温水と接触させて分解処理し、このイソシアネート系化合物の原料またはその誘導体として高能率で回収しようとするものである。

続いて、本発明における高压高温水について説明する。本発明における高压高温水の温度は、190～370℃、好ましくは200～300℃の範囲である。また、高压高温水の圧力は、上記温度の範囲内でイソシアネート系化合物が分解される範囲であれば特に限定されないが、通常3～30MPaの範囲である。

[0025] 本発明に係るイソシアネート系化合物の分解回収方法を実施する、イソシアネート系化合物の分解回収設備は、例えば、図1に示すように、イソシアネート系化合物に高压高温水を接触させて分解反応させる、縦長円筒状の、後述する構成を有する反応器1を備えている。この反応器1の下側には、図示しない水供給源から供給される水を加圧する供給ポンプ2a、およびこの供給ポンプ2aにより加圧された高压水を加熱する加熱器2bが介装されてなる水供給ライン2が連通している。また、この水供給ライン2の反応器1への連通部付近には、後述する構成を有する開閉弁8を介して、熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物を加圧する供給ポンプ3a、およびこの供給ポンプ3aにより加圧された熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物を加熱する加熱器3bが介装されてなる化合物供給ライン3が連通している。

[0026] ここで、この形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備では、高压高温水中に迅速にイソシアネート系化合物を分散させるために、水供給ライン2の化合物供給ライン3の連通部を流れる高压高温水の線速度が0.5m/s以上になるように、前記水供給ライン2に介装されてなる供給ポンプ2aが運転される。高压高温水の線速度の上限値については、特に制限はないが、供給ポンプ2aの性能等の理由から3.0m/s以下にすることが好ましい。一方、イソシアネート系化合物の線速度は0.3m/s以上、好ましくは0.5m/s以上、さらに好ましくは1m/s以上にするのが良い。但し、イソシアネート系化合物の線速度の上限値は、特に制限はないが、供給ポンプ3aの性能等の理由から8.0m/s以下にすることが好ましい。

なお、本明細書中でいう線速度とは、流速を供給ラインの断面積で除した数値を指

す。脈流などにより流速に変動がある場合は、その平均値を意味する。

[0027] なお、前記供給ポンプ2a、および前記供給ポンプ3aは、多数のピストンを備えた多ピストンポンプとすることが好ましい。多ピストンポンプを用いることにより、高圧高温水や熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物の反応器1への供給時における脈動を小さくすることができ、脈動が大きい場合に比較してより多量の高圧高温水や熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物を供給することができる。従って、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率の向上に寄与することができるという優れた効果を得ることができる。

[0028] また、前記反応器1の上部の分解反応生成物排出口から脱水装置である脱水塔5に、この反応器1の温度を190～300℃にして分解生成された分解反応生成物を送る分解反応生成物排出ライン4が連通している。さらに、前記脱水塔5の上部から精製装置である減圧蒸留塔7に、前記脱水塔5で脱水されると共にCO₂が除去された分解反応生成物を供給する分解反応生成物供給ライン6が連通している。そして、前記減圧蒸留塔7における蒸留によって、脱水されると共にCO₂が除去された分解反応生成物が目的とする分解回収物(イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体)と未分解物(未分解化合物)とに分離されるように構成されている。

[0029] 前記反応器1は、例えば、図2に示すように構成されている。即ち、この反応器1は、上側に分解反応生成物の排出口11aを、下側に前記水供給ラインが連通する混合液供給口11bを有する垂直な円筒状の容器本体11と、この容器本体11内に収納され、前記混合液供給口11bから流入する混合液を旋回流として上昇させる液旋回装置12とから構成されている。この液旋回装置12は、前記容器本体11の径方向の中心に配設される、ロッド状の羽根支持部材12aと、この羽根支持部材12aに螺旋状に固着されると共に、外周端面が前記容器本体11の内周面に接触する螺旋羽根12bとから構成されている。

[0030] 前記開閉弁8は、例えば、図3に示すように構成されている。即ち、この開閉弁8は、前記水供給ライン2に介装され、高圧高温水が流れる水流通路8bを有する水流通管部材8aを備えている。前記水流通管部材8aの水流通路8b内には、前記化合物供給ライン3から供給される熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物が流

出する化合物供給口8cが開口しており、前記水流通路8b内へのイソシアネート系化合物の流出を閉止する閉弁状態において、先端部が前記化合物供給口8cから水流通路8b内に若干突出し、この化合物供給口8c内への高圧高温水の流入を阻止する進退自在な弁棒8dを備えている。

[0031] 前記弁棒8dは、化合物供給口8cを有する開閉弁8を貫通しており、前記弁棒8dの基端側に設けられた空気シリンダ8fへの圧縮空気の供給によって開弁状態位置に後退移動する一方、前記空気シリンダ8fのピストン8gを押圧するコイルばね8hにより閉弁状態位置に前進移動するように構成されている。なお、ピストン8gの上部の中央に連結金具を介して連結されてなるものは、先端にピストン8gの上昇量を抑制するストッパを有する弁棒ストローク調整ロッド8iであって、図示しないハンドルの正逆回転により進退(昇降)されるように構成されている。また、弁箱8eの側面において斜めに突設されてなるものは、イソシアネート系化合物が導入され、前記化合物供給口8cに連通する化合物導入口である。

[0032] ここで、上記の形態に係る開閉弁8の場合、上記説明から良く理解されるように、化合物導入口から開閉弁8に熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物が流入し、この熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物中を進退する弁棒8dにより化合物供給口8cが閉塞されるように構成されている。しかしながら、本発明の開閉弁8は、特に上記の構成に限定されるものではない。

[0033] 例えば、水供給ライン2に化合物供給ライン3を直交する状態で連通させると共に、この水供給ラインに2を挟む化合物供給ライン3の反連通側に開閉弁を付設し、この開閉弁の進退自在な弁棒を水供給ライン2の流路を一方から他方側に横断貫通する構成とする。

そして、この開閉弁の弁棒の先端部を前記化合物供給ライン3の水供給ライン2における開口に没入させて、この開口を閉止する構成とすることも可能である。

[0034] 以下、本発明の上記形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の作用態様を説明する。即ち、このイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、水供給ライン2に介装されてなる水流通管部材8aの水流通路8b内に、熔融状態または溶液状態のイソシアネート系化合物が連続的に供給されて、0.5m/s以上の線速度で

流されている高圧高温水に混入することとなる。従って、反応器1を細長くする必要なしに、熔融状態または溶液状態のイソシアネート系化合物が高圧高温水中に迅速に分散する。そして、連続的に反応器1に供給されるイソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液中のイソシアネート系化合物が、反応器1内において高能率で分解反応するため、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率が向上する。

[0035] また、本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、反応器1に流入したイソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液は、液旋回装置12の螺旋羽根12bに沿って旋回流となって上昇する。従って、イソシアネート系化合物の分解反応により発生する CO_2 が気泡として旋回流に随伴して上昇するため、 CO_2 が反応器1の上方に吹き抜けるようなことがない。よって、反応器1から脱水塔5に分解反応生成物が支障なく供給され、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率の向上に寄与することができる。

[0036] さらに、本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備では、開閉弁8は、水流通路8b内へのイソシアネート系化合物の流出を閉止する閉弁状態において、化合物供給口8cから水流通路8b内へ突出し、化合物供給口8c内への高圧高温水の流入を阻止する進退自在な弁棒8dを備えている。そのため、閉弁状態において化合物供給口8cに高圧高温水が滞留しておらず、開弁と同時に、イソシアネート系化合物が高速の線速度で流れる高圧高温水に混入する。

[0037] 従って、本発明の形態に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、化合物供給口8cにおける高圧高温水の滞留に起因してイソシアネート系化合物が重合することがなく、化合物供給口8cが閉塞することがないから、支障なく高圧高温水中にイソシアネート系化合物を混入させることができる。よって、イソシアネート系化合物の分解回収設備の安定運転の継続と、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率の向上に寄与することができるという優れた効果を得ることができる。

[0038] 上記のとおり、本発明のイソシアネート系化合物の分解回収方法およびその分解回収設備によれば、イソシアネート系化合物のイソシアネート基またはイソシアネート

基から誘導された基が高効率で分解され、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体を高回収効で回収することができる。従って、蒸留残渣の再生利用、資源保護、環境保護という点に対しても大いに寄与することができる。なお、本発明が分解対象とするイソシアネート系化合物は、少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物であれば、化学プラントの蒸留残渣中のものに限定されるものではない。

[0039] ここで、本願明細書の「発明を実施するための最良の形態」においては「イソシアネート系化合物の分解回収設備」の運転条件に関する詳細な説明を割愛しているが、上記特開平10-279539号公報、米国特許6630517に記載されてなる従来例と同様の条件で実施すれば良く、その全体が引用により援用される。ここで、イソシアネート系化合物の分解回収設備の運転に関する諸条件とは、イソシアネート系化合物の溶融温度、導入温度、イソシアネート系化合物の溶媒、反応器への溶融状態または溶液状態のイソシアネート系化合物と高圧高温水の供給割合、反応器におけるイソシアネート系化合物の分解反応温度、反応圧力、脱水塔における分解反応生成物の脱水温度、減圧蒸留塔における脱水後の分解反応生成物の蒸留温度等である。

[0040] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何等限定されるものではない。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。

<実施例>

トリレンジイソシアネート(TDI)を合成する化学プラントで廃棄される蒸留残渣を用い、TDIの中間原料であるトリレンジアミン(TDA)として分解回収する実験を行った。蒸留残渣の組成は、TDIが約10重量%、TDIの2量体以上の多量体等が約90重量%であった。この蒸留残渣を分解対象化合物とし、図1に示した分解反応装置を用いて、反応器の温度250°C、圧力15MPaで蒸留残渣を分解した。蒸留残渣を加熱器(3b)で150°Cまで加熱し、流速0.5l/sで連続的に供給した。この際、供給ライン(3)の線速度は1m/sであった。水は加熱器(2b)で250°Cまで加熱し、流速1l/sで連続的に供給した。反応器中の蒸留残渣の滞留時間を0.4時間とし、1000時間

連続で運転したが、閉塞などの問題は生じず安定に装置が運転できた。TDAの平均収率は90% (運転開始後定常状態になって2時間後から終了までの収率)であった。

[0041] なお、以上説明した本発明に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の構成は、本発明の一具体例に過ぎず、本発明は上記形態に係る構成に限定されるものではない。また、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内であれば、本発明に係るイソシアネート系化合物の分解回収設備の構成に係る設計は適宜変更することが可能である。

[0042] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2005年7月12日付けで出願された日本特許出願(特願2005-202419)に基づいており、その全体が引用により援用される。

また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明のイソシアネート系化合物の分解回収設備によれば、熔融状態または溶液状態のイソシアネート系化合物を、線速度が高速の高圧高温水に連続的に混入するため、反応器を細長くする必要なしに、イソシアネート系化合物を高圧高温水中に迅速に分散させることが可能である。そして、連続的に反応器に供給されるイソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液中のイソシアネート系化合物が、反応器内において高能率で分解反応するため、イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体の回収効率が向上する。

請求の範囲

- [1] 少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物を熔融状態または溶液状態で高圧高温水に連続的に混入して分散させること、
イソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液を反応器に連続的に供給し、イソシアネート系化合物を反応器内で分解反応させること、及び
イソシアネート系化合物の原料またはその誘導体を回収すること
を含むイソシアネート系化合物の分解回収方法。
- [2] 熔融状態または溶液状態のイソシアネート系化合物の混入位置における高圧高温水が0.5m/s以上の線速度を有する請求項1に記載のイソシアネート系化合物の分解回収方法。
- [3] イソシアネート系化合物と高圧高温水とを含む混合液を反応器内において旋回流として上昇させる請求項1または2の何れか一つに記載のイソシアネート系化合物の分解回収方法。
- [4] 少なくとも1個のイソシアネート基またはイソシアネート基から誘導された基を有するイソシアネート系化合物に高圧高温水を接触させて分解反応させる反応器と、
反応器に連続的に高圧高温水を供給する水供給ラインと、
水供給ラインにイソシアネート系化合物を熔融状態または溶液状態で連続的に供給する化合物供給ラインと、
水供給ラインの反応器への連通部付近に化合物供給ラインを連通する開閉弁と、
反応器から排出される分解反応生成物の脱水を行う脱水装置と、
脱水後の分解反応生成物の精製を行う精製装置
を含むイソシアネート系化合物の分解回収設備。
- [5] 開閉弁が、
水供給ラインに介装され、高圧高温水が流れる水流通路を有する水流通管部材と、
水流通路内に開口し、化合物供給ラインから供給される熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物が流出する化合物供給口と、
水流通路内へのイソシアネート系化合物の流出を閉止する閉弁状態において、化合

物供給口内への高圧高温水の流入を阻止する進退自在な弁棒を含む請求項4に記載のイソシアネート系化合物の分解回収設備。

[6] 反応器が、

上側に分解反応生成物の排出口を、下側に水供給ラインが連通する混合液供給口を有する垂直な円筒状の容器本体と、

この容器本体内に収納され、混合液供給口から流入する混合液を旋回流として上昇させる液旋回装置

を含む請求項4に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。

[7] 反応器が、

上側に分解反応生成物の排出口を、下側に水供給ラインが連通する混合液供給口を有する垂直な円筒状の容器本体と、

この容器本体内に収納され、混合液供給口から流入する混合液を旋回流として上昇させる液旋回装置

を含む請求項5に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。

[8] 液旋回装置が、

容器本体の径方向の中心に配設される羽根支持部材と、

羽根支持部材に螺旋状に固着されると共に、外周端面が容器本体の内周面に接触する螺旋羽根

を含む請求項6に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。

[9] 液旋回装置が、

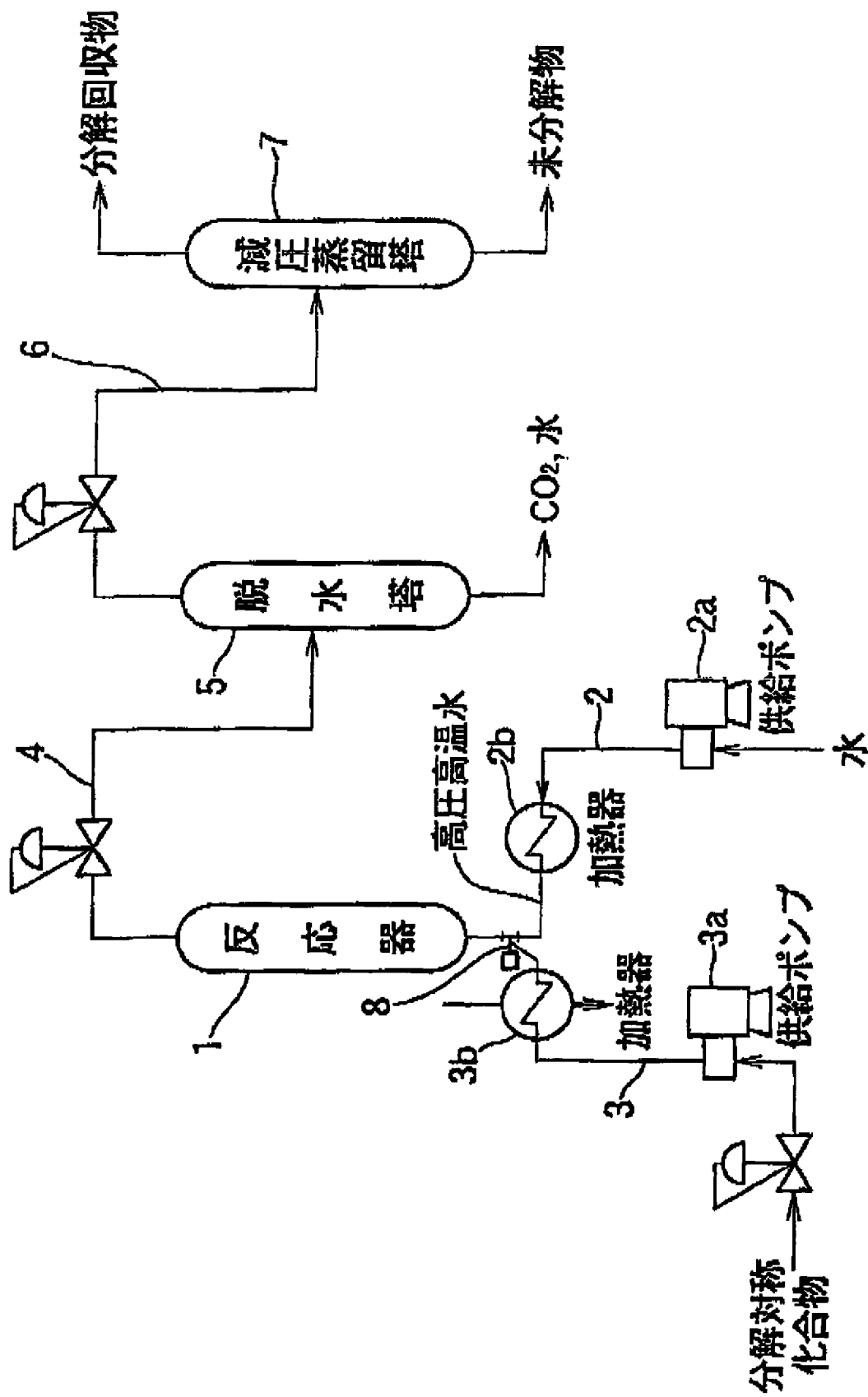
容器本体の径方向の中心に配設される羽根支持部材と、

羽根支持部材に螺旋状に固着されると共に、外周端面が容器本体の内周面に接触する螺旋羽根

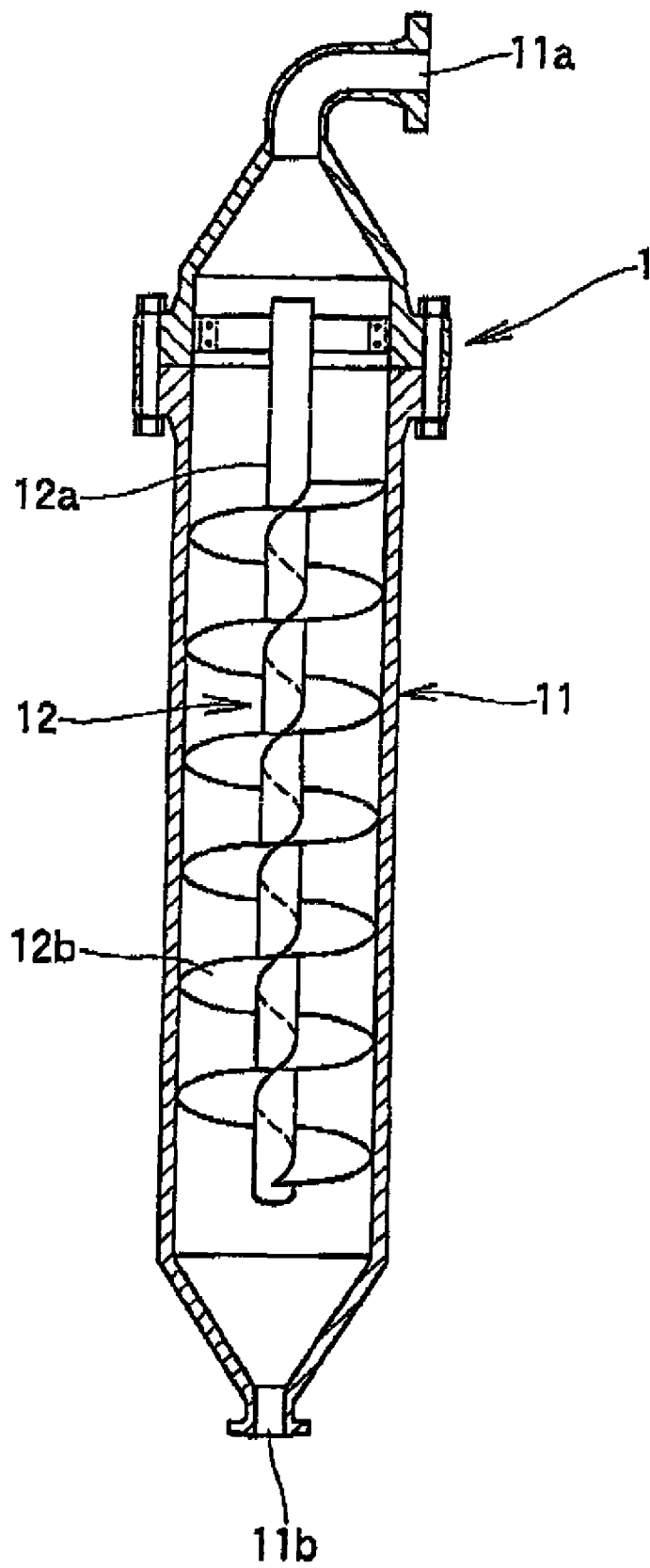
を含む請求項7に記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。

[10] 高圧高温水、および熔融状態または液体状態のイソシアネート系化合物が、多ピストンポンプにより圧送される請求項4乃至9の何れか一つに記載のイソシアネート系分解対象化合物の分解回収設備。

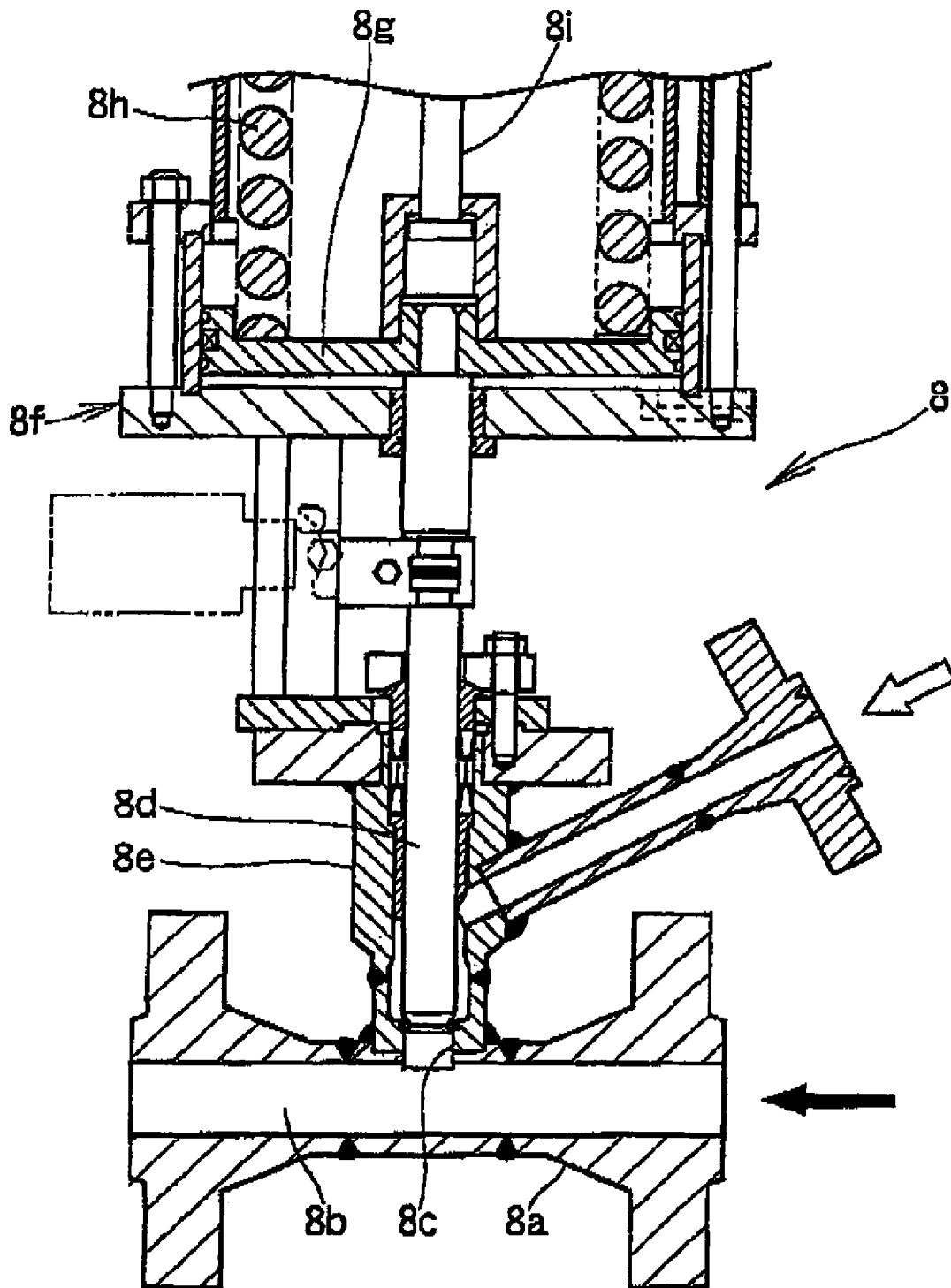
[図1]



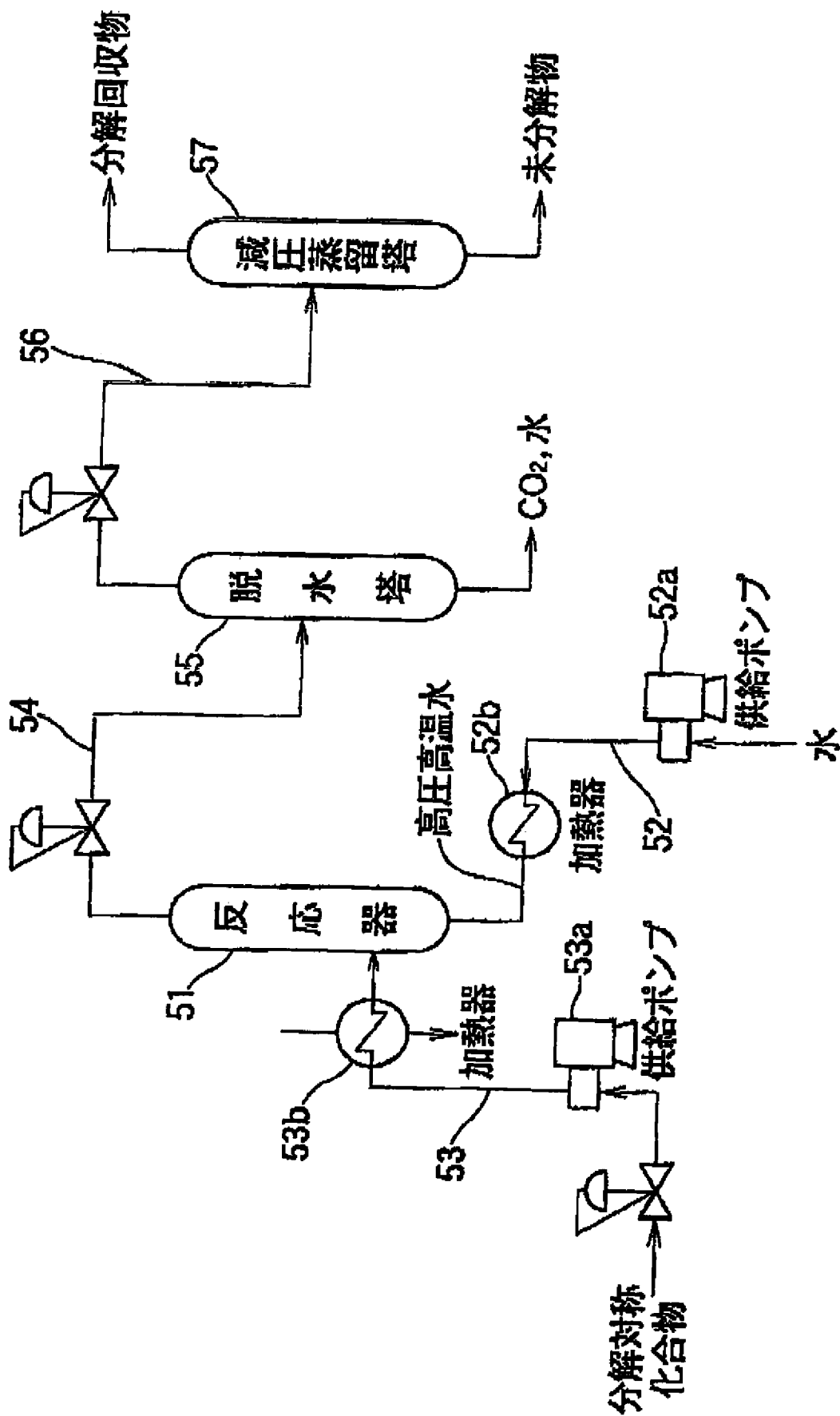
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C209/62(2006.01) i, B01F5/00(2006.01) i, B01J19/24(2006.01) i, C07C211/12(2006.01) i, C07C211/18(2006.01) i, C07C211/27(2006.01) i, C07C211/36(2006.01) i, C07C211/46(2006.01) i, C07C211/50(2006.01) i,
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C209/62, B01F5/00, B01J19/24, C07C211/12, C07C211/18, C07C211/27, C07C211/36, C07C211/46, C07C211/50, C07C211/51, C07C211/58, C07C221/00, C07C225/20, C07C227/04, C07C229/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-275269 A (Enichem Synthesis S.p.A.), 30 September, 1992 (30.09.92), Claims; Par. Nos. [0014] to [0020]; Fig. 1 & EP 492556 A1 & US 5210284 A	1-10
X	JP 10-279539 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; Par. No. [0022]; Fig. 1 & EP 976719 A1 & WO 98/34904 A1	1-10
X	JP 2002-173471 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 June, 2002 (21.06.02), Claims (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 July, 2006 (26.07.06)	Date of mailing of the international search report 08 August, 2006 (08.08.06)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313870

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-151270 A (Kobe Steel, Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), Claims; Par. Nos. [0013] to [0016] & EP 854165 A1 & US 6255529 B1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313870

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

*C07C211/51(2006.01) i, C07C211/58(2006.01) i, C07C221/00(2006.01) i,
C07C225/20(2006.01) i, C07C227/04(2006.01) i, C07C229/46(2006.01) i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C209/62, B01F5/00, B01J19/24, C07C211/12, C07C211/18, C07C211/27, C07C211/36, C07C211/46, C07C211/50, C07C211/51, C07C211/58, C07C221/00, C07C225/20, C07C227/04, C07C229/46			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 4-275269 A (エネム シンセス ソシエテ ヘルチオニ) 1992. 09. 30, 特許請求の範囲、【0014】 - 【0020】、図 1 & EP 492556 A1 & US 5210284 A	1 - 1 0	
X	JP 10-279539 A (武田薬品工業株式会社) 1998. 10. 20, 特許請求の範囲、【0022】、図 1 & EP 976719 A1 & WO 98/34904 A1	1 - 1 0	
X	JP 2002-173471 A (株式会社神戸製鋼所) 2002. 06. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 0	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 26. 07. 2006		国際調査報告の発送日 08. 08. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山田 泰之	4H 8720
		電話番号 03-3581-1101	内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-151270 A (株式会社神戸製鋼所) 1997.06.10, 特許請求の範囲、 【0013】 - 【0016】 & EP 854165 A1 & US 6255529 B1	1 - 10

発明の属する分野の分類

C07C209/62(2006.01)i, B01F5/00(2006.01)i, B01J19/24(2006.01)i, C07C211/12(2006.01)i,
C07C211/18(2006.01)i, C07C211/27(2006.01)i, C07C211/36(2006.01)i,
C07C211/46(2006.01)i, C07C211/50(2006.01)i, C07C211/51(2006.01)i,
C07C211/58(2006.01)i, C07C221/00(2006.01)i, C07C225/20(2006.01)i,
C07C227/04(2006.01)i, C07C229/46(2006.01)i