(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 405 104**

(51) Int. CI.:

C07C 263/04 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2008 E 08703042 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2088138**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de isocianato**

(30) Prioridad:

11.01.2007 JP 2007003242
11.01.2007 JP 2007003244
11.01.2007 JP 2007003245

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2013

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SHINOHATA, MASAAKI y
MIYAKE, NOBUHISA

(74) Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de isocianato

Sector técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de isocianatos.

Antecedentes técnicos

Los isocianatos se utilizan ampliamente como materias primas para la fabricación de productos, tales como espumas de poliuretano, pinturas y adhesivos. El principal procedimiento de fabricación industrial de isocianatos incluye hacer reaccionar compuestos de amina con fosgeno (procedimiento del fosgeno), y casi toda la cantidad de isocianatos producidos en todo el mundo se producen según el procedimiento del fosgeno. Sin embargo, el procedimiento del fosgeno presenta numerosos problemas.

En primer lugar, este procedimiento requiere la utilización de una gran cantidad de fosgeno como materia prima. El fosgeno es extremadamente tóxico y requiere precauciones de manipulación especiales para evitar la exposición de los que lo manipulan, y también requiere aparatos especiales para destoxificar los residuos.

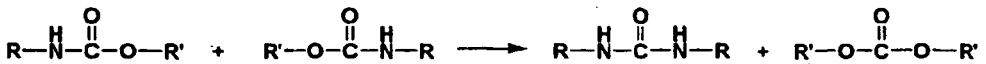
En segundo lugar, dado que se produce cloruro de hidrógeno altamente corrosivo en grandes cantidades como subproducto del procedimiento del fosgeno, además de requerir un procedimiento para destoxificar el cloruro de hidrógeno, en muchos casos el cloro hidrolítico está contenido en los isocianatos producidos, lo que puede tener un efecto perjudicial sobre la resistencia a las inclemencias meteorológicas y la resistencia al calor de los productos de poliuretano, en el caso de la utilización de isocianatos producidos utilizando el procedimiento del fosgeno.

En base a estos antecedentes, se ha buscado un procedimiento para la fabricación de isocianatos que no utilice fosgeno. Un ejemplo de un procedimiento para la fabricación de compuestos de isocianato sin utilizar fosgeno que se ha propuesto implica descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico. Se sabe desde hace mucho tiempo que los isocianatos y los compuestos hidroxi se obtienen mediante descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico (véase, por ejemplo, el Documento no de patente 1). La reacción básica se ilustra mediante la siguiente fórmula:

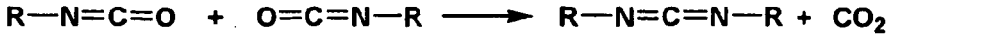
$$R(NHCOOR')_a \rightarrow R(NCO)_a + a\ R'OH \qquad (1)$$

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

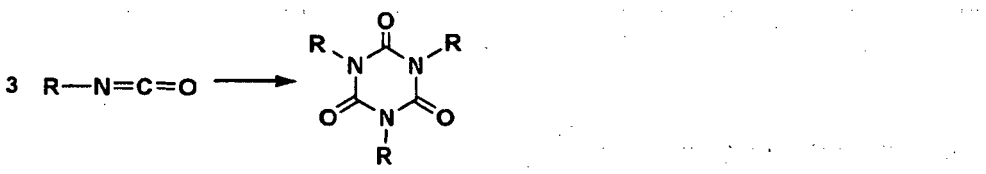
Por otro lado, la descomposición térmica de ésteres de ácido carbámico es susceptible a la aparición simultánea de diversas reacciones secundarias irreversibles tales como reacciones de desnaturalización térmica no deseables para ésteres de ácido carbámico o condensación de isocianatos formados mediante la descomposición térmica. Los ejemplos de estas reacciones secundarias incluyen una reacción en la que se forman enlaces urea tal como se representa mediante la siguiente fórmula (2), una reacción en la que se forman carbodiimidas tal como se representa mediante la siguiente fórmula (3), y una reacción en la que se forman isocianuratos tal como se representa mediante la siguiente fórmula (4) (véase el Documento no de patente 1 y el Documento no de patente 2).



(2)



(3)



(4)

Además de estas reacciones secundarias que conducen a una disminución del rendimiento y a la selectividad del isocianato diana, en la fabricación de poliisocianatos en particular, estas reacciones pueden hacer difícil el

funcionamiento a largo plazo como resultado de, por ejemplo, provocar la precipitación de sólidos poliméricos que obstruyen el recipiente de reacción.

Se han propuesto diversos procedimientos para la fabricación de isocianatos que no contienen fosgeno.

Según la descripción del Documento de patente 1, un diuretano alifático y/o diuretano alicíclico y/o poliuretano alifático y/o poliuretano alicíclico se obtienen haciendo reaccionar una diamina primaria alifática y/o diamina primaria alicíclica y/o poliamina primaria alifática y/o poliamina primaria alicíclica en presencia de un O-aquilcarbamato y alcohol y en presencia o ausencia de un catalizador a de 160 a 300ºC a una relación de grupo NH_2 amina:carbamato:alcohol de 1:0,8 a 10,0:0,25 a 50, y eliminando el amoniaco formado según sea necesario. El diuretano y/o poliuretano resultante puede convertirse en el diisocianato y/o poliisocianato altamente funcional correspondiente, según sea necesario. Las condiciones de reacción detalladas para la descomposición térmica no se describen en esta publicación de patente.

Según la descripción del Documento de patente 2, se producen un diisocianato y/o poliisocianato aromático llevando a cabo las dos etapas siguientes. En la primera etapa, una amina primaria aromática y/o una poliamina primaria aromática se hacen reaccionar con un O-aquilcarbamato en presencia o ausencia de un catalizador y en presencia o ausencia de urea y alcohol para formar un diuretano de arilo y/o poliuretano de arilo seguido por la eliminación del amoniaco formado según sea necesario. En la segunda etapa, se obtienen un isocianato aromático y/o poliisocianato aromático mediante descomposición térmica del diuretano de arilo y/o poliuretano de arilo.

Otras publicaciones contienen descripciones que se refieren a la sustitución parcial de urea y/o diamina por un compuesto que contiene carbonilo, tal como carbamato y/o dialquilcarbamato N-sustituido, o urea mono-sustitutida, urea di-sustituida, poliurea mono-sustituida o poliurea di-sustituida (véase el Documento de patente 3, el Documento de patente 4, el Documento de patente 5, el Documento de patente 6 y el Documento de patente 7). El Documento de patente 8 describe un procedimiento para la fabricación de O-ariluretanos alifáticos haciendo reaccionar poliaminas alifáticas (cíclicas) con urea y compuestos hidroxi aromáticos.

Existen varios procedimientos conocidos para formar isocianatos y alcoholes correspondientes mediante descomposición térmica de monouretanos y diuretanos alifáticos (cíclicos), y particularmente aromáticos, que incluyen procedimientos llevados a cabo en fase de vapor a alta temperatura, y procedimientos llevados a cabo en fase líquida en condiciones de temperatura comparativamente baja. En estos procedimientos, sin embargo, la mezcla de reacción da origen a las reacciones secundarias descritas anteriormente, causando de este modo, por ejemplo, la formación de sedimento, sustancias poliméricas y obstrucciones en el recipiente de reacción y el aparato de recuperación, o la formación de sustancias que se adhieren a las paredes laterales del recipiente de reacción, dando como resultado de este modo una insatisfactoria eficiencia económica en el caso de la fabricación de isocianatos durante un largo periodo de tiempo.

Por lo tanto, se ha dado a conocer la utilización de un procedimiento químico, tal como la utilización de un catalizador especial (véase el Documento de patente 9 y el Documento de patente 10) o un catalizador combinado con un disolvente inerte (véase el Documento de patente 11), para mejorar el rendimiento en la descomposición térmica de uretano.

Por ejemplo, el Documento de patente 12 describe un procedimiento para la fabricación de diisocianato de hexametileno que incluye descomposición térmica de hexametilen dietiluretano en presencia de tolueno de dibencilo utilizado como disolvente y en presencia de una mezcla de catalizador compuesta por toluenosulfonato de metilo y dicloruro de difenilestaño. Sin embargo, dado que no hay descripciones detalladas de la fabricación o aislamiento de los componentes de partida o purificación y recuperación arbitraria del disolvente y mezcla de catalizador, la eficiencia económica de este procedimiento no se ha podido evaluar.

Según el procedimiento descrito en el Documento de patente 13, el uretano puede descomponerse fácilmente en isocianato y alcohol en un lecho fluidizado que contiene carbono, sin utilizar un catalizador. Además, según la descripción del Documento de patente 14, el hexametilen dialquiluretano puede descomponerse en la fase gaseosa a una temperatura por encima de 300ºC en presencia o ausencia de un material de relleno permeable a gases formado por, por ejemplo, carbono, cobre, latón, acero, zinc, aluminio, titanio, cromo, cobalto o cuarzo para formar diisocianato de hexametileno.

Además, según la descripción del Documento de patente 14, este procedimiento se lleva a cabo en presencia de un haluro de hidrógeno y/o donador de haluro de hidrógeno. Sin embargo, este procedimiento es incapaz de alcanzar un rendimiento de diisocianato de hexametileno del 90% o más. Esto se debe a que los productos de descomposición están parcialmente recombinados, dando como resultado la formación de enlaces uretano. Por lo tanto, se requiere que el hexametileno se purifique adicionalmente mediante destilación, lo que frecuentemente aumenta la pérdida de rendimiento.

Además, según la descripción del Documento de patente 15, se da a conocer un monocarbonato para ser capaz de descomponerse con rendimiento favorable y en ausencia de un disolvente y en presencia o ausencia de un

catalizador y/o estabilizante a una temperatura comparativamente baja y ventajosamente a presión reducida. Los productos de descomposición (monoisocianato y alcohol) se eliminan de una mezcla de reacción en ebullición mediante destilación y se capturan por separado mediante condensación separadora. Un procedimiento para eliminar subproductos formados durante la descomposición térmica que incluye eliminar parcialmente la mezcla de reacción fuera del sistema se describe de forma genérica. Por lo tanto, aunque los subproductos pueden ser eliminados de la parte inferior del recipiente de reacción, subsisten problemas con respecto al caso de adherencia a las paredes laterales del recipiente de reacción tal como se ha descrito anteriormente, y problemas con respecto al funcionamiento a largo plazo siguen sin resolverse. Además, no hay ninguna descripción respecto a la utilización industrial de la mezcla de reacción eliminada (que contiene grandes cantidades de componentes útiles).

Según la descripción del Documento de patente 16, la descomposición térmica de policarbamatos alifáticos, alicíclicos o aromáticos se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte a temperatura de 150 a 350ºC y presión de 0,001 a 20 bar, y en presencia o ausencia de un catalizador, y un auxiliar en forma de cloruro de hidrógeno, cloruro de ácido orgánico, agente de alquilación o cloruro de estaño orgánico. Los subproductos formados, pueden eliminarse de forma continua del recipiente de reacción junto con la solución de reacción, por ejemplo, y una cantidad correspondiente de disolvente fresco o disolvente recuperado se añade simultáneamente. Una desventaja de este procedimiento es, por ejemplo, una reducción del rendimiento espacio-tiempo de poliisocianatos como resultado de la utilización de un disolvente de reflujo, mientras que también se requiere considerable energía, incluyendo aquella para la recuperación del disolvente. Además, los auxiliares utilizados son volátiles en las condiciones de reacción, dando como resultado el potencial de contaminación de los productos de descomposición. Además, la cantidad de residuo es grande en base al poliisocianato formado, dejando de este modo espacio para la duda respecto a la eficiencia económica y la fiabilidad de los procedimientos industriales.

Según la descripción del Documento de patente 17, se describe un procedimiento para descomposición térmica continua de un carbamato tal como el diuretano cíclico, 5-(etoxicarbonilamino)-1-(etoxicarbonilaminometil)-1,3,3-trimetilciclohexano, suministrado sobre la superficie interna de un recipiente de reacción tubular en forma líquida en presencia de un disolvente de alto punto de ebullición. Este procedimiento tiene las desventajas de bajo rendimiento durante la fabricación de diisocianatos alifáticos (cíclicos) y baja selectividad. Además, No hay ninguna descripción de un procedimiento continuo que acompañe a la recuperación de carbamatos recombinados o parcialmente descompuestos, mientras que tampoco se realiza mención alguna al post-tratamiento del disolvente contenido en los subproductos y el catalizador.

Según el Documento de patente 18, se da a conocer un procedimiento de circulación para la fabricación de diisocianatos alifáticos (cíclicos) convirtiendo diaminas correspondientes en diuretano, seguido de descomposición térmica de este uretano. Este procedimiento minimiza las reducciones de rendimiento recirculando el producto de la etapa de descomposición de uretano después de la reacción con alcohol a una etapa de uretanación. Los subproductos incapaces de ser recirculados se eliminan mediante separación por destilación de la mezcla de productos de uretanación y, en este caso, se forma un residuo sin valor en forma de productos en la parte inferior, mientras que todos los componentes de punto de ebullición comparativamente bajo, incluyendo diuretano, se eliminan de la parte superior de la columna. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de utilizar una gran cantidad de energía. Esto es debido a que todo el diuretano debe evaporarse en presencia de catalizador, y este diuretano debe evaporarse a un nivel de temperatura en el intervalo de la temperatura de descomposición de uretano. Además, los grupos isocianato formados en productos útiles reaccionan con grupos de residuo de uretano, dando como resultado frecuentemente la formación de subproductos de peso molecular comparativamente alto que rebajan el rendimiento.

Además, según la descripción del Documento de patente 19, se da a conocer un procedimiento para eliminar parcialmente subproductos sin valor hacia fuera del sistema durante la descomposición térmica de poliuretano. Una desventaja de este procedimiento es que el rendimiento de isocianato disminuye debido a que el poliuretano termina siendo contaminado en subproductos eliminados parcialmente fuera del sistema. Además, el calentamiento de los subproductos que quedan en el recipiente de reacción sin ser eliminados hacia fuera del sistema da como resultado la formación de compuestos poliméricos, y la adherencia de estos compuestos al recipiente de reacción hace difícil el funcionamiento continuo durante un largo periodo de tiempo.

Documento de patente 1: patente de Estados Unidos No. 4497963;

Documento de patente 2: patente de Estados Unidos No. 4290970;

Documento de patente 3: patente de Estados Unidos No. 4388238;

Documento de patente 4: patente de Estados Unidos No. 4430505;

Documento de patente 5: patente de Estados Unidos No. 4480110;

Documento de patente 6: patente de Estados Unidos No. 4596678;

Documento de patente 7: patente de Estados Unidos No. 4596679;

Documento de patente 8: solicitud de patente europea abierta a inspección pública No. 0320235;

Documento de patente 9: patente de Estados Unidos No. 2692275;

Documento de patente 10: patente de Estados Unidos No. 3734941;

Documento de patente 11: patente de Estados Unidos No. 4081472;

Documento de patente 12: patente de Estados Unidos No. 4388426;

Documento de patente 13: patente de Estados Unidos No. 4482499;

Documento de patente 14: patente de Estados Unidos No. 4613466;

Documento de patente 15: patente de Estados Unidos No. 4386033;

Documento de patente 16: patente de Estados Unidos No. 4388246;

Documento de patente 17: patente de Estados Unidos No. 4692250;

Documento de patente 18: solicitud de patente europea No. 0355443;

Documento de patente 19: patente japonesa No. 3382289;

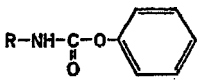
Documento no de patente 1: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Informes de la Sociedad Alemana de Química], Vol. 3, p. 653, 1870; y

Documento no de patente 2: Journal of American Chemical Society [Publicación de la Sociedad Americana de Química], Vol. 81, p. 2138, 1959.

El documento JP 09 087239A da a conocer la descomposición térmica de 1,4-bis(metoxicarbonilamino)butano en presencia de un estabilizante de la fórmula X_n-Ar-SO_2, donde Ar es benceno, X es alquilo inferior, Y es hidroxilo o similares, n es un número entero de 0-3 y en el caso en que n ≥ 2, los X pueden ser independientes o iguales.

El documento JP2000344730 da a conocer la descomposición térmica de un 1,5-bis(alcoxicarbonilamino)naftaleno, utilizando un ácido sulfónico aromático (por ejemplo ácido bencenosulfónico) como estabilizante.

El documento EP-A-0125726 da a conocer la descomposición térmica de ésteres de ácido N-alquil-O-fenilcarbámico definidos mediante la fórmula general:



donde R es un radical alquilo que tiene a 1 a 4 átomos de carbono, en presencia de fenol.

El documento US6222065 B1 da a conocer la descomposición térmica de 1,5-bis(alcoxicarbonilamino)naftaleno, utilizando un ácido sulfónico aromático como estabilizante.

Descripción de la invención

Problemas a resolver mediante la invención

Tal como se ha descrito anteriormente, se han estudiado diversos procedimientos para la fabricación de isocianatos sin utilizar fosgeno, altamente tóxico. Sin embargo, dado que estos procedimientos presentan problemas tales como la formación de subproductos de alto punto de ebullición, y dificultades en funcionamiento continuo durante un largo periodo de tiempo debido a la adherencia de estos subproductos de alto punto de ebullición al recipiente de reacción, casi ninguno de estos procedimientos se han llevado a cabo a nivel industrial.

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para fabricación estable a largo plazo de isocianatos a un alto rendimiento sin los diversos problemas descubiertos en la técnica anterior durante la fabricación de isocianatos sin utilizar fosgeno.

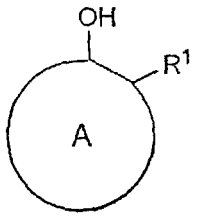
Medios para resolver los problemas

En vista de lo anterior, como resultado de realizar exhaustivos estudios sobre los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención descubrieron de forma inesperada que un éster de ácido carbámico o isocianato es menos susceptible a la aparición de reacciones secundarias como las descritas anteriormente en presencia de un compuesto específico que tiene un protón activo. Además, también se descubrió que, en el caso de haber utilizado este compuesto específico que tiene un protón activo, casi no hay ninguna precipitación de subproductos de alto punto de ebullición formados como resultado de las reacciones secundarias, no causando de este modo adherencia a u obstrucción del recipiente de reacción. Como resultado de realizar exhaustivos estudios sobre ello, los inventores de la presente invención determinaron que las sustancias de alto punto de ebullición formadas mediante estas reacciones secundarias tienen alta solubilidad en el compuesto específico que tiene un protón activo, permitiendo de este modo que estas sustancias se eliminen fácilmente fuera del sistema. Además, aunque existen casos en los que algunos de compuestos específicos que tienen un protón activo son sometidos a una reacción que se supone que es el resultado de la desnaturalización térmica, se descubrió de forma además, inesperada, que en el caso de llevar a cabo la descomposición térmica de un éster de ácido carbámico en presencia de un derivado de ácido carbónico específico, además de que es menos probable que esta desnaturalización térmica se produzca, el rendimiento de isocianato mejora. Aunque el mecanismo mediante el cual el rendimiento de isocianato mejora no está claro, los inventores de la presente invención suponen que, dado que el compuesto que tiene el protón activo reduce la probabilidad de desnaturalización térmica como resultado de la coexistencia de un derivado de ácido carbónico específico, la formación de sustancias de alto punto de ebullición se inhibe de la forma más probable por una reacción entre el compuesto que tiene el protón activo sometido a desnaturalización térmica y el éster de ácido carbámico y/o isocianato.

Los inventores de la presente invención resolvieron los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior en base a los descubrimientos inesperados descritos anteriormente, conduciendo de este modo a la finalización de la presente invención.

Concretamente, la presente invención da a conocer lo siguiente:

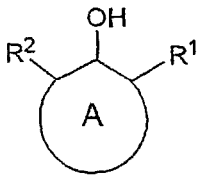
[1] un procedimiento para la fabricación de un isocianato sometiendo a un éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición,
en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en presencia de un compuesto que tiene un protón activo;
en el que el compuesto que tiene el protón activo es un compuesto hidroxi aromático que tiene un sustituyente en, como mínimo, una posición orto con respecto al grupo hidroxi y se representa mediante la siguiente fórmula (1):



(1)

(en la que el anillo A representa un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y que puede tener un sustituyente, siendo el anillo A monocíclico o multicíclico,
R^1 representa un grupo hidroxilo o un grupo diferente de un átomo de hidrógeno, siendo el grupo un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi y aralquilo un átomo seleccionado entre átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R^1 puede unirse con A para formar una estructura anular);

[2] procedimiento según el punto [1], en el que el compuesto hidroxi aromático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (2):



(2)

(en la que el anillo A y R^1 son iguales a los que se han definido anteriormente,
R^2 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, o un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo, y R^2 puede unirse con A para formar una estructura anular);

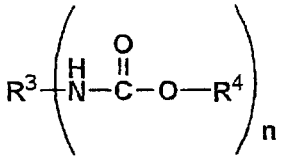
[3] procedimiento según el punto [2], en el que en la fórmula (2) anterior, un número total de átomos de carbono que constituyen R^1 y R^2 es de 2 a 20;

[4] procedimiento según cualquiera de los puntos [1] a [3], en el que el anillo A del compuesto hidroxi aromático es una estructura que contiene, como mínimo, un estructura seleccionada entre el grupo que comprende un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno;

[5] procedimiento según el punto [1], en el que el éster de ácido carbámico es un éster de ácido carbámico alifático;

[6] procedimiento según el punto [5], en el que el éster de ácido carbámico alifático es un éster de ácido policarbámico alifático;

[7] procedimiento según el punto [5], en el que el éster de ácido carbámico alifático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (3):



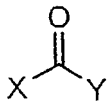
(3)

(en la que R^3 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alifático y aromático un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y teniendo los grupos una valencia igual a n,
R^4 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y que tiene un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y
n representa un número entero de 1 a 10);

[8] procedimiento según el punto [7], en el que el éster de ácido carbámico alifático es un compuesto representado mediante la fórmula (3) en el que R^3 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono;

[9] procedimiento según el punto [1], en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en presencia del compuesto que tiene el protón activo y un derivado de ácido carbónico;

[10] procedimiento según el punto [9], en el que el derivado de ácido carbónico es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (4):

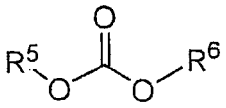


(4)

(en la que cada uno de X y Y representa independientemente un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo amino que tiene de 0 a 20 átomos de carbono);

[11] procedimiento según el punto [10], en el que el derivado de ácido carbónico es éster de ácido carbónico o compuesto de urea;

[12] procedimiento según el punto [11], en el que el derivado de ácido carbónico es un éster de ácido carbónico representado mediante la siguiente fórmula (5):



(5)

(en la que cada uno de R^5 y R^6 representa independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alifático, arilo y aralquilo un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno);

[13] procedimiento según el punto [11], en el que el compuesto de urea es urea;

[14] procedimiento según el punto [1], en el que la reacción de descomposición es una reacción de descomposición térmica;

[15] procedimiento según el punto [1], en el que el éster de ácido carbámico se suministra a un recipiente de reacción en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en forma de una mezcla con el compuesto que tiene el protón activo;

[16] procedimiento según el punto [1], en el que el éster de ácido carbámico se suministra a un recipiente de reacción en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en forma de una mezcla con el derivado de ácido carbónico;

[17] procedimiento según el punto [16], en el que el éster de ácido carbámico se suministra a un recipiente de reacción en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en forma de una mezcla con el derivado de ácido carbónico y el compuesto que tiene el protón activo;

[18] procedimiento según cualquiera de los puntos **[15] a [17]**, en el que un componente de bajo punto de ebullición formado mediante la reacción de descomposición se extrae del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y toda o parte de una solución que contiene el éster de ácido carbámico y/o el compuesto que tiene el protón activo se extrae de una parte inferior del recipiente de reacción.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, pueden fabricarse isocianatos de forma eficiente sin utilizar fosgeno.

Breve descripción de los dibujos

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

La figura 2 muestra un dibujo esquemático que ilustra el aparato de reacción de descomposición térmica utilizado en una realización de la presente invención;

La figura 3 muestra un dibujo esquemático que ilustra el aparato de reacción de descomposición térmica utilizado en una realización de la presente invención; y,

La figura 4 muestra un dibujo esquemático que ilustra el aparato de fabricación de isocianato utilizado en una realización de la presente invención.

Descripción de los números de referencia:

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

(Figura 2) -201-: tanque de alimentación, -202-: evaporador de película fina, -203-, -204-: columna de destilación, -205-, -207-: condensador, -206-, -208-: hervidor, -21-, -22-, -23-, -24-, -25-, -26-, -27-, -28-, -29-, -30-, -31-, -32-, 33-: tubería de transferencia

(Figura 3) -401-: tanque de alimentación, -402-: evaporador de película fina, -403-, -404-, -405-: columna de destilación, -406-, -408-, -410-: hervidor, -407-, -409-, -411-: condensador, -41-, -42-, -43-, -44-, -45-, -46-, -47-, -48-, -49-, -50-, -51-, -52-, -53-, -54-, -55-, -56-, -57-, -58-: tubería de transferencia

(Figura 4) -601-, -604-: tanque de agitación, -602-, -605-: tanque, -603-: evaporador de película fina, -613-: columna de resina de intercambio iónico, -607-, -610-: columna de destilación, -608-, -611-: condensador, -609-, -612-: hervidor, -61-, -62-, -63-, -64-, -65-, -66-, -67-, -68-, -69-, -70-, -71-, -72-, -73-, -74-, -75-, -76-, -77-, -78-, -79-, -80-, -81-: tubería de transferencia

Mejor modo para llevar a cabo la invención

A continuación se da a conocer una explicación detallada del mejor modo para llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo en el presente documento denominada como “la presente realización”). Además, la presente invención no está limitada a la siguiente presente realización, sino que en su lugar puede modificarse de diversas maneras dentro del alcance del espíritu de la misma.

El procedimiento para la fabricación de un isocianato según la presente realización comprende un procedimiento para la fabricación de un isocianato suministrando un éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición, en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en presencia de un compuesto que tiene un protón activo, compuesto que es el compuesto hidroxi aromático definido en la reivindicación 1. Además, la presente invención comprende llevar a cabo la reacción de descomposición en presencia de un compuesto que tiene dicho protón activo y un derivado de ácido carbónico.

Para comenzar, se proporciona la explicación de aquellos compuestos utilizados en el procedimiento para la fabricación de los isocianatos según la presente realización.

La expresión “protón activo” en el compuesto que tiene el protón activo utilizado en la presente realización se refiere a un átomo de hidrógeno, tal como se explica a continuación.

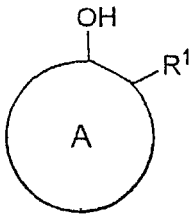
En general, aunque existen muchos casos en los que átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono en moléculas de compuestos orgánicos son inertes y carecen de reactividad, existen muchos casos en los que átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno, átomos de azufre o átomos de nitrógeno y similares son fuertemente reactivos y reaccionan fácilmente con diversos tipos de reactivos. Dicho átomo de hidrógeno se denomina como un protón activo en la presente realización. Los ejemplos de dichos protones activos incluyen átomos de hidrógeno contenidos en un grupo atómico tal como un grupo -OH, grupo -SH, grupo $-NH_2$ o grupo -COOH. Además, los átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono al que está unido un grupo que atrae electrones con fuerza tal como un grupo -COOR, grupo -CN, grupo $-NO_2$ o grupo -COR (en el que R representa un grupo alifático o grupo aromático) demuestran mayor reactividad que los átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono general, y dichos átomos de hidrógeno también están incluidos como un protón activo en la presente realización.

Se debe observar que el compuesto que tiene el protón activo en la presente realización difiere del disolvente inerte mencionado en la técnica anterior (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 4081472). Por ejemplo, según esta publicación de patente, aunque un disolvente inerte se refiere a un compuesto que no reacciona con isocianato formado mediante descomposición térmica de éster de ácido carbámico, tal como se describe en la bibliografía en relación con esto (Journal of the American Chemical Society, Vol. 64, p. 2229, 1942) que el uretano se forma mediante una reacción entre un compuesto hidroxi aromático e isocianato de fenilo, el compuesto que tiene el protón activo reacciona con los isocianatos. De esta manera, la utilización del compuesto que tiene el protón activo se evitaba en la técnica anterior debido al riesgo de que reaccionara con los isocianatos y, en su lugar, se utilizó un disolvente que no reacciona con los isocianatos. Sin embargo, según estudios realizados por los inventores de la presente invención, se descubrió que los isocianatos pueden recuperarse ventajosamente incluso en presencia del compuesto que tiene el protón activo. Además, en el caso de llevar a cabo la descomposición térmica de éster de ácido carbámico en presencia del compuesto que tiene el protón activo, se descubrió que el efecto de mejorar el

rendimiento de isocianato se demostraba en comparación con el caso de llevar a cabo la reacción en ausencia del compuesto que tiene el protón activo.

El compuesto que tiene el protón activo utilizado en la presente realización es un compuesto que tiene un protón activo tal como se ha definido anteriormente. En particular, aunque el compuesto que tiene un grupo -OH, grupo -SH, grupo $-NH_2$ o grupo -COOH se utiliza preferentemente, en el caso en que la acidez o basicidad de este grupo es excesivamente alta o baja, existe una fuerte tendencia a que compuestos que tienen el protón activo se asocien fuertemente, lo que se supone que hace difícil demostrar los efectos de los compuestos que tienen el protón activo que se describirán a continuación en el presente documento. Según estudios realizados por los inventores de la presente invención, dado que hay casos en los que el efecto de mejorar el rendimiento de isocianato es pequeño, el compuesto que tiene el grupo hidroxilo se utiliza más preferentemente, mientras que un compuesto hidroxi aromático se utiliza aún más preferentemente.

El compuesto hidroxi aromático utilizado en la presente invención es un compuesto hidroxi aromático que tiene un sustituyente en, como mínimo, una posición orto con respecto a un grupo hidroxilo tal como se representa mediante la siguiente fórmula (10):



(10)

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

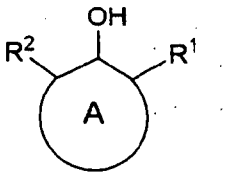
R^1 representa o un grupo hidroxilo o un grupo diferente de un átomo de hidrógeno, siendo el grupo un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi y aralquilo un átomo seleccionado entre átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R' puede unirse con A para formar una estructura anular).

Los ejemplos de R^1 en la fórmula (10) anterior incluyen grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (incluyendo isómeros), un grupo butiloxi (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo octiloxi (incluyendo isómeros), un grupo noniloxi (incluyendo isómeros), un grupo deciloxi (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros) o similares; grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo bifenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo terfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tributilfenilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo

dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tributilfenoxi (incluyendo isómeros) o similares; grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), un grupo feniloctilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilnonilo (incluyendo isómeros) o similares; y grupos aralquiloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros) o similares.

Los ejemplos del anillo A en la fórmula (10) anterior incluyen un anillo de benceno, un anillo de naftaleno, un anillo de antraceno, un anillo de fenantraceno, un anillo de naftaceno, un anillo de criceno, un anillo de pireno, un anillo de trifenileno, un anillo de pentaleno, un anillo de azuleno, un anillo de heptaleno, un anillo de indaceno, un anillo de bifenileno, un anillo de acenaftileno, un anillo de aceantrileno, un anillo de acefenantrileno o similares. Los ejemplos preferentes incluyen anillos seleccionados entre el grupo que comprende un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno. Además, estos anillos pueden tener un sustituyente diferente el R^1 mencionado anteriormente, cuyos ejemplos incluyen grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (incluyendo isómeros), un grupo butiloxi (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo octiloxi (incluyendo isómeros), un grupo noniloxi (incluyendo isómeros), un grupo deciloxi (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros) o similares; grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo bifenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo terfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tributilfenilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es 6 de 20, tales como un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tributilfenoxi (incluyendo isómeros) o similares; grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), un grupo feniloctilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilnonilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos aralquiloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros) o similares; y grupos hidroxilo.

Además, el compuesto hidroxi aromático puede utilizarse preferentemente ya sea un compuesto hidroxi aromático que tiene un sustituyente en una posición orto con respecto a un grupo hidroxilo o un compuesto hidroxi aromático que tiene sustituyentes en dos posiciones orto con respecto a un grupo hidroxilo tal como en un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (11):



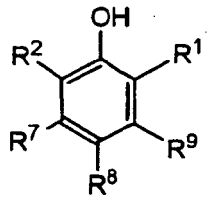
(11)

(en la que el anillo A y R^1 son iguales a los que se han definido anteriormente,
R^2 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, o un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo, y R^2 puede unirse con A para formar una estructura anular).

Los ejemplos de R^2 en la fórmula (11) mencionada anteriormente incluyen un átomo de hidrógeno; un grupo hidroxilo; grupos alquilo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos alcoxi alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 20, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi (incluyendo isómeros), un grupo butiloxi (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo octiloxi (incluyendo isómeros), un grupo noniloxi (incluyendo isómeros), un grupo deciloxi (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxi (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxi (incluyendo isómeros) o similares; grupos arilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenilo, un grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo bifenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo terfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tributilfenilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos ariloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 6 a 20, tales como un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo etilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo propilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo butilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo octilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo decilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo difenilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenoxi (incluyendo isómeros), un grupo tributilfenoxi (incluyendo isómeros) o similares; grupos aralquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetilo, un grupo feniletilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptilo (incluyendo isómeros), un grupo feniloctilo (incluyendo isómeros), un grupo fenilnonilo (incluyendo isómeros) o similares; y grupos aralquiloxi en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es de 7 a 20, tales como un grupo fenilmetoxi, un grupo feniletoxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpropiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilbutiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilpentiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilhexiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilheptiloxi (incluyendo isómeros), un grupo feniloctiloxi (incluyendo isómeros), un grupo fenilnoniloxi (incluyendo isómeros) o similares.

En el caso en que el compuesto hidroxi aromático utilizado en el procedimiento para la fabricación de isocianatos según la presente realización es un compuesto hidroxi aromático que tiene sustituyentes en dos posiciones orto con respecto a un grupo hidroxilo, se utilizan preferentemente compuestos hidroxi aromáticos representados mediante la fórmula mencionada anteriormente (11) en los que el número total de átomos de carbono que constituyen R^1 y R^2 es de 2 a 20. No existen limitaciones particulares sobre las combinaciones de R^1 y R^2 siempre que el número total de átomos de carbono que constituyen R^1 y R^2 sea de 2 a 20.

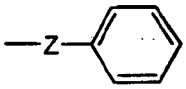
Los ejemplos de dichos compuestos hidroxi aromáticos incluyen compuestos representados mediante la siguiente fórmula (12):



(12)

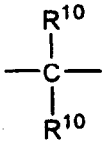
(en la que R^1 y R^2 son iguales a los que se han definido anteriormente, y
R^7, R^8 y R^9 representan, respectiva e independientemente, un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi, aralquilo y aralquiloxi un átomo seleccionado entre átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno).

En particular, se utilizan preferentemente compuestos hidroxi aromáticos en los que R^1 y R^8 en la fórmula mencionada anteriormente (12) representan, respectiva e independientemente, un grupo representado mediante la siguiente fórmula (13) y R^2, R^7 y R^9 representan átomos de hidrógeno, o compuestos hidroxi aromáticos en los que R^1 en la fórmula mencionada anteriormente (12) representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y R^2 y R^8 representan, respectiva e independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono:

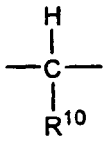


(13)

(en la que Z representa simplemente un enlace, o una estructura ramificada seleccionada entre las estructuras representadas mediante la siguiente fórmulas (14) o (15):



(14)



(15)

en las que R^{10} representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono).

Los ejemplos de dichos compuestos hidroxi aromáticos incluyen 2-etilfenol, 2-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetilfenol, 2,4-dietilfenol, 2,6-dietilfenol, 2,4-dipropilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dibutilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dipentilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dihexilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-diheptilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-6-etilfenol, 2-metil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-etilfenol

(incluyendo isómeros), 2-butil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-butil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-pentil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-heptilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-hexil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-octilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2-heptil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2,4,6-trimetilfenol, 2,6-dimetil-4-etilfenol, 2,6-dimetil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dimetil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2,4,6-trietilfenol, 2,6-dietil-4-metilfenol, 2,6-dietil-4-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dietil-4-fenilfenol, 2,6-dietil-4-cumilfenol, 2,4,6,-tripropilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-etilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-metilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-fenilfenol (incluyendo isómeros), 2,6-dipropil-4-cumilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-etilfenol, 2-metil-4,6-dietilfenol, 2-metil-4-propil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-etilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4,6-dipropilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-etil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4,6-dibutilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-propil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-etil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-pentilfenol, 2-metil-4,6-dipentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-propil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-etil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-hexil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dimetil-6-hexilfenol, 2-metil-4,6-dihexilfenol, 2-metil-4-propil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-butil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-pentil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-etil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-fenil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-metil-4-cumil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-propilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-hexil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-pentilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-metil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dietil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4,6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-propil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-pentil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-butil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-heptil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-octil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-fenil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-etil-4-cumil-6-hexilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-metil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dipropil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4,6-dibutilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-etil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-pentil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-hexil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-heptil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-octil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-fenil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2-propil-4-cumil-6-butilfenol (incluyendo isómeros), 2,4-dicumilfenol y similares.

Los inventores de la presente invención descubrieron de forma inesperada que los ésteres de ácido carbámico son menos susceptibles a la aparición de las reacciones secundarias mencionadas anteriormente en presencia de los compuestos hidroxi tales como se han descrito anteriormente. Aunque el mecanismo mediante el cual el compuesto hidroxi inhibe estas reacciones secundarias no está claro, los inventores de la presente invención supusieron que, por ejemplo, en una reacción que forma un enlace urea tal como se representa mediante la fórmula mencionada

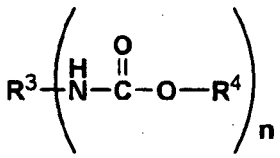
anteriormente (2), como resultado de un enlace uretano (-NHCOO-) de ésteres de ácido carbámico y los compuestos hidroxi que forman un enlace hidrógeno, dado que los enlaces uretano se forman en un estado en el que es difícil que se aproximen entre sí, es difícil que se produzca la reacción secundaria que da como resultado la formación de enlaces urea. En particular, en el caso de los compuestos hidroxi aromáticos que tienen un sustituyente en una posición orto con respecto al grupo hidroxilo, además de los efectos descritos anteriormente, los inventores de la presente invención suponen que, debido al efecto del sustituyente unido en una posición orto con respecto al grupo hidroxilo que protege estéricamente los enlaces uretano, se demuestra el efecto mediante el cual reacciones con enlaces uretano de otros ésteres de ácido carbámico se inhiben fuertemente.

Además, como resultado de la realización de exhaustivos estudios, los inventores de la presente invención descubrieron de forma inesperada que los compuestos hidroxi aromáticos que tienen un sustituyente tal como se ha descrito anteriormente tienen solubilidad favorable con respecto a ésteres de ácido carbámico, derivados de ácido carbónico que se describirán más adelante, y sustancias de alto punto de ebullición formadas mediante reacciones secundarias. Concretamente, en la descomposición de ésteres de ácido carbámico que se describirá más adelante, no es necesario añadir otro disolvente para obtener una fase líquida homogénea, e incluso en el caso en que se forma una sustancia de alto punto de ebullición durante la descomposición de ésteres de ácido carbámico, dado que los compuestos hidroxi aromáticos utilizados en la presente realización disuelven esta sustancia de alto punto de ebullición, se demuestra el efecto de no permitir que dichas sustancias se adhieran a u obstruyan el recipiente de reacción.

El compuesto hidroxi es preferentemente un compuesto hidroxi aromático que tiene un punto de ebullición estándar mayor que el punto de ebullición estándar de un compuesto hidroxi correspondiente a un grupo alcoxi alifático, grupo ariloxi o grupo aralquiloxi que compone el grupo éster de un éster de ácido carbámico descrito a continuación. La expresión “punto de ebullición estándar” utilizada en la presente invención se refiere al punto de ebullición a 1 atmósfera.

<Éster de ácido carbámico>

No existen limitaciones particulares con respecto al éster de ácido carbámico utilizado en el procedimiento para la fabricación de isocianatos según la presente realización, y se utilizan preferentemente ésteres de ácido carbámico alifáticos. Los ejemplos de ésteres de ácido carbámico alifáticos incluyen compuestos representados mediante la siguiente fórmula (16):



(16)

(en la que R^3 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alifáticos y aromáticos un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y teniendo los grupos una valencia igual a n,
R^4 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y que contiene un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y
n representa un número entero de 1 a 10).

En la fórmula (16) anterior, n es preferentemente un número seleccionado entre números enteros de 2 o más y, más preferentemente, un éster de ácido policarbámico alifático en el que n es 2.

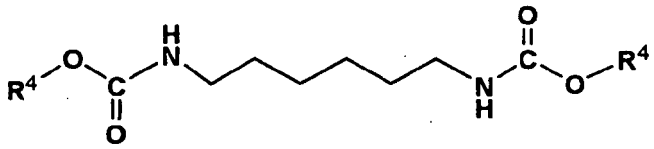
Los ejemplos de R^3 en la fórmula (16) incluyen grupos hidrocarburo lineales tales como metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno o similares; grupos hidrocarburo alicíclicos no sustituidos tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, bis(ciclohexil)alcano o similares; ciclohexanos alquil-sustituidos tales como metilciclopentano, etilciclopentano, metilciclohexano (incluyendo isómeros), etilciclohexano (incluyendo isómeros), propilciclohexano (incluyendo isómeros), butilciclohexano (incluyendo isómeros), pentilciclohexano (incluyendo isómeros), hexilciclohexano (incluyendo isómeros) o similares; ciclohexanos dialquil-sustituidos tales como dimetilciclohexano (incluyendo isómeros), dietilciclohexano (incluyendo isómeros), dibutilciclohexano (incluyendo isómeros) o similares; ciclohexanos trialquil-sustituidos tales como 1,5,5-trimetilciclohexano, 1,5,5-trietilciclohexano, 1,5,5-tripropilciclohexano (incluyendo isómeros), 1,5,5-tributilciclohexano (incluyendo isómeros) o similares; bencenos monoalquil-substituidos tales como tolueno, etilbenceno, propilbenceno; bencenos dialquil-substituidos tales como xileno, dietilbenceno, dipropilbenceno; o similares e hidrocarburos aromáticos tales como difenilalcano, benceno o similares. En particular, se utilizan preferentemente hexametileno, fenileno, difenilmetano, tolueno, ciclohexano, xileno, metilciclohexano, isoforona y ciclohexilmetano.

Los ejemplos de R^4 en la fórmula (16) incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo undecilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo tridecilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros), un grupo nonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo eicosilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo, un grupo ciclodecilo o similares; y grupos alcoxialquilo tales como un grupo metoximetilo, un grupo metoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoximetilo, un grupo etoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloximetilo, un grupo octiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxidecilo (incluyendo isómeros),

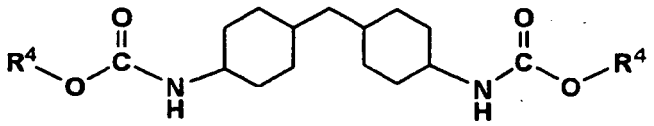
un grupo noniloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloximetilo, un grupo undeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloximetilo, un grupo pentadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloximetilo, un grupo heptadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxietilo (incluyendo isómeros) o similares. Entre estos, grupos alquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre un número entero de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros) o similares, y grupos cicloalquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre un número entero de 5 a 20, tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo diciclopentilo (incluyendo isómeros), un grupo diciclohexilo (incluyendo isómeros) o similares son más preferentes, siendo aún más preferentes grupos alquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo alquilo es un número seleccionado entre un número entero de 4 a 6.

Los ejemplos de dichos policarbamatos de alquilo incluyen carbamatos de alquilo tales como éster dimetílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico, éster dietílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico, éster dibutílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros), éster dipentílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros), éster dihexílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros), éster dioctílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros), carbamato de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de dietil-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de dipropil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de dipentil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de dihexil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de diheptil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de dioctil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), éster metílico del ácido 3-(metoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster etílico del ácido 3-(etoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster propílico del ácido 3-(propiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster pentílico del ácido 3-(pentiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster hexílico del ácido 3-(hexiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster heptílico del ácido 3-(heptiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster octílico del ácido 3-(octiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster dimetílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster dietílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster dipropílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster dibutílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster dipentílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster dihexílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster diheptílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster dioctílico del ácido toluen-dicarbámico (incluyendo isómeros), éster dimetílico del ácido **N,N'**-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dietílico del ácido **N,N'**-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dipropílico del ácido **N,N'**-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dibutílico del ácido **N,N'**-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dipentílico del ácido **N,N'**-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dihexílico del ácido **N,N'**-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster diheptílico del ácido **N,N'**-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico, éster dioctílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico o similares.

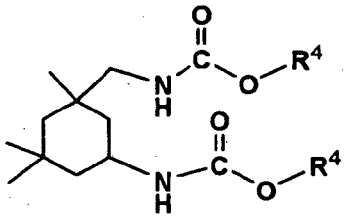
Entre estos, se utilizan preferentemente carbamatos de alquilo en los que R^3 en la fórmula (16) anterior representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos cicloalquilo que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, se utilizan de forma particularmente preferente carbamatos de alquilo representados mediante cualquiera de las siguientes fórmulas (17) a (19):



(17)



(18)



(19)

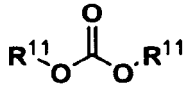
(en las que R^4 es igual a como se ha definido anteriormente).

Los ejemplos de policarbamatos de alquilo representados mediante la fórmula (17) incluyen éster dimetílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico, éster dietílico del ácido **N,N'**-hexanodiil-bis-carbámico, éster dibutílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros), éster dipentílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros), éster dihexílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros) y éster dioctílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico (incluyendo isómeros). Además, los ejemplos de policarbamatos de alquilo representados mediante la fórmula (18) incluyen carbamato de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de dietil-4,4'-metilen-diciclohexilo, carbamato de dipropil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de dibutil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de dipentil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de dihexil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros), carbamato de diheptil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros) y carbamato de dioctil-4,4'-metilen-diciclohexilo (incluyendo isómeros). Además, los ejemplos de policarbamatos de alquilo representados mediante la fórmula (19) incluyen policarbamatos de alquilo tales como éster metílico del ácido 3-(metoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster etílico del ácido 3-(etoxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico, éster propílico del ácido 3-(propiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster butílico del ácido 3-(butiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster pentílico del ácido 3-(pentiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster hexílico del ácido 3-(hexiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster heptílico del ácido 3-(heptiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros), éster octílico del ácido 3-(octiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico (incluyendo isómeros) o similares.

Puede utilizarse un procedimiento conocido para la fabricación de estos ésteres de ácido carbámico. Por ejemplo, puede fabricarse un éster carbámico haciendo reaccionar a compuestos de amina con monóxido de carbono, oxígeno y alcoholes alifáticos o compuestos hidroxi aromáticos, o haciendo reaccionar ésteres de ácido carbónico con un compuesto de amina, o haciendo reaccionar a compuestos de amina con urea y alcoholes alifáticos o compuestos hidroxi aromáticos.

Por ejemplo, los ejemplos de procedimientos para la fabricación de ésteres de ácido carbámico mediante la reacción entre ésteres de ácido carbónico y compuestos de amina se indican a continuación.

Los ésteres de ácido carbónico representados mediante la siguiente fórmula (20) pueden utilizarse para el éster de ácido carbónico.



(20)

(en la que R^{11} representa un grupo alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono).

Los ejemplos de R^{11} incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo undecilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo tridecilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros), un grupo nonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo eicosilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo, un grupo ciclodecilo o similares; y, grupos alcoxialquilo tales como un grupo metoximetilo, un grupo metoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoximetilo, un grupo etoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo

noniloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloximetilo, un grupo undeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloximetilo, un grupo dodeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloximetilo, un grupo hexadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxietilo (incluyendo isómeros) o similares. Entre estos, se utilizan preferentemente grupos alquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre un número entero de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros) o similares. Los ejemplos de dichos ésteres de ácido carbónico incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo (incluyendo isómeros), carbonato de dibutilo (incluyendo isómeros), carbonato de dipentilo (incluyendo isómeros), carbonato de dihexilo (incluyendo isómeros), carbonato de diheptilo (incluyendo isómeros), carbonato de dioctilo (incluyendo isómeros) o similares. Entre estos, se utilizan preferentemente carbonatos de dialquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo alquilo es un número seleccionado entre números enteros de 4 a 6.

Los compuestos de amina representados mediante la siguiente fórmula (21) se utilizan preferentemente para el compuesto de amina:



(21)

(en la que R^3 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo el grupo anterior un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y que tienen una valencia igual a n, y
n representa un número entero de 1 a 10).

En la fórmula (21) anterior, se utiliza un compuesto de poliamina en el que n es, preferentemente, de 1 a 3 y, más preferentemente, n es 2.

Los ejemplos de dichos compuestos de poliaminas incluyen diaminas alifáticas tales como hexametilendiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexandiamina (incluyendo isómeros), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluyendo isómeros) o similares; y diaminas aromáticas tales como fenilendiamina (incluyendo isómeros), toluendiamina (incluyendo isómeros), 4,4'-metilendianilina o similares. Entre estos, se utilizan preferentemente diaminas alifáticas tales como hexametilendiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (incluyendo isómeros), ciclohexandiamina (incluyendo isómeros), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (incluyendo isómeros) o similares, utilizándose más preferentemente hexametilendiamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

Las condiciones de reacción varían según los compuestos de la reacción y, aunque el éster de ácido carbónico está preferentemente en exceso en base a los grupos amino del compuesto de amina para acelerar la velocidad de la reacción y completar la reacción rápidamente a una relación estequiométrica del éster de ácido carbónico con respecto a los grupos amino del compuesto de amina en un intervalo de 1,1 a 1000 veces, el intervalo es, preferentemente, de 2 a 100 veces y, más preferentemente, de 2,5 a 30 veces en consideración del tamaño del

recipiente de reacción. La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo comprendido entre la temperatura normal (20ºC) y 300ºC y, aunque son preferentes temperaturas más altas para acelerar la velocidad de reacción, dado que reacciones no deseables pueden producirse a la inversa a altas temperaturas, la temperatura de reacción está, preferentemente, en el intervalo de 50 a 150ºC. Un aparato refrigerador o aparato calentador conocido puede instalarse en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque variable según los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser presión reducida, presión normal o presión aplicada, y la reacción se lleva a cabo generalmente a una presión en el intervalo de 20 a 1×10^6 Pa. No existen limitaciones particulares respecto al tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo), y es generalmente de 0,001 a 50 horas, preferentemente de 0,01 a 10 horas y más preferentemente de 0,1 a 5 horas. Además, la reacción también puede completarse confirmando que una cantidad deseada de carbamato de alquilo se ha formado mediante, por ejemplo, cromatografía de líquidos después de muestrear el líquido de reacción. En la presente realización, puede utilizarse un catalizador según sea necesario, y los ejemplos de catalizadores que pueden utilizarse incluyen compuestos de metal orgánico y compuestos de metal inorgánico de estaño, plomo, cobre, titanio o similares, y catalizadores básicos tales como alquilatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos en forma de metilatos, etilatos, butiratos (incluyendo isómeros) o similares de litio, sodio, potasio, calcio o bario. Aunque la utilización de un disolvente de reacción no se requiere necesariamente en la presente realización, un disolvente adecuado se utiliza preferentemente como disolvente de reacción con el fin de facilitar el procedimiento de la reacción, cuyos ejemplos incluyen alcanos tales como hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros), decano (incluyendo isómeros) o similares; hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos alquil-sustituidos tales como benceno, tolueno, xileno (incluyendo isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (incluyendo isómeros), dibutilbenceno (incluyendo isómeros), naftaleno o similares; alcoholes tales como metanol, etanol, propanol (incluyendo isómeros), butanol (incluyendo isómeros), pentanol (incluyendo isómeros), hexanol (incluyendo isómeros), heptanol (incluyendo isómeros), octanol (incluyendo isómeros), nonanol (incluyendo isómeros) o similares; compuestos aromáticos sustituidos con un halógeno o grupo nitro tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno, nitronaftaleno o similares; compuestos de hidrocarburo policíclicos tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno, dibenciltolueno (incluyendo isómeros) o similares; compuestos hidroxi aromáticos tales como fenol, metilfenol (incluyendo isómeros), etilfenol (incluyendo isómeros), butilfenol (incluyendo isómeros), pentilfenol (incluyendo isómeros), dimetilfenol (incluyendo isómeros), dietilfenol (incluyendo isómeros), dibutilfenol (incluyendo isómeros), dipentilfenol (incluyendo isómeros) o similares; hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano, etilciclohexano o similares; alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol, ciclopentanol, ciclooctanol o similares; cetonas tales como metiletilcetona, acetofenona o similares; ésteres tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de bencilbutilo o similares; éteres y tioéteres tales como éter difenílico, sulfuro de difenilo o similares; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, difenilsulfóxido o similares. Estos disolventes pueden utilizarse solos, o dos o más tipos de estos disolventes pueden utilizarse como una mezcla. Además, el éster de ácido carbónico utilizado en exceso en base a grupos amino del compuesto de amina también se utiliza preferentemente como disolvente en la reacción.

No existen limitaciones particulares respecto al aparato de reacción utilizado cuando se lleva a cabo la reacción, y pueden utilizarse recipientes de reacción conocidos. Convencionalmente, los recipientes de reacción conocidos pueden combinarse adecuadamente, cuyos ejemplos incluyen un tanque de agitación, un tanque de agitación a presión, un tanque de agitación al vacío, un reactor en columna, una columna de destilación, una columna rellena, un evaporador de película fina o similares. No existen limitaciones particulares respecto al material del recipiente de reacción, y puede utilizarse un material conocido. Los ejemplos de materiales que pueden utilizarse incluyen vidrio acero inoxidable, acero al carbono, aleación Hastelloy, materiales que comprenden un material de base con recubrimiento de vidrio, y aquellos provistos de una capa de Teflón (marca registrada).

Un ejemplo de un procedimiento para la fabricación de éster de ácido carbámico se indica a continuación en el caso de fabricación de éster de ácido carbámico haciendo reaccionar urea, un compuesto hidroxi y un compuesto de amina.

Un alcohol representado mediante la siguiente fórmula (22) puede utilizarse para el compuesto hidroxi:

R^{12}-OH (22)

(en el que R^{12} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono).

Los ejemplos de R^{12} en la fórmula (22) anterior incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo undecilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo tridecilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros), un grupo

nonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo eicosilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo, un grupo ciclodecilo o similares; y, grupos alcoxialquilo tales como un grupo metoximetilo, un grupo metoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoximetilo, un grupo etoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloximetilo, un grupo hexiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipentilo (incluyendo

isómeros), un grupo undeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloximetilo, un grupo pentadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloximetilo, un grupo octadeciloxietilo (incluyendo isómeros) o similares. Entre estos, son preferentes grupos alquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre un número entero de 1 a 20, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros) o similares.

Un compuesto de amina descrito anteriormente puede utilizarse para los compuestos de amina.

Aunque variables según los compuestos que se hicieron reaccionar, las condiciones de reacción son tales que los compuestos hidroxi se utilizan en el intervalo de 1 a 500 veces los grupos amino del compuesto de amina cuando se expresa como la relación estequiométrica. Aunque es preferente utilizar un exceso de los compuestos hidroxi, dado que compuestos de urea sustituidos complejos se forman fácilmente si la cantidad de los compuestos hidroxi es menor de una vez la cantidad de grupos amino del compuesto de amina, considerando el tamaño del recipiente de reacción, la cantidad de los compuestos hidroxi está, preferentemente, en el intervalo de 1 a 100 veces y, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 50 veces. La cantidad de urea está en el intervalo de 0,5 a 3 veces los grupos amino de los compuestos de poliamina cuando se expresa como una relación estequiométrica. Aunque es preferente utilizar una cantidad en exceso de urea, dado que compuestos de urea sustituidos complejos se forman fácilmente si la cantidad utilizada es menor de 0,5 veces, dado que compuestos de urea sustituidos complejos pueden formarse fácilmente o puede quedar urea sin reaccionar incluso si se utiliza una cantidad en exceso de urea, la cantidad de urea utilizada está, preferentemente, en el intervalo de 0,8 a 2 veces. La temperatura de reacción es preferentemente de 150 a 280ºC. Si la temperatura es menor de 150ºC, la reacción se ralentiza o no se produce en absoluto debido a la fuerte unión entre el compuesto hidroxi y el compuesto de amina, urea o el subproducto amoniaco, o la cantidad de compuestos de urea sustituidos complejos aumenta, haciéndolo de este modo no deseable. Por otro lado, a una temperatura superior a 280ºC, la urea se descompone, el compuesto hidroxi experimenta deshidrogenación, o el producto en forma de éster de ácido carbámico se descompone o desnaturaliza fácilmente, haciéndolo de este modo no deseable. En este sentido, la temperatura de reacción está, más preferentemente, en el intervalo de 180 a 260ºC y, aún más preferentemente, en el intervalo de 200 a 250ºC.

Dado que la reacción es una reacción en equilibrio que se desplaza hacia el lado de los reactantes, es preferentemente llevar a cabo la reacción mientras se elimina mediante el subproducto amoniaco hacia fuera del sistema, y procedimientos para llevar a cabo la reacción de esta manera incluyen destilación reactiva, utilización de un gas inerte, separación por membrana y separación por adsorción. Por ejemplo, destilación reactiva se refiere a separar amoniaco formado sucesivamente en la reacción en forma de un gas mediante destilación. Esto puede llevarse a cabo mientras se lleva a ebullición un disolvente o compuesto hidroxi para aumentar la eficiencia de destilación de amoniaco. Además, los ejemplos de un procedimiento que utiliza un gas inerte incluyen separar el amoniaco formado sucesivamente en la reacción desde el sistema de reacción combinando con un gas inerte en estado gaseoso. Los ejemplos de dichos gases inertes incluyen nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, metano, etano y propano, y estos pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos, y es preferente un procedimiento que permite que el gas inerte se introduzca en el sistema de reacción. Los ejemplos de adsorbentes utilizados en un procedimiento de separación por adsorción incluyen aquellos que pueden utilizarse en las condiciones de temperatura a las que se lleva a cabo la reacción, tales como sílice, alúmina, diversos tipos de zeolita o tierra de diatomeas. Los procedimientos para eliminar amoniaco fuera del sistema pueden llevarse a cabo solos o pueden combinarse una pluralidad de tipos de procedimientos.

Puede utilizarse un catalizador en la reacción con el fin de, por ejemplo, aumentar la velocidad de reacción. Los ejemplos de dichos catalizadores que se utilizan preferentemente incluyen catalizadores básicos tales como metilatos, etilatos y butiratos (incluyendo isómeros) o similares de litio, sodio, potasio, calcio o bario; elementos de las tierras raras, antimonio y bismuto solos u óxidos, sulfuros o sales de estos elementos; boro solo o compuestos de boro; metales de la familia del cobre, de la familia de zinc, de la familia de aluminio, de la familia de carbono o de

la familia del titanio de la tabla periódica y sulfuros de estos compuestos metálicos; y carburos y nitruros de elementos de la familia del carbono excluyendo el carbono, la familia del titanio, la familia del vanadio y la familia del cromo de la tabla periódica. En el caso de utilización del catalizador, aunque no existen limitaciones particulares respecto a la cantidad utilizada del mismo, los catalizadores pueden utilizarse en el intervalo de 0,0001 a 100 veces la cantidad de grupos amino del compuesto de amina en términos de la relación estequiométrica.

Aunque variable según la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción, el procedimiento de eliminación de amoniaco, el aparato de reacción y otros factores, la presión de reacción está, preferentemente, en el intervalo de 0,01 a 10 MPa, y considerando la facilidad de llevarlo a cabo a nivel industrial, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5 MPa. Aunque variable según la composición del sistema de reacción, la temperatura de reacción, el procedimiento de eliminación de amoniaco, el apareamiento de reacción, presión de reacción y otros, el tiempo de reacción es, generalmente, de 0,01 a 100 horas.

En esta reacción, aunque no siempre es necesario utilizar un disolvente de reacción, puede utilizarse un disolvente adecuado con el fin de facilitar el procedimiento de reacción, y los ejemplos de los disolventes utilizados preferentemente como disolventes de reacción incluyen alcanos tales como pentano (incluyendo isómeros), hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros), decano (incluyendo isómeros); hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos alquil-sustituidos tales como benceno, tolueno, xileno (incluyendo isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (incluyendo isómeros), dibutilbenceno (incluyendo isómeros), naftaleno o similares; compuestos de nitrilo tales como acetonitrilo, benzonitrilo o similares; alcoholes tales como metanol, etanol, propanol (incluyendo isómeros), butanol (incluyendo isómeros), pentanol (incluyendo isómeros), hexanol (incluyendo isómeros), heptanol (incluyendo isómeros), octanol (incluyendo isómeros), nonanol (incluyendo isómeros) o similares; compuestos aromáticos sustituidos por un halógeno o un grupo nitro tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno, nitronaftaleno o similares; compuestos de hidrocarburo policíclicos tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno, dibenciltolueno (incluyendo isómeros) o similares; compuestos hidroxi aromáticos tales como fenol, metilfenol (incluyendo isómeros), etilfenol (incluyendo isómeros), butilfenol (incluyendo isómeros), pentilfenol (incluyendo isómeros), dimetilfenol (incluyendo isómeros), dietilfenol (incluyendo isómeros), dibutilfenol (incluyendo isómeros), dipentilfenol (incluyendo isómeros) o similares; hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano, etilciclohexano o similares; alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol, ciclopentanol, ciclooctanol o similares; cetonas tales como metiletilcetona, acetofenona o similares; ésteres tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de bencilbutilo o similares; éteres y tioéteres tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter difenílico, sulfuro de difenilo o similares; compuestos de cetona tales como acetona, metiletilcetona o similares; compuestos de éster tales como acetato de etilo, benzoato de etilo o similares; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, difenilsulfóxido o similares. Además, ejemplos adicionales de disolventes de reacción incluyen compuestos de hidrocarburos aromáticos halogenados tales como clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, fluorobenceno, clorotolueno, cloronaftaleno, bromonaftaleno o similares, y compuestos de hidrocarburos alifáticos halogenados o compuestos de hidrocarburos alicíclicos halogenados tales como clorohexano, clorociclohexano, triclorofluoroetano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono o similares.

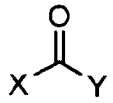
No existen limitaciones particulares respecto al aparato de reacción utilizado cuando se lleva a cabo la reacción, y pueden utilizarse recipientes de reacción conocidos. Convencionalmente, pueden combinarse adecuadamente los recipientes de reacción conocidos, cuyos ejemplos incluyen un tanque de agitación, un tanque de agitación a presión, un tanque de agitación al vacío, un reactor en columna, una columna de destilación, una columna rellena, un evaporador de película fina, o similares. No existen limitaciones particulares respecto al material del recipiente de reacción, y puede utilizarse un material conocido. Los ejemplos de materiales que pueden utilizarse incluyen vidrio, acero inoxidable, acero al carbono, aleación Hastelloy, materiales que comprende un material de base con recubrimiento de vidrio, y aquellos provistos de una capa de Teflón (marca registrada).

Un éster de ácido carbámico producido en un procedimiento indicado como ejemplo anteriormente puede someterse a una reacción de descomposición como tal, o puede someterse a una reacción de descomposición después de haber purificado el éster de ácido carbámico. Los ejemplos de procedimientos para purificar el éster de ácido carbámico del líquido de reacción incluyen procedimientos conocidos tales como procedimientos para eliminar por destilación componentes de bajo punto de ebullición tales como compuestos hidroxi, compuestos de urea y ésteres de ácido carbónico mediante destilación, procedimientos que implican lavado con un disolvente, y purificación mediante cristalización. Además, en el caso de utilización del catalizador en la fabricación de éster de ácido carbámico, el catalizador también puede utilizarse como catalizador de una reacción de descomposición térmica dependiendo del caso, o el catalizador para su utilización en una reacción de descomposición térmica puede añadirse mientras aún está presente, o el catalizador puede no utilizarse en la reacción de descomposición térmica. Además, el catalizador utilizado en la fabricación de éster de ácido carbámico también puede eliminarse. En el caso de utilización de un catalizador básico, dado que hay casos en los que una reacción atribuible al catalizador se produce durante la reacción de descomposición térmica que da como resultado una disminución del rendimiento, en dichos casos la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo después de eliminar el catalizador. Puede utilizarse un procedimiento conocido para eliminar el catalizador. Un ejemplo preferente de dicho procedimiento implica neutralizar el catalizador tratándolo con un ácido orgánico o un ácido inorgánico en una fase homogénea o

heterogénea. Un ácido utilizado con este fin es, preferentemente, un ácido monocarboxílico o dicarboxílico, tipo de resina de intercambio iónico de ácido alquilsulfónico o arilsulfónico, o ácido fosfórico. Aunque la eliminación del catalizador puede llevarse a cabo en el intervalo de temperatura normal a 200ºC, dado que existen casos en los que el ácido carbámico formado se solidifica o se desnaturaliza, es preferente seguir llevando a cabo la reacción mientras se mantiene la temperatura a la cual el éster de ácido carbámico formado no precipita a partir del líquido de reacción de la etapa de fabricación del éster de ácido carbámico después de haber llevado a cabo la etapa de fabricación del éster de ácido carbámico. A continuación, el éster de ácido carbámico se somete a una etapa de descomposición (térmica) después de haber eliminado materias primas utilizadas en exceso.

<Derivado de ácido carbónico>

Un derivado de ácido carbónico en la presente realización se refiere a un compuesto que tiene un grupo carbonilo. En la presente realización, se utiliza de forma particularmente preferente el derivado de ácido carbónico representado mediante la siguiente fórmula (23):

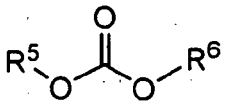


(23)

(en la que cada uno de X e Y representa independientemente un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo amino que tiene de 0 a 20 átomos de carbono).

Los ejemplos de compuestos representados mediante la fórmula (23) anterior incluyen ésteres de ácido carbónico, ésteres de ácido carbámico y compuestos de urea.

Un éster de ácido carbónico se refiere a un compuesto en el que uno o dos de los dos átomos de hidrógeno del ácido carbónico $CO(OH)_2$ se sustituye por un grupo alquilo o un grupo arilo y, en la presente realización, se utiliza preferentemente un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (24):



(24)

(en la que cada uno de R^5 y R^6 representa independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alifático, arilo y aralquilo un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno).

Los ejemplos de R^5 y R^6 en la fórmula (24) anterior incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo undecilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo tridecilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros), un grupo nonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo eicosilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo, un grupo ciclodecilo o similares; grupos alcoxialquilo tales como un grupo metoximetilo, un grupo metoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoximetilo, un grupo etoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptadecilo (incluyendo

isómeros), un grupo etoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloximetilo, un grupo pentadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo

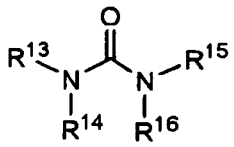
octadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxietilo (incluyendo isómeros) o similares; grupos arilo tales como un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antrilo, un grupo pirenilo, grupo fenantilo o similares; y grupos arilo tales como un grupo metilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo octilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo decilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo undecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tridecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metiletilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metilpropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metilbutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metilnonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metildecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metilundecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metildodecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo metiltridecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilpropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilbutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilnonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etildecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etilundecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo etildodecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilbutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilnonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propildecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo propilundecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butilnonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo butildecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilnonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dihexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo diheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trimetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetiletilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilpropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilbutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilnonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetildecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetilundecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dimetildodecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo trietilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilmetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilpropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilbutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietilnonilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dietildecilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tripropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilmetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropiletilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilbutilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilhexilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropilheptilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dipropiloctilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo tributilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilmetilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutiletilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilpropilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilpentilfenilo (incluyendo isómeros), un grupo dibutilhexilfenilo (incluyendo isómeros) o similares.

Entre estos, se utilizan preferentemente grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo undecilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo tridecilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros), un grupo nonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo eicosilo (incluyendo isómeros); grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo, un grupo ciclodecilo o similares; y grupos alcoxialquilo tales como un grupo metoximetilo, un grupo metoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo metoxinonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoximetilo, un grupo etoxietilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo

etoxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo etoxioctadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo propiloxiheptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo butiloxihexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentilo. (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentiloxipentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexiloxitetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloximetilo, un grupo heptiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptiloxitridecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxinonilo (incluyendo isómeros),un grupo octiloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo octiloxidodecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo noniloxiundecilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo deciloxidecilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo undeciloxinonilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo dodeciloxioctilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo trideciloxiheptilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradeciloxihexilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadeciloxipentilo (incluyendo isómeros), un grupo

hexadeciloximetilo, un grupo hexadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadeciloxibutilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloximetilo, un grupo heptadeciloxietilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadeciloxipropilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloximetilo (incluyendo isómeros), un grupo octadeciloxietilo (incluyendo isómeros) o similares. Se utilizan preferentemente grupos alquilo en forma de grupos hidrocarburo alifáticos en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo es un número seleccionado entre números enteros de 1 a 8, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros) o similares,. Los ejemplos de dichos carbonatos de dialquilo incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo (incluyendo isómeros), carbonato de dibutilo (incluyendo isómeros), carbonato de dipentilo (incluyendo isómeros), carbonato de dihexilo (incluyendo isómeros), carbonato de diheptilo (incluyendo isómeros), carbonato de dioctilo (incluyendo isómeros) o similares. Se utilizan más preferentemente carbonatos de dialquilo en los que el número de átomos de carbono que constituyen el grupo alquilo es un número seleccionado entre números enteros de 4 a 6.

Un compuesto de urea en la presente realización es un compuesto que tiene, como mínimo, un enlace urea y una molécula del mismo y, preferentemente, es un compuesto que tiene un único enlace urea según se representa mediante la fórmula (25) a continuación:



(25)

(en la que cada uno de R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, el número total de átomos de carbono que constituyen R^{13} y R^{14} es un número entero de 0 a 20, y el número total de átomos de carbono que constituyen R^{15} y R^{16} es un número entero de 0 a 20).

Los ejemplos de R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} incluyen grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (incluyendo isómeros), un grupo butilo (incluyendo isómeros), un grupo pentilo (incluyendo isómeros), un grupo hexilo (incluyendo isómeros), un grupo heptilo (incluyendo isómeros), un grupo octilo (incluyendo isómeros), un grupo nonilo (incluyendo isómeros), un grupo decilo (incluyendo isómeros), un grupo undecilo (incluyendo isómeros), un grupo dodecilo (incluyendo isómeros), un grupo tridecilo (incluyendo isómeros), un grupo tetradecilo (incluyendo isómeros), un grupo pentadecilo (incluyendo isómeros), un grupo hexadecilo (incluyendo isómeros), un grupo heptadecilo (incluyendo isómeros), un grupo octadecilo (incluyendo isómeros), un grupo nonadecilo (incluyendo isómeros), un grupo eicosilo (incluyendo isómeros) o similares. En particular, se utiliza preferentemente urea, en la que R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} en la fórmula (25) anterior representan átomos de hidrógeno.

En la presente realización, algunos compuestos que tienen un protón activo pueden ser susceptibles de una reacción que se supone que se produce debido a desnaturalización térmica dependiendo de las condiciones de la reacción de descomposición térmica durante la descomposición térmica del éster del ácido carbámico en presencia del compuesto que tiene un protón activo dependiendo del compuesto que tiene el protón activo. Los inventores de la presente invención descubrieron de forma inesperada que, en el caso de llevar a cabo la descomposición térmica de éster de ácido carbámico en presencia del derivado de ácido carbónicos descrito anteriormente, no solamente es menos probable que se produzca esta desnaturalización térmica, sino también mejora el rendimiento de isocianato. Aunque el mecanismo mediante el cual mejora el rendimiento de isocianato no está claro, los inventores de la presente invención supusieron que, dado que el compuesto que tiene el protón activo es menos susceptible a desnaturalización térmica debido a la presencia de derivados de ácido carbónico específicos, la formación de sustancias de alto punto de ebullición causada por una reacción entre un compuesto desnaturalizado por calor que tiene un protón activo y éster de ácido carbámico y/o isocianato se inhibe.

<Reacción de descomposición de éster de ácido carbámico>

A continuación se da a conocer una explicación de la reacción de descomposición de éster de ácido carbámico en la presente realización.

La reacción de descomposición en la presente realización es una reacción de descomposición térmica en la que un isocianato correspondiente y un compuesto hidroxi (alcohol o compuesto hidroxi aromático que se origina a partir del éster de ácido carbámico) se forman a partir de un éster de ácido carbámico.

Esta reacción de descomposición térmica se lleva a cabo en presencia del compuesto que tiene el protón activo, o en presencia del compuesto que tiene el protón activo y el derivado de ácido carbónico, tal como se ha descrito anteriormente.

Aunque variables según los compuestos utilizados, las condiciones de la reacción son tales que la cantidad del compuesto que tiene el protón activo utilizada es, preferentemente, de 1 a 100 veces el éster de ácido carbámico en términos de la relación estequiométrica. Aunque la cantidad de compuesto que tiene el protón activo utilizada es, preferentemente, grande desde el punto de vista de inhibir reacciones secundarias tal como se ha descrito anteriormente, considerando el tamaño del recipiente de reacción y similares, la cantidad utilizada es, más preferentemente, de 2 a 80 veces y, aún más preferentemente, de 2 a 50 veces. Además, la cantidad del derivado de ácido carbónico utilizada es, preferentemente, de 0,00001 a 0,1 veces el compuesto que tiene el protón activo en términos de la relación estequiométrica. Aunque algunos compuestos específicos que tienen el protón activo son susceptibles a la aparición de una reacción que se supone que es causada por desnaturalización térmica durante la reacción de descomposición térmica, en el caso de llevar a cabo descomposición térmica del éster de ácido carbámico en presencia del derivado de ácido carbónico tal como se ha descrito anteriormente, el derivado de ácido carbónico tiene el efecto de hacer difícil que se produzca esta desnaturalización térmica. Por otro lado, en el caso de utilizar una gran cantidad del derivado de ácido carbónico, existen casos en los que el derivado de ácido carbónico reacciona con el compuesto específico que tiene el protón activo, dando como resultado la formación de éter o amoniaco. Por lo tanto, la cantidad del derivado de ácido carbónico utilizada es, más preferentemente, de 0,00005 a 0,05 veces y, aún más preferentemente, de 0,0001 a 0,01 veces. En el caso en que el derivado de ácido carbónico está contenido en el éster de ácido carbámico durante la fabricación de éster de ácido carbámico según el procedimiento indicado como ejemplo anteriormente, el derivado de ácido carbónico puede utilizarse como tal, o puede añadirse nuevamente derivado de ácido carbónico al éster de ácido carbámico. Un compuesto específico que tiene el protón activo susceptible a desnaturalización térmica tal como se ha descrito anteriormente se refiere a un compuesto tal como un compuesto hidroxi aromático sustituido por un grupo alquilo ramificado. Dado que existen casos en los que se produce una reacción de desalquenilación, es menos probable que la formación de alqueno se produzca en dichos casos si el derivado de ácido carbónico está presente. Aunque la razón para esto no está clara, se supone que esta reacción de desalquenilación se origina a partir del catalizador en el sistema o iones metálicos eluídos en cantidades traza del material estructural del recipiente de reacción, y se supone que el derivado de ácido carbónico atrapa estos componentes

Aunque la reacción de desalquenilación tal como se ha descrito anteriormente no se observa en el caso de, por ejemplo, el compuesto hidroxi aromático sustituido por un grupo diferente de un grupo alquilo ramificado, dado que existen casos en los que el rendimiento de isocianato formado durante la descomposición térmica de éster de ácido carbámico en presencia del compuesto hidroxi aromático disminuye, se supone que el compuesto hidroxi aromático también está sometido a alguna forma de desnaturalización térmica que da como resultado la formación de productos de desnaturalización térmica. Se supone que a continuación se producen reacciones secundarias entre estos productos de desnaturalización térmica y éster de ácido carbámico y/o isocianato. En dichos casos también, dado que se observa que la presencia del derivado de ácido carbónico da como resultado una mejora del rendimiento de isocianato, similar al caso del compuesto hidroxi aromático sustituido por el grupo alquilo ramificado, se supone que el derivado de ácido carbónico tiene el efecto de reducir la probabilidad de la aparición de desnaturalización térmica del compuesto hidroxi aromático incluso en el caso de compuestos hidroxi aromáticos sustituidos por el grupo diferente del grupo alquilo ramificado.

No es necesario utilizar el derivado de ácido carbónico en el caso de utilización de un compuesto específico que tiene un protón activo no sometido a desnaturalización térmica.

La temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de 100 a 400ºC, y aunque temperaturas más elevadas son preferentes para acelerar la velocidad de reacción, dado que reacciones secundarias tal como se han descrito anteriormente pueden estar causadas por el éster de ácido carbámico y/o el producto en forma de isocianato a altas temperaturas, la temperatura de reacción está, preferentemente, en el intervalo de 130 a 300ºC y, más preferentemente, en el intervalo de 150 a 250ºC. Un aparato refrigerador o aparato calentador conocido puede instalarse en el recipiente de reacción para mantener una temperatura de reacción constante. Además, aunque variable los tipos de compuestos utilizados y la temperatura de reacción, la presión de reacción puede ser presión reducida, presión normal o presión aplicada, y la reacción se lleva a cabo generalmente a una presión en el intervalo de 20 a 1 x 10^6 Pa. No existen limitaciones particulares respecto al tiempo de reacción (tiempo de residencia en el caso de un procedimiento continuo) y es, generalmente, de 0,001 a 100 horas, preferentemente de 0,01 a 50 horas y más preferentemente de 0,1 a 30 horas. Puede utilizarse un catalizador en la presente realización, y el catalizador se utiliza desde 0,01 a 30% en peso y, preferentemente, de 0,5 a 20% en peso, en base al peso de éster de ácido carbámico. Por ejemplo, catalizadores de metal orgánico tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato ferroso u octoato estanoso, o aminas tales como 1,4-diazabiciclo[2,2,2]octano, trietilenediamina o trietilamina son adecuados para su utilización, siendo particularmente preferentes los catalizadores de metal orgánico tales como dilaurato de dibutilestaño, octoato ferroso u octoato estanoso. Estos compuestos pueden utilizarse solos, o dos o más tipos de estos compuestos pueden utilizarse como una mezcla.

También puede utilizarse un disolvente en la presente realización, y ejemplos de disolventes que pueden utilizarse incluyen alcanos tales como pentano (incluyendo isómeros), hexano (incluyendo isómeros), heptano (incluyendo isómeros), octano (incluyendo isómeros), nonano (incluyendo isómeros), decano (incluyendo isómeros) o similares; hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos alquil-sustituidos tales como benceno, tolueno, xileno

(incluyendo isómeros), etilbenceno, diisopropilbenceno (incluyendo isómeros), dibutilbenceno (incluyendo isómeros), naftaleno o similares; compuestos de nitrilo tales como acetonitrilo, benzonitrilo o similares; compuestos aromáticos sustituidos por un halógeno o un grupo nitro tales como clorobenceno, diclorobenceno (incluyendo isómeros), bromobenceno, dibromobenceno (incluyendo isómeros), cloronaftaleno, bromonaftaleno, nitrobenceno, nitronaftaleno o similares; compuestos de hidrocarburo policíclicos tales como difenilo, difenilo sustituido, difenilmetano, terfenilo, antraceno, dibenciltolueno (incluyendo isómeros) o similares; hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, ciclopentano, ciclooctano, etilciclohexano o similares; alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol, ciclopentanol, ciclooctanol o similares; cetonas tales como metiletilcetona, acetofenona o similares; ésteres tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de bencilbutilo o similares; éteres y tioéteres tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter difenílico, sulfuro de difenilo o similares; compuestos de cetona tales como acetona, metiletilcetona o similares; compuestos de éster tales como acetato de etilo, benzoato de etilo o similares; y sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, difenilsulfóxido o similares. Sin embargo, dado que los procedimientos se vuelven complejos durante la separación y la recuperación del compuesto hidroxi, la reacción de descomposición térmica de éster de ácido carbámico se lleva a cabo, preferentemente, sin utilizar un disolvente.

Aunque la reacción de descomposición térmica de la presente realización es una reacción mediante la cual el isocianato correspondiente y el compuesto hidroxi se forman a partir del éster de ácido carbámico tal como se ha descrito anteriormente, esta reacción de descomposición térmica es una reacción en equilibrio. Por lo tanto, para obtener de forma eficiente isocianato en esta reacción de descomposición térmica, es preferente eliminar como mínimo uno de los productos de la reacción de descomposición térmica en forma del isocianato o el compuesto hidroxi del sistema de reacción de descomposición térmica en forma de un componente gaseoso utilizando un procedimiento tal como destilación. Cuál del isocianato o el compuesto hidroxi es eliminado puede determinarse de forma arbitraria según los compuestos utilizados. Por ejemplo, puede realizarse una comparación de los puntos de ebullición estándar del isocianato y el compuesto hidroxi, y el compuesto que tiene el punto de ebullición estándar más bajo puede eliminarse como un componente gaseoso.

La reacción de descomposición térmica se lleva a cabo, preferentemente, mediante un procedimiento continuo. El procedimiento continuo se refiere a un procedimiento en el que el éster de ácido carbámico se suministra de forma continua a un recipiente de reacción donde se le somete a la reacción de descomposición térmica, como mínimo uno del isocianato o el compuesto hidroxi formados se elimina del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y una parte o toda de una solución que contiene el éster de ácido carbámico y/o el compuesto que tiene el protón activo se elimina de la parte inferior del recipiente de reacción.

En el caso en que la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo en el éster de ácido carbámico utilizando el procedimiento continuo, el éster de ácido carbámico se suministra, preferentemente, al recipiente de reacción donde la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo en forma de una mezcla con el derivado de ácido carbónico. El éster de ácido carbámico se suministra, más preferentemente, al recipiente de reacción donde la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo en forma de una mezcla con el derivado de ácido carbónico y el compuesto que tiene el protón activo. Existen muchos casos en los que el éster de ácido carbámico es sólido a temperaturas normales (por ejemplo, 25ºC). En general, los reactantes son, preferentemente, líquidos en el caso del suministro de forma continua de los reactantes al recipiente de reacción. El éster de ácido carbámico es también, preferentemente, un líquido cuando se suministra de forma continua el éster de ácido carbámico al recipiente de reacción en esta reacción de descomposición térmica. Por lo tanto, existen muchos casos en los que el éster de ácido carbámico es suministrado al recipiente de reacción en un estado en que está mantenido a una temperatura igual a o mayor que el punto de fusión del éster de ácido carbámico (por ejemplo, 150ºC). Sin embargo, si el éster de ácido carbámico se mantiene en dichas condiciones de temperatura durante un largo periodo de tiempo, esto puede conducir a la aparición de reacciones secundarias tal como se ha descrito anteriormente, lo que da como resultado una disminución del rendimiento final de isocianato.

Los inventores de la presente invención descubrieron de forma inesperada que, cuando el éster de ácido carbámico está en forma de una mezcla con el compuesto que tiene el protón activo o, más preferentemente, una mezcla con el derivado de ácido carbónico y el compuesto que tiene el protón activo, hay menos probabilidades de que se produzcan las reacciones secundarias mencionadas anteriormente, incluso en el caso de estar mantenidos en condiciones de temperatura tales como se ha descrito anteriormente durante un largo periodo de tiempo. Aunque el mecanismo mediante el cual estos compuestos que tienen el protón activo inhiben las reacciones secundarias no está claro, los inventores de la presente invención supusieron que, por ejemplo, en una reacción que forma un enlace urea tal como se representa mediante la fórmula mencionada anteriormente (2), como resultado de un enlace uretano (-NHCOO-) del éster de ácido carbámico y el compuesto hidroxi que forma el enlace hidrógeno, dado que los enlaces uretano se forman en un estado en el que es difícil que se aproximen entre sí, es difícil que la reacción de cómo resultado que se produzca la formación de enlaces urea.

Además, dado que los compuestos que tienen el protón activo utilizados en la presente realización tienen buena solubilidad con respecto a ésteres de ácido carbámico, el éster de ácido carbámico puede suministrarse al recipiente de reacción donde la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo en forma de una solución homogénea del éster de ácido carbámico y el compuesto que tiene el protón activo, dando como resultado de este modo un

procedimiento más sencillo.

En el caso en que el éster de ácido carbámico se suministra al recipiente de reacción donde la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo en forma de una mezcla con el derivado de ácido carbónico y el compuesto que tiene el protón activo, la cantidad total del compuesto que tiene el protón activo utilizada puede suministrarse al recipiente de reacción en forma de una mezcla del éster de ácido carbámico, el derivado de ácido carbónico y el compuesto que tiene el protón activo, o una parte del compuesto que tiene el protón activo utilizado puede añadirse al recipiente de reacción por adelantado, seguido de la adición del resto al recipiente de reacción en forma de dicha mezcla.

Aunque puede utilizarse cualquier material conocido para el recipiente de reacción y las tuberías utilizadas para realizar la reacción de descomposición térmica, siempre que no tengan ningún efecto perjudicial sobre el éster de ácido carbámico o productos en forma del compuesto hidroxi e isocianato, los materiales SUS304, SUS316 o SUS316L o similares pueden utilizarse preferentemente, dado que son económicos. No existen limitaciones particulares respecto al tipo de recipiente de reacción, y puede utilizarse un reactor de tanque o reactor de columna conocido. Preferentemente se utiliza un recipiente de reacción que está provisto de tuberías para eliminar una mezcla de reacción de bajo punto de ebullición que contiene al menos uno del isocianato y el compuesto hidroxi formados en la reacción de descomposición térmica del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y para eliminar todo o una parte de un líquido mezclado que contiene éster de ácido carbámico sin reaccionar y compuestos no eliminados en forma de componentes gaseosos de la parte inferior del recipiente de reacción en forma de líquido. Se utilizan diversos procedimientos conocidos para dicho recipiente de reacción, ejemplos de los cuales incluyen tipos que utilizan recipientes de reacción que contienen un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas continua, una columna rellena, un evaporador de película fina, un reactor provisto de un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de gotas descendentes, un reactor de flujo por goteo, una columna de burbujas, y tipos que utilizan combinaciones de los mismos. Los procedimientos que utilizan el evaporador de película fina o el reactor en columna son preferentes desde el punto de vista de eliminar rápidamente componentes de bajo punto de ebullición del sistema de reacción, siendo preferente una estructura que tiene una gran área de contacto gas-líquido para ser capaz de transferir rápidamente los componentes de bajo punto de ebullición a la fase gaseosa.

El recipiente de reacción está provisto, preferentemente, de una tubería para suministrar éster de ácido carbámico, una tubería para eliminar un componente gaseoso que contiene, como mínimo, uno del isocianato y el compuesto hidroxi formados mediante la reacción de descomposición térmica, y una tubería para eliminar líquido mezclado que contiene compuestos no eliminados en forma de componentes gaseosos, éster de ácido carbámico sin reaccionar y el compuesto que tiene un protón activo, y una tubería para eliminar componentes gaseosos que contienen, como mínimo, uno del isocianato y el compuesto hidroxi está, preferentemente, en una ubicación que permite que los componentes gaseosos en el recipiente de reacción sean eliminados, y la tubería para eliminar un líquido mezclado que contiene compuestos no eliminados en forma de componentes gaseosos, éster de ácido carbámico sin reaccionar y el compuesto que tiene el protón activo está situada, de forma particularmente preferente, debajo de ésta.

Además, se puede acoplar por separado una tubería para suministrar gas inerte y/o disolvente inerte líquido desde la parte inferior del recipiente de reacción, o puede acoplarse una tubería para hacer recircular todo o una parte del líquido mezclado que contenía éster de ácido carbámico sin reaccionar y/o el compuesto que tiene el protón activo al recipiente de reacción. Puede añadirse equipo para templar, enfriar o calentar a cada tubería considerando la obstrucción y similares.

El isocianato obtenido en el procedimiento de fabricación tal como se ha descrito anteriormente puede utilizarse preferentemente como materia prima para la fabricación de espuma de poliuretano, pinturas, adhesivos o similares. Dado que este procedimiento permite que se produzca de forma eficiente isocianato sin utilizar fosgeno extremadamente tóxico, la presente invención es extremadamente significativa desde el punto de vista industrial.

EJEMPLOS

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

<Procedimientos analíticos>

1) Análisis de RMN

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

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

Se pesaron aproximadamente 0,3 g de solución de muestra, seguido de la adición de aproximadamente 0,7 g de

cloroformo pesado (99,8%, Aldrich Corp., Estados Unidos) y aproximadamente 0,05 g de patrón interno en forma de tetrametilestaño (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y mezclado hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis de RMN.

(2) Análisis cuantitativo

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

2) Cromatografía de líquidos

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

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

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

Caudal de disolvente: 2 ml/minuto

Temperatura de la columna: 35ºC

Detector: R.I. (refractómetro)

(1) Muestras de análisis por cromatografía de líquidos

Se pesaron aproximadamente 0,1 g de muestra, seguido de la adición de aproximadamente 1 g de tetrahidrofurano (deshidratado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; Japón) y aproximadamente 0,02 g de patrón interno en forma de bisfenol A (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y mezclado hasta uniformidad para obtener soluciones utilizadas como muestras de análisis por cromatografía de líquidos.

(2) Análisis cuantitativo

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

3) Cromatografía de gases

Aparato: GC-2010, Shimadzu Corp., Japón

Columna: columna DB-1, Agilent Technologies Corp., Estados Unidos, longitud: 30 m, diámetro interno: 0,250 mm, grosor de la película: 1,00 μm

Temperatura de la columna: Mantenida a 50ºC durante 5 minutos, seguido de un aumento a la velocidad de 10ºC/minuto a 200ºC; mantenida a 200ºC durante 5 minutos, seguido por aumento a la velocidad de 10ºC/minuto hasta 300ºC

Detector: FID

(1) Muestras de análisis por cromatografía de gases

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

(2) Análisis cuantitativo

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

Ejemplo de referencia 1: Fabricación de carbonato de bis(3-metilbutilo)

- Etapa (I-1): Fabricación de catalizador de dialquilestaño

Se colocaron 625 g (2,7 moles) de óxido de di-n-butilestaño (Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd., Japón) y 2020 g (22,7 moles) de 3-metil-1-butanol (Kuraray Co., Ltd., Japón) en un matraz volumétrico en forma de pera de 5000 ml. El matraz se conectó a un evaporador (R-144, Shibata Co., Ltd., Japón) al que estaba conectado un baño de aceite

(OBH-24, Masuda Corp., Japón) equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío (G-50A, Ulvac Inc., Japón) y un controlador de vacío (VC-10S, Okano Seisakusho Co., Ltd., Japón). La salida de la válvula de purga de este evaporador estaba conectada a una tubería que contenía nitrógeno gaseoso fluyendo a una presión normal. Después de cerrar la válvula de purga del evaporador para reducir la presión dentro del sistema, la válvula de purga se abrió gradualmente para permitir que el nitrógeno fluyera al interior del sistema y volviera a presión normal. La temperatura del baño de aceite se ajustó a aproximadamente 145ºC, el matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. Después de calentar durante aproximadamente 40 minutos en presencia de nitrógeno a presión atmosférica dejando la válvula de purga del evaporador abierta, comenzó la destilación de 3-metil-1-butanol que contenía agua. Después del mantenimiento en este estado durante 7 horas, la válvula de purga se cerró, la presión dentro del sistema se redujo gradualmente, y el exceso de 3-metil-1-butanol se destiló con la presión dentro del sistema a de 74 a 35 kPa. Cuando ya no aparecía la fracción, se sacó el matraz del baño de aceite. Después de dejar enfriar al matraz aproximadamente a temperatura ambiente (25ºC), el matraz se sacó del baño de aceite, la válvula de purga se abrió gradualmente y la presión dentro del sistema se pasó a presión atmosférica. Se obtuvieron 1173 g de líquido de reacción en el matraz. En base a los resultados de análisis de ^{119}Sn, ^{1}H y ^{13}C-RMN, se confirmó que se había obtenido 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a un rendimiento del 99% en base al óxido de di-n-butilestaño. El mismo procedimiento se repitió a continuación 12 veces para obtener un total de 10335 g de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano.

- Etapa (I-2): Fabricación de carbonato de bis(3-metilbutilo)

Se produjo carbonato de bis(3-metilbutilo) en un aparato de fabricación continua como el mostrado en la figura 1. El 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano producido de la manera descrita anteriormente se suministró a la velocidad de 4388 g/h desde una tubería de transferencia -4- al interior de un recipiente de reacción de tipo columna -102- relleno con el relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y que tenía un diámetro interno de 151 mm y una longitud efectiva de 5040 mm, y se suministró 3-metil-1-butanol purificado con una columna de destilación -101- a la velocidad de 14953 g/h desde una tubería de transferencia -2-. La temperatura del líquido dentro del recipiente de reacción -102- se controló a 160ºC mediante un calentador y un hervidor -112-, y la presión se ajustó a aproximadamente 120 kPa-G con una válvula de control de la presión. El tiempo de residencia en el recipiente de reacción era de aproximadamente 17 minutos. Se bombearon 3-metil-1-butanol que contenía agua a la velocidad de 15037 g/h desde la parte superior del recipiente de reacción mediante una tubería de transferencia -6-, y 3-metil-1-butanol a la velocidad de 825 g/h mediante la tubería de alimentación -1-, a la columna de destilación -101- llena del relleno Metal Gauze CY y provista de un hervidor -111- y un condensador -121- para realizar la purificación por destilación. En la parte superior de la columna de destilación -101-, se condensó una fracción que contenía una alta concentración de agua mediante el condensador -121- y se recuperó de una tubería de recuperación -3-. Se bombeó 3-metil-1-butanol purificado al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante la tubería de transferencia -2- situada en la parte inferior de la columna de destilación -101-. 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) diestanoxano se obtuvo de la parte inferior del recipiente de reacción de tipo columna -102-, y se suministró a un evaporador de película fina -103- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) mediante una tubería de transferencia -5-. El 3-metil-1-butanol se eliminó por destilación en el evaporador de película fina -103- y se devolvió al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante un condensador -123-, una tubería de transferencia -8- y la tubería de transferencia -4-. La composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se bombeó desde la parte inferior del evaporador de película fina -103- mediante una tubería de transferencia -7- y se suministró a un autoclave -104- mientras se ajustaba el caudal de di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi) estaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a aproximadamente 5130 g/h. Se suministró dióxido de carbono al autoclave mediante una tubería de transferencia -9- a la velocidad de 973 g/h, y la presión dentro del autoclave se mantuvo a 4 MPa-G. La temperatura dentro del autoclave se ajustó a 120ºC, el tiempo de residencia se ajustó a aproximadamente 4 horas, y se realizó una reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño para obtener un líquido de reacción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Este líquido de reacción se transfirió a un tanque de descarbonización -105- mediante una tubería de transferencia -10- y una válvula de control para eliminar dióxido de carbono residual, y el dióxido de carbono se recuperó de una tubería de transferencia -11-. Posteriormente, el líquido de reacción se transfirió a un evaporador de película fina (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) -106- ajustado a aproximadamente 142ºC y aproximadamente 0,5 kPa mediante una tubería de transferencia -12- y se suministró mientras se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4388 g/h para obtener una fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo). Por otro lado, el residuo de evaporación se hizo circular hasta el recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante la tubería de transferencia -13- y la tubería de transferencia -4- mientras se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4388 g/h. La fracción que contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) se suministró a una columna de destilación -107- llena del relleno Metal Gauze CY y equipada con un hervidor -117- y un condensador -127- mediante un condensador -126- y una tubería de transferencia -14- a la velocidad de 959 g/h seguido de purificación por destilación para obtener el 99% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) a partir de una tubería de recuperación -15- a la velocidad de 944 g/h. Cuando la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño de una tubería de transferencia -13- se analizó mediante análisis de ^{119}Sn, ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que contenía 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano pero no contenía di-n-butil-bis(3-metilbutiloxi) estaño. Después de realizar la operación continua mencionada anteriormente durante aproximadamente 240 horas, se extrajo la composición de catalizador de alcóxido de

alquilestaño de una tubería de extracción -16- a la velocidad de 18 g/h, mientras que el 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-bis(3-metilbutiloxi) diestanoxano producido según el procedimiento anterior se suministró desde una tubería de alimentación -17- a la velocidad de 18 g/h.

Ejemplo de referencia 2: Fabricación de carbonato de dibutilo

- Etapa (II-1): Fabricación de catalizador de dialquilestaño

Se colocaron 692 g (2,78 moles) de óxido de di-n-butilestaño y 2000 g (27 moles) de 1-butanol (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en un matraz volumétrico en forma de pera de 3000 ml. El matraz que contenía la mezcla de color blanco similar a una suspensión se unió a un evaporador al que se conectó un baño de aceite equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío y un controlador de vacío. La salida de la válvula de purga de este evaporador se conectó a una tubería que contenía nitrógeno gaseoso fluyendo a presión normal. Después de cerrar la válvula de purga del evaporador para reducir la presión dentro del sistema, la válvula de purga se abrió gradualmente para permitir que el nitrógeno fluyera al interior del sistema y volviera a presión normal. La temperatura del baño de aceite se ajustó a aproximadamente 126ºC, el matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. Después de rotación y calentamiento durante aproximadamente 30 minutos a presión normal dejando abierta la válvula de purga del evaporador, la mezcla entró en ebullición y comenzó la destilación del componente de bajo punto de ebullición. Después de mantenerlo en este estado durante 8 horas, la válvula de purga se cerró, la presión dentro del sistema se redujo gradualmente, y el componente de bajo punto de ebullición residual se eliminó por destilación con la presión dentro del sistema de 76 a 54 kPa. Cuando el componente de bajo punto de ebullición ya no aparecía, el matraz se sacó del baño de aceite. El líquido de reacción estaba en forma de un líquido transparente. El matraz se sacó posteriormente del baño de aceite, la válvula de purga se abrió gradualmente y la presión dentro del sistema se devolvió a la presión normal. Se obtuvieron 952 g de líquido de reacción en el matraz. En base a los resultados de los análisis de ^{119}Sn, ^{1}H y ^{13}C-RMN, se obtuvo un producto en forma de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a un rendimiento del 99% en base al óxido de di-n-butilestaño. El mismo procedimiento se repitió a continuación 12 veces para obtener un total de 11480 g de 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano.

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

Se produjo éster de ácido carbónico en un aparato de fabricación continua como el mostrado en la figura 1. Se suministró 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano producido en la etapa (II-1) a la velocidad de 4201 g/h a partir de la tubería de transferencia -4- al interior de un recipiente de reacción de tipo columna relleno con el relleno Mellapak 750Y (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y que tenía un diámetro interno de 151 mm y una longitud efectiva de 5040 mm, y se suministró 1-butanol purificado con la columna de destilación -101- a un recipiente de reacción de tipo columna -102- a la velocidad de 24717 g/h desde la tubería de alimentación -2-. La temperatura del líquido dentro del recipiente de reacción se controló a 160ºC mediante un calentador y un hervidor -112-, y la presión se ajustó a aproximadamente 250 kPa-G con una válvula de control de la presión. El tiempo de residencia en el recipiente de reacción era de aproximadamente 10 minutos. Se bombearon 1-butanol que contenía agua a la velocidad de 24715 g/h desde la parte superior del recipiente de reacción mediante la tubería de transferencia -6-, y 1-butanol a la velocidad de 824 g/h mediante la tubería de alimentación -1-, a la columna de destilación -101- llena del relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y provista del hervidor -111- y el condensador -121- para realizar la purificación por destilación. En la parte superior de la columna de destilación -101-, se condensó una fracción que contenía una alta concentración de agua mediante el condensador -121- y se recuperó de la tubería de transferencia -3-. Se bombeó 1-butanol purificado mediante la tubería de transferencia -2- situada en la parte inferior de la columna de destilación -101-. Una composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño que contenía di-n-butóxido de di-n-butilestaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano se obtuvo a partir de la parte inferior del recipiente de reacción de tipo columna -102-, y se suministró al evaporador de película fina -103- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) mediante una tubería de transferencia -5-. El 1-butanol se eliminó por destilación en el evaporador de película fina -103- y se devolvió al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante el condensador -123-, la tubería de transferencia -8- y la tubería de transferencia -4-. La composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño se bombeó desde la parte inferior del evaporador de película fina -103- mediante la tubería de transferencia -7- y se suministró al autoclave -104- mientras se ajustaba el caudal de los componentes activos en forma de dibutóxido de dibutilestaño y 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4812 g/h. Se suministró dióxido de carbono al autoclave mediante la tubería de alimentación -9- a la velocidad de 973 g/h, y la presión dentro del autoclave se mantuvo a 4 MPa-G. La temperatura dentro del autoclave se ajustó a 120ºC, el tiempo de residencia se ajustó a aproximadamente 4 horas, y se realizó una reacción entre el dióxido de carbono y la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño para obtener un líquido de reacción que contenía carbonato de dibutilo. Este líquido de reacción se transfirió al tanque de descarbonización -105- mediante la tubería de transferencia -10- y una válvula de control para retirar dióxido de carbono residual, y el dióxido de carbono se recuperó de la tubería de transferencia -11-. Posteriormente, el líquido de reacción se bombeó al evaporador de película fina -106- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) ajustado a aproximadamente 140ºC y aproximadamente 1,4 kPa mediante la tubería de transferencia -12- y se suministró mientras se ajustaba el caudal del 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4201 g/h para obtener una fracción que contenía carbonato de dibutilo. Por otro lado, el residuo de evaporación se hizo circular al recipiente de reacción de tipo columna -102- mediante la tubería de transferencia -13- y la tubería de transferencia -4- mientras se ajustaba el caudal de 1,1,3,3-

tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano a aproximadamente 4201 g/h. La fracción que contenía carbonato de dibutilo se suministró a la columna de destilación -107- llena del relleno Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza) y equipada con el hervidor -117- y el condensador -127- mediante el condensador -126- y una tubería de transferencia -14- a la velocidad de 830 g/h, seguido de purificación por destilación para obtener el 99% en peso de carbonato de dibutilo de la tubería de recuperación -15- a la velocidad de 814 g/h. Cuando la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño de la tubería de transferencia -13- se analizó mediante análisis de ^{119}Sn, ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que contenía 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano pero no contenía di-n-butóxido de di-n-butilestaño. Después de realizar la operación continua mencionada anteriormente durante aproximadamente 600 horas, se extrajo la composición de catalizador de alcóxido de alquilestaño de la tubería de extracción -16- a la velocidad de 16 g/h, mientras se suministraba el 1,1,3,3-tetra-n-butil-1,3-di(n-butiloxi) diestanoxano producido en la etapa (II-1) desde la tubería de alimentación -17- a la velocidad de 16 g/h.

Ejemplo 1

- Etapa (1-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se colocaron 2121 g (10,5 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 243,6 g (2,1 mol) de hexametilendiamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se conectaron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir la atmósfera interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 80ºC seguido de la adición de 40,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba hexametilendiamina. Como resultado del análisis de la solución resultante mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 29,9% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. La solución se suministró a una columna que estaba rellena de una resina ácida de intercambio iónico de ácido sulfónico (Amberlyst-15 (esferas), Rohm and Haas Co.) ajustada eliminando la humedad y calentada a 65ºC con una camisa externa, para obtener una solución en la que el metóxido sódico había sido neutralizado.

- Etapa (1-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

La solución obtenida en la etapa (1-1) se colocó en un matraz volumétrico de 5 l equipado con una válvula de tres vías, un condensador, un colector de destilado y un termómetro, y el interior del matraz se sustituyó por nitrógeno al vacío. El matraz se sumergió en un baño de aceite calentado aproximadamente a 130ºC. La destilación se llevó a cabo mientras se reducía gradualmente la presión en el matraz a una presión final de 0,02 kPa. Se obtuvieron 1640 g de destilado. Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 77,6% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 22,2% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación obtenido en el matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 93,9% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,010 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (1-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2450 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japón) y 66,1 g de dilaurato de dibutilestaño (calidad química, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) al residuo de destilación obtenido en la etapa (1-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0020 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

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

Un aparato de destilación de película fina -202- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m^2 se calentó a 220ºC, y la presión dentro del aparato de destilación de película fina se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución preparada de la manera descrita anteriormente se colocó en un tanque de alimentación -201- y se suministro al aparato de destilación de película fina mediante una tubería -21- a la velocidad de aproximadamente 980 g/h. Un componente líquido se extrajo de una tubería -23- provista en la parte inferior del aparato de destilación de película fina -202- y se devolvió al tanque de alimentación -201- mediante una tubería -24-. Un componente gaseoso constituido por diisocianato de hexametileno, 3-metil-1-butanol y 2,4-di-*tert*-amilfenol se extrajo de la tubería -22- provista en la parte superior del aparato de destilación de película fina -202-. Este componente gaseoso se introdujo en una columna de destilación -203-, el 3-metil-1-butanol se separó, y una parte del componente de alto punto de ebullición se devolvió al tanque de alimentación -201- a

través de la tubería -24- mediante una tubería -26- provista en la parte inferior de columna de destilación -203-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,4-di-*tert*-amilfenol se extrajo de una tubería -27- provista en la columna de destilación -203- y se introdujo en una columna de destilación -204-. El diisocianato de hexametileno se separó en esta columna de destilación -204-. Después de llevar a cabo la reacción durante 13 horas, se recuperaron 330 g de una solución de una tubería -32-, y como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 93,5%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron pentanos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 2

- Etapa (2-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2158 g (10,7 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 225,4 g (1,94 mol) de hexametilendiamina y 3,7 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 27,9% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico en la solución.

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

Se obtuvieron 1707 g de un destilado cuando la destilación del componente de bajo punto de ebullición se llevó a cabo de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (2-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 80,2% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 19,7% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,2% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,012 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (2-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1177 g de 2,6-dimetilfenol y 60,9 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (2-2) para obtener una solución homogénea. Cuando está solución se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0024 con respecto a 2,6-dimetilfenol.

A continuación se llevó a cabo una reacción de descomposición térmica con el aparato de reacción tal como se muestra en la figura 3 utilizando esta solución.

Un aparato de destilación de película fina -402- (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) que tenía un área superficial conductora del calor de 0,2 m^2 se calentó a 220ºC, y la presión dentro del aparato de destilación de película fina se ajustó a aproximadamente 1,3 kPa. La solución preparada de la manera descrita anteriormente se colocó en un tanque de alimentación -401- y se suministro al aparato de destilación de película fina mediante una tubería -41- a la velocidad de aproximadamente 980 g/h. Se extrajo un componente líquido de una tubería -43- provista en la parte inferior del aparato de destilación de película fina -402- y se devolvió al tanque de alimentación -401- mediante una tubería -44-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno, 3-metil-1-butanol y 2,6-dimetilfenol se extrajo de una tubería -42- provista en la parte superior del aparato de destilación de película fina -402-. Este componente gaseoso se introdujo en una columna de destilación -403-, el 3-metil-1-butanol se separó, y una parte del componente de alto punto de ebullición se devolvió al tanque de alimentación -401- a través de la tubería -44- mediante una tubería -46- provista en la parte inferior de columna de destilación -403-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,6-dimetilfenol se extrajo de una tubería -47- provista en la columna de destilación -403- y se introdujo en una columna de destilación -404-. El 2,6-dimetilfenol se separó en esta columna de destilación -404-, y el 2,6-dimetilfenol se recuperó de una tubería -52-. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno se extrajo de una tubería -54- provista en la columna de destilación -404- y se introdujo en una columna de destilación -405-. El diisocianato de hexametileno se separó mediante separación por destilación en la columna de destilación -405- y se recuperó de una tubería -57-. Después de llevar a cabo la reacción durante 13 horas, se recuperaron 304 g de una solución de la tubería -57-, y como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 93,4%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,6-dimetilfenol.

Ejemplo 3

• Etapa (3-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1777 g (10,2 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 237,0 g (2,04 mol) de hexametilendiamina y 19,7 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 31,6% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (3-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1354 g de un destilado cuando la destilación del componente de bajo punto de ebullición se llevó a cabo de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (3-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 78,0% en peso de carbonato de dibutilo y el 21,9% en peso de n-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 96,3% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,008 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (3-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1919 g de 2,4,6-trimetilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) y 63,6 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (3-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dibutilo a una relación estequiométrica de 0,0011 a 2,4,6-trimetilfenol. Se recuperaron 314 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 91,8%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplo 4

■ Etapa (4-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2251 g (11,0 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 244,3 g (2,10 mol) de hexametilendiamina y 40,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%), y sin llevar a cabo tratamiento de neutralización con una resina de intercambio iónico para obtener una solución que contenía el 28,4% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

■ Etapa (4-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1765 g de un destilado cuando el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 se llevó a cabo utilizando la solución obtenida en la etapa (4-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 79,2% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 20,8% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 93,6% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,015 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (4-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2544 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 66,0 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (4-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0029 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Se recuperaron 312 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa

(1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 17 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 88,5%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 5

- Etapa (5-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2355 g (11,6 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 225,4 g (1,94 mol) de hexametilendiamina y 11,2 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 25,7% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (5-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1775 g de un destilado cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (5-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 81,0% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 18,9% en peso de 3-metil-1-butanol.

El residuo de destilación obtenido en el matraz se lavó con 5,6 l de n-hexano (deshidratado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) seguido de la retirada por filtración de un sólido de color blanco. Cuando este sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el sólido de color blanco contenía el 99,8% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando el sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de gases, no había bis(3-metilbutilo) residual detectado en el sólido de color blanco.

- Etapa (5-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2018 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 54,4 g de dilaurato de dibutilestaño al sólido de color blanco obtenido en la etapa (5-2) para obtener una solución homogénea.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción del almacenamiento de la solución durante 150 horas en el tanque de alimentación -201- calentado a 80ºC seguido de hacerla reaccionar durante 16 horas para recuperar 266 g de una solución de la tubería -32-. Como resultado del análisis de esta solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 86,2%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. Se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 6

Etapa (6-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1829,5 g (10,5 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 244,0 g (2,10 mol) de hexametilendiamina y 40,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 34,1% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (6-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1458 g de un destilado cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (6-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 74,9% en peso de carbonato de dibutilo y el 25,0% en peso de n-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 93,4% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,020 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (6-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2496 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 66,0 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (6-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 324 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 17 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 92,0%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 7

Etapa (7-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1916 g (11,0 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 255,5 g (2,20 mol) de hexametilendiamina y 42,4 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 34,1% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (7-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1524 g de un destilado cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (7-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 74,8% en peso de carbonato de dibutilo y el 25,1% en peso de 1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 93,1% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,032 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (7-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2331 g de 2,4-di-*tert*-butilfenol y 68,7 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (7-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 336 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 18 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 90,9%. No se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. Además, no se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-butilfenol.

Ejemplo 8

• Etapa (8-1): Fabricación de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1241 g (13,8 mol) de carbonato de dimetilo (Aldrich Corp., Estados Unidos) en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 290,5 g (2,50 mol) de hexametilendiamina y 24,1 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 37,2% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (8-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 949 g de un destilado cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (8-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 83,3% en peso de carbonato de dimetilo y el 16,6% en peso de metanol. Además, cuando el residuo de destilación

obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 95,7% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de dimetilo en el residuo de destilación.

- Etapa (8-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1692 g de 2,4,6-trimetilfenol y 78,5 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (8-2) para obtener una solución homogénea en la que el carbonato de dimetilo se añadió a una relación molar de 0,004 con respecto al 2,4,6-trimetilfenol.

Se recuperaron 384 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 18 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 91,4%. No se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. Además, no se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplo 9

- Etapa (9-1): Fabricación de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1355 g (15,0 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 290,5 g (2,50 mol) de hexametilendiamina y 24,1 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 34,7% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (9-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1062 g de un destilado cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (9-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 85,0% en peso de carbonato de dimetilo y el 14,9% en peso de metanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 95,7% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de dimetilo en el residuo de destilación.

- Etapa (9-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1865 g de 2-*tert*-butilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) y 78,5 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (9-2) para obtener una solución homogénea en la que el carbonato de dimetilo se añadió a una relación molar de 0,002 con respecto al 2-*tert*-butilfenol. Se recuperaron 396 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 con la excepción de la utilización de la solución. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 94,4%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron butenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2-*tert*-butilfenol.

Ejemplo 10

- Etapa (10-1): Fabricación de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1463 g (16,2 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 313,7 g (2,70 mol) de hexametilendiamina y 26,0 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 34,7% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (10-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1146 g de un destilado cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del

Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (10-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 85,0% en peso de carbonato de dimetilo y el 14,8% en peso de metanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 95,6% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de dimetilo en el residuo de destilación.

- Etapa (10-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster dimetílico del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1865 g de 2-*tert*-butilfenol y 78,5 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (10-2) para obtener una solución homogénea. Se recuperaron 388 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 85,4%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. Se detectaron butenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2-*tert*-butilfenol.

Ejemplo 11

Etapa (11-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se colocaron 304,5 g (2,62 mol) de hexametilendiamina, 313,2 g (5,22 mol) de urea (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y 4611 g de 3-metil-1-butanol (calidad de reactivo, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 10 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador y un tubo de alimentación de gas. El matraz se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) calentado a 155ºC y la reacción se llevó a cabo mientras se introducía nitrógeno gaseoso a la velocidad de 20 l/h a partir de un filtro de bola que llegaba hasta la parte inferior del recipiente de reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba hexametilendiamina. Una solución que contenía amoniaco se destiló desde la parte superior del recipiente de reacción.

El matraz se conectó a un evaporador rotatorio (R-144, Shibata Co., Ltd., Japón) al que estaba conectado un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío (G-50A, Ulvac Inc., Japón) y un controlador de vacío (VC-10S, Okano Seisakusho Co., Ltd.), la temperatura del baño de aceite se ajustó a 130ºC, y el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación a una presión de 0,02 kPa para obtener un residuo de destilación dentro del matraz. Cuando el residuo de destilación se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 99,0% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que contenía urea a una relación molar de 0,005 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (11-2): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1787 g de 2,4-di-*tert*-butilfenol (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y 54,7 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (11-1) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía urea a una relación estequiométrica de 0,0010 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol. 273 g de una solución se recuperaron de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción del almacenamiento de la solución durante 150 horas en el tanque de alimentación -201- calentado a 80ºC. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 92,0%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron butenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-butilfenol.

Ejemplo 12

- Etapa (12-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2326 g (11,5 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 267,3 g (2,30 mol) de hexametilendiamina y 44,4 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 29,9% en peso de éster bis(3-

metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (12-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1781 g de un destilado cuando se llevó a cabo la destilación del componente de bajo punto de ebullición de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (12-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 78,2% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 21,2% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 92,4% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,010 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (12-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1801 g de 2-etoxifenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) y 72,3 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (12-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0018 con respecto a 2-etoxifenol. Se recuperaron 350 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 90,5%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2-etoxifenol.

Ejemplo 13

Etapa (13-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1913,7 g (9,50 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 255,6 g (2,20 mol) de hexametilendiamina y 42,4 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 34,2% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (13-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1401 g de un destilado cuando se llevó a cabo la destilación del componente de bajo punto de ebullición de la misma manera que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (13-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 72,5% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 27,3% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 93,3% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,023 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (13-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 3593 g de 2,4-bis(α,α-dimetilbencil)fenol y 68,7 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (13-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 332 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 17 horas. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 89,9%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-bis(α,α-dimetilbencil)fenol.

Ejemplo 14

• Etapa (14-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2124 g (10,5 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 244,0 g (2,10 mol) de hexametilendiamina y 40,5 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 29,9% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (14-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1631 g de un destilado cuando se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (14-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 77,6% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 22,4% en peso de 3-metil-1-butanol.

El residuo de destilación obtenido en el matraz se lavó con 6,3 l de n-hexano y se retiró por filtración un sólido de color blanco. Cuando este sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el sólido de color blanco contenía el 99,8% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando el sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de bis(3-metilbutilo) residual en el sólido de color blanco.

• Etapa (14-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1762 g de 2-fenilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) y 65,4 g de dilaurato de dibutilestaño al sólido de color blanco obtenido en etapa (14-2), y se añadió adicionalmente carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,030 con respecto al 2-fenilfenol para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 290 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de esta solución y utilizando un tiempo de reacción de 19 horas. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 82,4%. No se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. Además, no se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2-fenilfenol.

Ejemplo 15

• Etapa (15-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2427 g (12,0 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo), 232,4 g (2,0 mol) de hexametilendiamina y 38,6 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 25,5% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (15-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1969 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (15-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 77,6% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 22,4% en peso de 3-metil-1-butanol.

El residuo de destilación obtenido en el matraz se lavó con 6,3 l de n-hexano y se retiró por filtración un sólido de color blanco. Cuando el sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el sólido de color blanco contenía el 99,8% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando el sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de bis(3-metilbutilo) residual en el sólido de color blanco.

• Etapa (15-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1762 g de 2-fenilfenol y 65,4 g de dilaurato de dibutilestaño al sólido de color blanco obtenido en la etapa (15-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 253 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa

(1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 19 horas. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 75,5%. No se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. Además, se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2-fenilfenol.

Ejemplo 16

Etapa (16-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1916 g (11,0 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 255,6 g (2,20 mol) de hexametilendiamina y 21,2 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 31,4% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (16-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1473 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (16-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 78,4% en peso de carbonato de dibutilo y el 21,6% en peso de n-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 95,8% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,006 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (16-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2397 g de nonilfenol (Aldrich Corp., Estados Unidos) y 68,7 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (16-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dibutilo a una relación estequiométrica de 0,0012 con respecto a nonilfenol.

Se recuperaron 282 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 15 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 76,1%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron nonenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de nonilfenol.

Ejemplo 17

- Etapa (17-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1964 g (11,3 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 267,3 g (2,30 mol) de hexametilendiamina y 22,2 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 32,0% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (17-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1506 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (17-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 77,6% en peso de carbonato de dibutilo y el 22,2% en peso de n-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 96,7% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de dibutilo en el residuo de destilación.

• Etapa (17-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2509 g de nonilfenol y 72,0 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (17-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 264 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 15 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 68,3%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. Se detectaron nonenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de nonilfenol.

Ejemplo 18 (NO CORRESPONDE A LA PRESENTE INVENCIÓN)

• Etapa (18-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1777 g (10,2 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 237,0 g (2,04 mol) de hexametilendiamina y 19,7 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 27,1% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (18-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1631 g de un destilado llevando a cabo la destilación del componente de bajo punto de ebullición de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (18-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,8% en peso de carbonato de dibutilo y el 17,2% en peso de n-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,1 % en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,006 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

Etapa (18-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 1451 g de fenol (para extracción del ácido nucleico, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y 60,9 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (18-2) para obtener una solución homogénea. Cuando esto se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dibutilo a una relación estequiométrica de 0,00075 con respecto a fenol. Se recuperaron 259 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 79,5%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de fenol.

Ejemplo 19

Etapa (19-1): Fabricación de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se colocaron 2080 g (10,3 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 318,5 g (1,87 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se conectaron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir la atmósfera interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite calentado a 100ºC seguido de la adición de 18,0 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 3-aminometil-3,5,5- trimetilciclohexilamina. La solución resultante se suministró a una columna que estaba llena de una resina ácida de intercambio iónico de ácido sulfónico (Amberlyst-15 (esferas), Rohm and Haas Co.) ajustada eliminando la humedad y calentada a 65ºC con una camisa externa, para obtener una solución en la que el metóxido sódico había sido neutralizado. Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 30,7% en peso de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-

trimetilciclohexilcarbámico.

• Etapa (19-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1640 g de un destilado cuando el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (19-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 80,3% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 19,6% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación obtenido en el matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 96,4% en peso de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,001 con respecto al éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

• Etapa (19-3): Fabricación de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se añadieron 2171 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 58,6 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (19-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0020 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Se recuperaron 378 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 13 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de Diisocianato de isoforona. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 91,2%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron pentanos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 20

• Etapa (20-1): Fabricación de éster (n-butílico) del ácido 3-((n-butil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (19-1) del Ejemplo 19 con la excepción de la utilización de 1521 g (8,7 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 330,4 g (1,94 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 11,2 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 37,8% en peso de éster (n-butílico) del ácido 3-((n-butil)oxicarbonilaminometil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

• Etapa (20-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1142 g de un destilado cuando el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (20-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 75,0% en peso de carbonato de dibutilo y el 24,5% en peso de 1-butanol. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación obtenido en el matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 97,8% en peso de éster (n-butílico) del ácido 3-((n-butil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,007 con respecto al éster (n-butílico) del ácido 3-((n-butil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

• Etapa (20-3): Fabricación de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de éster (n-butílico) del ácido 3-((n-butil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se añadieron 1156 g de 2,6-dimetilfenol y 59,8 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (20-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dibutilo a una relación estequiométrica de 0,0014 con respecto a 2,6-dimetilfenol.

Se recuperaron 387 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 13 horas.

Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 89,8%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,6-dimetilfenol.

Ejemplo 21

- Etapa (21-1): Fabricación de éster metílico del ácido 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (19-1) del Ejemplo 19 con la excepción de la utilización de 975 g (10,8 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 306,5 g (1,80 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y 6,9 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón), y sin llevar a cabo el tratamiento de neutralización utilizando una resina de intercambio iónico para obtener una solución que contenía el 39,9% en peso de éster metílico del ácido 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

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

Se obtuvieron 764 g de un destilado cuando el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (21-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 85,1% en peso de carbonato de dimetilo y el 14,8% en peso de metanol. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación obtenido en el matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,2% en peso de éster metílico del ácido 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de dimetilo en el residuo de destilación.

- Etapa (21-3): Fabricación de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de éster metílico del ácido 3-(metiloxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se añadieron 1219 g de 2,4,6-trimetilfenol y 56.6 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (21-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 362 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 16 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 90,5%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplo 22

- Etapa (22-1): Fabricación de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se colocaron 301,4 g (1,77 mol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 212,4 g (3,4 mol) de urea y 3120 g de 3-metil-1-butanol en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 10 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador y un tubo de alimentación de gas. El matraz se sumergió en un baño de aceite precalentado a 155ºC y la reacción se llevó a cabo mientras se introducía nitrógeno gaseoso a la velocidad de 20 l/h a partir de un filtro de bola que llegaba hasta la parte inferior del recipiente de reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina. Una solución que contenía amoniaco se destiló desde la parte superior del recipiente de reacción.

El matraz se conectó a un evaporador rotatorio al que estaba conectado un baño de aceite equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío y un controlador de vacío, la temperatura del baño de aceite se ajustó a 130ºC, y el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación a una presión de 0,02 kPa para obtener un residuo de destilación dentro del matraz. Cuando el residuo de destilación se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 99,0% en peso de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil) oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que contenía urea a una relación molar de 0,005 con respecto al éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico.

• Etapa (22-2): Fabricación de diisocianato de isoforona mediante descomposición térmica de éster (3-metilbutílico) del ácido 3-((3-metilbutil)oxicarbonilamino-metil)-3,5,5-trimetilciclohexilcarbámico

Se añadieron 1305 g de 2-*tert*-butilfenol y 54,9 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (22-1) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía urea a una relación estequiométrica de 0,0010 con respecto a 2-*tert*-butilfenol. Se recuperaron 347 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de isoforona. El rendimiento en base a 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina fue del 88,4%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron butenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2-*tert*-butilfenol.

Ejemplo 23

• Etapa (23-1): Fabricación de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se colocaron 2124 g (10,5 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 368,1 g (1,75 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se conectaron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir la atmósfera interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite calentado a 100ºC seguido de la adición de 6,8 g de metóxido sódico para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina). La solución resultante se suministró a una columna que estaba llena de una resina ácida de intercambio iónico de ácido sulfónico (Amberlyst-15 (esferas), Rohm and Haas Co.) ajustada eliminando la humedad y calentada a 65ºC con una camisa externa, para obtener una solución en la que el metóxido sódico había sido neutralizado. Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 30,6% en peso de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato.

• Etapa (23-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1658 g de un destilado cuando el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (23-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,2% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 17,8% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación obtenido en el matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,3% en peso de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,012 con respecto a bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato.

• Etapa (23-3): Fabricación de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de Bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se añadieron 1305 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 54,9 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (23-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0022 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol. 404 g de una solución se recuperaron de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato). El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 88,2%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron pentanos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 24

• Etapa (24-1): Fabricación de bis(n-butil)-4;4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (23-1) del Ejemplo 23 con la excepción de la utilización de 2090 g (12,0 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 420,7 g (2,0 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 11,6 g de metóxido sódico para obtener una solución que contenía el 32,4% en peso de bis(n-butil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

• Etapa (24-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1683 g de un destilado cuando la destilación del componente de bajo punto de ebullición se llevó a cabo de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (24-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,7% en peso de carbonato de dibutilo y el 17,2% en peso de 1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 97,6% en peso de di(n-butil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,007 con respecto a di(n-butil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato.

• Etapa (24-3): Fabricación de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de di(n-butil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se añadieron 1215 g de 2,6-xilenol y 62,9 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (24-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dibutilo a una relación estequiométrica de 0,0014 con respecto a 2,6-xilenol. 470 g de una solución se recuperaron de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato). El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 89,6%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,6-xilenol.

Ejemplo 25

• Etapa (25-1): Fabricación de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (23-1) del Ejemplo 23 con la excepción de la utilización de 1390 g (15,4 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 462,8 g (2,2 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) y 8,5 g de metóxido sódico y llevando a cabo tratamiento de neutralización con una resina de intercambio iónico para obtener una solución que contenía el 38,5% en peso de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato.

- Etapa (25-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1134 g de un destilado cuando se llevó a cabo la destilación del componente de bajo punto de ebullición de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (25-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 87,6% en peso de carbonato de dimetilo y el 12,3% en peso de metanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,6% en peso de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dimetilo a una relación molar de 0,002 con respecto a dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato.

• Etapa (25-3): Fabricación de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de dimetil-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se añadieron 1487 g de 2,4,6-trimetilfenol y 69,0 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (25-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dimetilo a una relación estequiométrica de 0,00040 con respecto a 2,4,6-trimetilfenol. 487 g de una solución se recuperaron de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato). El rendimiento en base a 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina) fue del 84,4%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplo 26

• Etapa (26-1): Fabricación de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se colocaron 420,7 g (2,0 mol) de 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), 240 g (2,0 mol) de urea y 3526 g de 3-metil-1-butanol en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 10 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador y un tubo de alimentación de gas. El matraz se sumergió en un baño de aceite (OBH-24, Masuda Corp., Japón) precalentado a 155ºC y la reacción se llevó a cabo mientras se introducía nitrógeno gaseoso a la velocidad de 20 l/h a partir de un filtro de bola que llegaba hasta la parte inferior del recipiente de reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina). Una solución que contenía amoniaco se destiló desde la parte superior del recipiente de reacción.

El matraz se conectó a un evaporador rotatorio al que estaba conectado un baño de aceite equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío y un controlador de vacío, la temperatura del baño de aceite se ajustó a 130ºC, y el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación a una presión de 0,02 kPa para obtener un residuo de destilación dentro del matraz. Cuando el residuo de destilación se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 99,0% en peso de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que contenía urea a una relación molar de 0,004 con respecto al bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato.

• Etapa (26-2): Fabricación de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato) mediante descomposición térmica de bis(3-metilbutil)-4,4'-metilen-diciclohexilcarbamato

Se añadieron 1765 g de 2-*tert*-butilfenol y 61,9 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (26-1) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía urea a una relación estequiométrica de 0,00067 con respecto a 2-*tert*-butilfenol. Se recuperaron 452 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de 4,4'-metilen-di(ciclohexilisocianato). El rendimiento en base a 4,4'-metilen-di(ciclohexilamina) fue del 86,1%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron butenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2-*tert*-butilfenol.

Ejemplo 27

• Etapa (27-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se colocaron 2791 g (13,8 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 281 g (2,3 mol) de 2,4-toluendiamina (Aldrich Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se conectaron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir la atmósfera interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite calentado a 80ºC seguido de la adición de 13,3 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 2,4-toluendiamina. La solución resultante se suministró a una columna que estaba llena de una resina ácida de intercambio iónico de ácido sulfónico (Amberlyst-15 (esferas), Rohm and Haas Co.) ajustada eliminando la humedad y calentada a 80ºC con una camisa externa, para obtener una solución en la que el metóxido sódico había sido neutralizado. Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 25,6% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

• Etapa (27-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 2268 g de un destilado cuando el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (27-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,6% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 17,1% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación obtenido en el matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 96,7% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,010 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

• Etapa (27-3): Fabricación de toluen-2,4-diisocianato mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico)

del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se añadieron 2639 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 71,2 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (27-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0020 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Se recuperaron 368 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 14 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de toluen-2,4-diisocianato. El rendimiento en base a 2,4-toluendiamina fue del 92,1%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron pentanos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 28

- Etapa (28-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (27-1) del Ejemplo 27 con la excepción de la utilización de 1655 g (9,5 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo) y utilizando 232 g (1,9 mol) de 2,4-toluendiamina y 3,7 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 32,1% en peso de éster di(n-butílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

- Etapa (28-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1273 g de un destilado cuando se llevó a cabo la destilación del componente de bajo punto de ebullición de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (28-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 78,3% en peso de carbonato de dibutilo y el 21,7% en peso de 1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,3% en peso de éster di(n-butílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,007 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

- Etapa (28-3): Fabricación de toluen-2,4-diisocianato mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se añadieron 1148 g de 2,6-dimetilfenol y 59,4 g de acetato de cobalto al residuo de destilación obtenido en la etapa (28-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dibutilo a una relación estequiométrica de 0,0014 con respecto a 2,6-dimetilfenol.

Se recuperaron 297 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 16 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de toluen-2,4-diisocianato. El rendimiento en base a 2,4-toluendiamina fue el 90,0%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,6-dimetilfenol.

Ejemplo 29

- Etapa (29-1): Fabricación de éster dimetílico del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (27-1) del Ejemplo 27 con la excepción de la utilización de 1137 g (12,6 mol) de carbonato de metilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 256,6 g (2,10 mol) de 2,4-toluendiamina y 8,1 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón), y llevando a cabo tratamiento de neutralización con una resina de intercambio iónico para obtener una solución que contenía el 35,3% en peso de éster dimetílico del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

- Etapa (29-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 895 g de un destilado cuando se llevó a cabo la destilación del componente de bajo punto de ebullición de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (29-1)

en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 85,1% en peso de carbonato de dimetilo y el 14,8% en peso de metanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 97,9% en peso de éster dimetílico del ácido toluen-2,4-dicarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dimetilo a una relación molar de 0,001 con respecto al éster dimetílico del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

• Etapa (29-3): Fabricación de toluen-2,4-diisocianato mediante descomposición térmica de éster dimetílico del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se añadieron 1413 g de 2,4,6-trimetilfenol y 65,6 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (29-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dimetilo a una relación estequiométrica de 0,00020 con respecto a 2,4,6-trimetilfenol.

Se recuperaron 321 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 15 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de toluen-2,4-diisocianato. El rendimiento en base a 2,4-toluendiamina fue del 88,0%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplo 30

• Etapa (30-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se colocaron 232,1 g (1,9 mol) de 2,4-toluendiamina, 239,4 g (4,0 mol) de urea y 3349,7 g de 3-metil-1-butanol en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 10 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador y un tubo de alimentación de gas. El matraz se sumergió en un baño de aceite precalentado a 155ºC y la reacción se llevó a cabo mientras se introducía nitrógeno gaseoso a la velocidad de 20 l/h a partir de un filtro de bola que llegaba hasta la parte inferior del recipiente de reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 2,4-toluendiamina. Una solución que contenía amoniaco se destiló desde la parte superior del recipiente de reacción.

El matraz se conectó a un evaporador rotatorio al que estaba conectado un baño de aceite equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío y un controlador de vacío, la temperatura del baño de aceite se ajustó a 130ºC, y el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación a una presión de 0,02 kPa para obtener un residuo de destilación dentro del matraz. Cuando el residuo de destilación se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 99,0% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que contenía urea a una relación molar de 0,003 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico.

• Etapa (30-2): Fabricación de toluen-2,4-diisocianato mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido toluen-2,4-dicarbámico

Se añadieron 2613 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 58,7 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (30-1) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía urea a una relación estequiométrica de 0,00050 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Se recuperaron 285 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 14 horas. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de toluen-2,4-diisocianato. El rendimiento en base a 2,4-toluendiamina fue del 86,1%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron pentanos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 31

Etapa (31-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se colocaron 2184 g (10,8 mol) de carbonato de bis(3-metilbutilo) y 357 g (1,8 mol) de 4,4'-metilendianilina (Aldrich

Corp., Estados Unidos) en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 5 l, se colocó un agitador en el matraz, y se conectaron un condensador Dimroth y una válvula de tres vías al matraz. Después de sustituir la atmósfera interior del sistema por nitrógeno, el matraz de cuatro bocas se sumergió en un baño de aceite calentado a 80ºC seguido de la adición de 17,4 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para iniciar la reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 4,4'-metilenanilina. La solución resultante se suministró a una columna que estaba llena de una resina ácida de intercambio iónico de ácido sulfónico (Amberlyst-15 (esferas), Rohm and Haas Co.) ajustada eliminando la humedad y calentada a 80ºC con una camisa externa, para obtener una solución en la que el metóxido sódico había sido neutralizado. Como resultado del análisis de la solución mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 29,7% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

- Etapa (31-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1772 g de un destilado cuando el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (31-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Como resultado del análisis mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,3% en peso de carbonato de bis(3-metilbutilo) y el 17,7% en peso de 3-metil-1-butanol. Además, como resultado del análisis del residuo de destilación obtenido en el matraz mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 96,6% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación molar de 0,014 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

- Etapa (31-3): Fabricación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se añadieron 2086 g de 2,4-di-*tert*-amilfenol y 56,3 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (31-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de bis(3-metilbutilo) a una relación estequiométrica de 0,0028 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Se recuperaron 423 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 con la excepción de la utilización de la solución y utilizando un tiempo de reacción de 15 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano. El rendimiento en base a 4,4'-metilendianilina fue del 94,0%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron pentanos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo 32

- Etapa (32-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (31-1) del Ejemplo 31 con la excepción de la utilización de 1820 g (10,5 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo) y utilizando 376,7 g (1,9 mol) de 4,4-metilendianilina (Aldrich Corp., Estados Unidos) y 7,3 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) para obtener una solución que contenía el 34,2% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

- Etapa (32-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1435 g de un destilado cuando la destilación del componente de bajo punto de ebullición se llevó a cabo de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (32-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 80,6% en peso de carbonato de dibutilo y el 19,1% en peso de 1-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,1% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,012 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

• Etapa (32-3): Fabricación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se añadieron 2310 g de 2,6-dimetilfenol y 59,8 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (32-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dibutilo a una relación estequiométrica de 0,0012 con respecto a 2,6-dimetilfenol.

Se recuperaron 430 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 15 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano. El rendimiento en base a 4,4'-metilendianilina fue del 90,6%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,6-dimetilfenol.

Ejemplo 33

• Etapa (33-1): Fabricación de éster dimetílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (31-1) del Ejemplo 31 con la excepción de la utilización de 957 g (10,6 mol) de carbonato de dimetilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), utilizando 396,5 g (2,0 mol) de 4,4'-metilendianilina y 3,9 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón), y llevando a cabo tratamiento de neutralización con una resina de intercambio iónico para obtener una solución que contenía el 34,2% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

• Etapa (33-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 724 g de un destilado cuando se llevó a cabo la destilación del componente de bajo punto de ebullición de la misma manera que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (33-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,4% en peso de carbonato de dimetilo y el 17,5% en peso de metanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 99,1% en peso de éster dimetílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dimetilo a una relación molar de 0,002 con respecto al éster dimetílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

Etapa (33-3): Fabricación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano mediante descomposición térmica de éster dimetílico del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se añadieron 2714 g de 2,4,6-trimetilfenol y 63,4 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (33-2) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía carbonato de dimetilo a una relación estequiométrica de 0,0020 con respecto a 2,4,6-trimetilfenol.

Se recuperaron 448 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 15 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano. El rendimiento en base a 4,4'-metilendianilina fue del 89,7%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron compuestos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplo 34

- Etapa (34-1): Fabricación de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se colocaron 376,3 g (1,9 mol) de 4,4'-metilendianilina, 250,8 g (4,2 mol) de urea y 3684 g de 3-metil-1-butanol en un matraz volumétrico de cuatro bocas de 10 l equipado con un condensador de reflujo, un termómetro, un agitador y un tubo de alimentación de gas. El matraz se sumergió en un baño de aceite precalentado a 155ºC y la reacción se llevó a cabo mientras se introducía nitrógeno gaseoso a la velocidad de 20 l/h a partir de un filtro de bola que llegaba hasta la parte inferior del recipiente de reacción. Las muestras del líquido de reacción se recogieron adecuadamente y se sometieron a análisis de RMN, y la reacción se interrumpió en el momento en el que ya no se detectaba 4,4'-metilendianilina. Una solución que contenía amoniaco se destiló desde la parte superior del recipiente de reacción.

El matraz se conectó a un evaporador rotatorio al que estaba conectado un baño de aceite equipado con un regulador de temperatura, una bomba de vacío y un controlador de vacío, la temperatura del baño de aceite se ajustó a 130ºC, y el componente de bajo punto de ebullición se eliminó por destilación a una presión de 0,02 kPa para obtener un residuo de destilación dentro del matraz. Cuando el residuo de destilación se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 98,4% en peso de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que contenía urea a una relación molar de 0,007 con respecto al éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico.

- Etapa (34-2): Fabricación de diisocianato de 4,4'-difenilmetano mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-(4,4'-metanodiil-difenil)-biscarbámico

Se añadieron 2304 g de 2,4-di-*tert*-butilfenol y 58,8 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (34-1) para obtener una solución homogénea. Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía urea a una relación estequiométrica de 0,0012 con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Se recuperaron 419 g de una solución de la tubería -57- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (2-3) del Ejemplo 2 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 15 horas. Como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano. El rendimiento en base a 4,4'-metilendianilina fue del 88,2%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron butenos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-butilfenol.

Ejemplo 35

Se produjo diisocianato de hexametileno en un aparato de reacción tal como se muestra en la figura 4.

- Etapa (35-1): Procedimiento de fabricación de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Un tanque de agitación -601- (volumen interno: 10 l) se calentó a 80ºC. Carbonato de bis(3-metilbutilo) precalentado a 80ºC se transfirió al tanque de agitación -601- de una tubería -60- a la velocidad de 589 g/h con una tubería -62- cerrada, y una solución mixta de hexametilendiamina, 3-metil-1-butanol y metóxido sódico (solución en metanol al 28%) (relación de mezclado: hexametilendiamina 50 partes /3-metil-1-butanol 50 partes / metóxido sódico 4,2 partes) se transfirió simultáneamente desde una tubería -61- a la velocidad de 128 g/h. Después de 5 horas, la tubería -62- se abrió con la tubería -63- cerrada, el líquido de reacción se suministró a una columna de resina de intercambio iónico -613- que estaba llena de una resina ácida de intercambio iónico de ácido sulfónico (Amberlyst-15 (esferas), Rohm and Haas Co.) ajustada eliminando la humedad y calentada a 80ºC con una camisa externa para neutralizar el metóxido sódico seguido de transferencia del líquido de reacción a un tanque -602- a través de una tubería -81-. La tubería -62- y la tubería -81- se mantuvieron a 80ºC para prevenir la precipitación de sólidos del líquido de reacción.

Cuando el líquido de reacción transferido al tanque -602- se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el líquido de reacción contenía el 25,4% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

- Etapa (35-2): Procedimiento de destilación del componente de bajo punto de ebullición

Un aparato de destilación de película fina -603- (área de superficie conductora del calor de 0,2 m^2, Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) se calentó a 150ºC y se hizo que la presión dentro del aparato fuera de aproximadamente 0,02 kPa.

La solución almacenada en el tanque -602- se transfirió al aparato de destilación de película fina -603- desde la tubería -63- a la velocidad de 717 g/h donde un componente de bajo punto de ebullición contenido en la solución se eliminó por destilación. El componente de bajo punto de ebullición que había sido eliminado por destilación se extrajo del aparato de destilación de película fina -603- mediante una tubería -64-. Por otro lado, un componente de alto punto de ebullición se extrajo del aparato de destilación de película fina -603- mediante una tubería -65- mantenida a 150ºC, y se transfirió a un tanque de agitación -604- mantenido a 120ºC. Al mismo tiempo, se transfirió 2,4-di-*tert*-amilfenol mediante una tubería 66 al tanque de agitación -604- a la velocidad de 618 g/h, y dilaurato de dibutilestaño se transfirió al tanque de agitación -604- mediante una tubería -67- a la velocidad de 16,7 g/h.

El líquido mezclado preparado en el tanque de agitación -604- se transfirió a un tanque -605- mediante una tubería -68- con una tubería -69- cerrada, y se almacenó en el tanque -605-. Cuando la solución almacenada en el tanque -605- se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que la solución contenía el 22,2% en peso de éster di(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que la solución contenía bis(3-metilbutil)carbonato a una relación estequiométrica de 0,0024

con respecto a 2,4-di-*tert*-amilfenol.

• Etapa (35-3): Procedimiento de fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster bis(3-metilbutílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

La solución almacenada en el tanque -605- se suministró a un aparato de destilación de película fina -606- (área de superficie conductora del calor de 0,2 m^2, Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) calentado a 200ºC y ajustado a una presión interna de aproximadamente 1,3 kPa mediante la tubería -69- a la velocidad de 818 g/h. Un componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno, alcohol isoamílico y 2,4-di-*tert*-amilfenol se extrajo de una tubería -73- provista en la parte superior del aparato de destilación de película fina -606-. El componente gaseoso se introdujo en una columna de destilación -607- donde se separó el alcohol isoamílico después de lo cual una parte del componente de alto punto de ebullición se devolvió al aparato de destilación de película fina -606- mediante una tubería -71- a través de una tubería -70- provista en la parte inferior del aparato de destilación de película fina -606-. El componente gaseoso que contenía diisocianato de hexametileno y 2,4-di-*tert*-amilfenol se extrajo de una tubería -77- provista en la columna de destilación -607- y se introdujo en una columna de destilación -610-. La separación de diisocianato de hexametileno se llevó a cabo en la columna de destilación -610-. Después de llevar a cabo la reacción durante 12 horas, se recuperaron 965 g de una solución de una tubería -78-, y como resultado del análisis mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 90,6%. Además, no se observaron sustancias adheridas al interior del evaporador de película fina después de la reacción. No se detectaron pentanos en el componente de bajo punto de ebullición que se suponía que se habían originado a partir de la desnaturalización de 2,4-di-*tert*-amilfenol.

Ejemplo comparativo 1

Etapa (A-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 2012 g (11,6 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 244,0 g (2,10 mol) de hexametilendiamina y 20,3 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 28,9% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (A-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1527 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (A-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 81,0% en peso de carbonato de dibutilo y el 19,1% en peso de n-butanol. Además, cuando el residuo de destilación obtenido en el matraz se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el residuo de destilación contenía el 95,3% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando se analizó el residuo de destilación mediante cromatografía de gases, se descubrió que el residuo de destilación contenía carbonato de dibutilo a una relación molar de 0,006 con respecto al éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (A-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2430 g de ftalato de bencilbutilo (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y 63,1 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (A-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 208 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 13 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 59,0%. Además, se observó que una sustancia de color negro estaba adherida al interior del evaporador de película fina después de la reacción.

Ejemplo comparativo 2

• Etapa (B-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1986 g (11,4 mol) de carbonato de dibutilo en lugar de carbonato de bis(3-metilbutilo), y utilizando 22,8 g (1,90 mol) de hexametilendiamina y 18,3 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%) para obtener una solución que contenía el 26,7% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

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

Se obtuvieron 1606 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (B-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,8% en peso de carbonato de dibutilo y el 17,1% en peso de n-butanol.

El residuo de destilación obtenido en el matraz se lavó con 6,3 l de n-hexano seguido de la retirada por filtración de un sólido de color blanco. Cuando este sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el sólido de color blanco contenía el 99,8% en peso de éster di(butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando el sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de dibutilo residual en el sólido de color blanco.

• Etapa (B-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2430 g de ftalato de bencilbutilo (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y 63,1 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (B-2) para obtener una solución homogénea.

Se recuperaron 173 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 utilizando la solución con la excepción de la utilización de un tiempo de reacción de 13 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 54,4%. Además, se observó que una sustancia de color negro estaba adherida al interior del evaporador de película fina después de la reacción.

Ejemplo comparativo 3

• Etapa (C-1): Fabricación de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-1) del Ejemplo 1 con la excepción de la utilización de 1955 g (11,2 mol) de carbonato de dibutilo, 217,3 g (1,87 mol) de hexametilendiamina y 18,0 g de metóxido sódico (solución en metanol al 28%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) para obtener una solución que contenía el 26,7% en peso de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico.

• Etapa (C-2): Destilación del componente de bajo punto de ebullición

Se obtuvieron 1600 g de un destilado llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-2) del Ejemplo 1 utilizando la solución obtenida en la etapa (C-1) en lugar de la solución obtenida en la etapa (1-1). Cuando se analizó mediante cromatografía de gases, se descubrió que el destilado era una solución que contenía el 82,8% en peso de carbonato de dibutilo y el 17,1% en peso de n-butanol.

El residuo de destilación obtenido en el matraz se lavó con 5,9 l de n-hexano seguido de la retirada por filtración de un sólido de color blanco. Cuando este sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de líquidos, se descubrió que el sólido de color blanco contenía el 99,8% en peso de éster di(butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico. Además, cuando el sólido de color blanco se analizó mediante cromatografía de gases, no se detectó carbonato de dibutilo residual en el sólido de color blanco.

• Etapa (C-3): Fabricación de diisocianato de hexametileno mediante descomposición térmica de éster di(n-butílico) del ácido N,N'-hexanodiil-bis-carbámico

Se añadieron 2430 g de ftalato de bencilbutilo (reactivo garantizado, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón) y 63,1 g de dilaurato de dibutilestaño al residuo de destilación obtenido en la etapa (C-2) para obtener una solución homogénea.

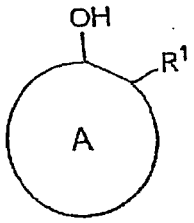
Se recuperaron 159 g de una solución de la tubería -32- llevando a cabo el mismo procedimiento que en la etapa (1-3) del Ejemplo 1 utilizando la solución con la excepción del almacenamiento de la solución durante 150 horas en el tanque de alimentación -201- calentado 80ºC y utilizando un tiempo de reacción de 13 horas. Como resultado del análisis de la solución mediante análisis de ^{1}H y ^{13}C-RMN, se descubrió que la solución contenía el 99% en peso de diisocianato de hexametileno. El rendimiento en base a hexametilendiamina fue del 50,7%. Además, se observó que una sustancia de color negro estaba adherida al interior del evaporador de película fina después de la reacción.

Aplicabilidad industrial

Dado que el procedimiento de fabricación de isocianato según la presente invención permite la fabricación de forma eficiente de isocianatos sin utilizar el extremadamente tóxico fosgeno, el procedimiento para la fabricación de isocianatos según la presente invención es altamente útil desde el punto de vista industrial y tiene un alto valor comercial.

REIVINDICACIONES

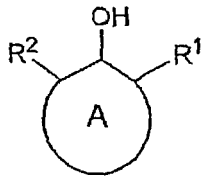
1. Procedimiento para la fabricación de un isocianato sometiendo un éster de ácido carbámico a una reacción de descomposición,
en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en presencia de un compuesto hidroxi aromático que tiene un sustituyente en, como mínimo, una posición orto con respecto al grupo hidroxi, compuesto que se representa mediante la siguiente fórmula (1):



(1)

en la que el anillo A representa un hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y que puede tener un sustituyente, siendo el anillo A monocíclico o multicíclico,
R^1 representa un grupo hidroxilo o un grupo diferente de un átomo de hidrógeno, siendo el grupo un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alquilo alifático, alcoxi alifático, arilo, ariloxi y aralquilo un átomo seleccionado entre átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, y R^1 puede unirse con A para formar una estructura anular.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el compuesto hidroxi aromático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (2):



(2)

en la que el anillo A y R^1 son iguales a los que se han definido anteriormente,
R^2 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos, conteniendo los grupos anteriores un átomo seleccionado entre átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno, o un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo, y R^2 puede unirse con A para formar una estructura anular.

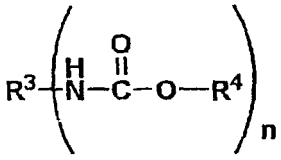
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que en la fórmula (2) anterior, un número total de átomos de carbono que constituyen R^1 y R^2 es de 2 a 20.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el anillo A del compuesto hidroxi aromático es una estructura que contiene, como mínimo, una estructura seleccionada entre el grupo que comprende un anillo de benceno, un anillo de naftaleno y un anillo de antraceno.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el éster de ácido carbámico es un éster de ácido carbámico alifático.

6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el éster de ácido carbámico alifático es un éster de ácido policarbámico alifático.

7. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el éster de ácido carbámico alifático es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (3):



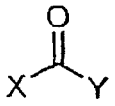
(3)

en el que R^3 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alifático y aromático un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y teniendo los grupos una valencia igual a n,
R^4 representa un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y que tiene un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno, y
n representa un número entero de 1 a 10.

8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que el éster de ácido carbámico alifático es un compuesto representado mediante la fórmula (3) en el que R^3 representa un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

9. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en presencia del compuesto hidroxi aromático que tiene el sustituyente y un derivado de ácido carbónico.

10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que el derivado de ácido carbónico es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula (4):

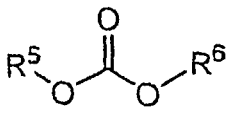


(8)

en la que cada uno de X e Y representa independientemente un grupo alcoxi alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo aralquiloxi que tiene de 7 a 20 átomos de carbono o un grupo amino que tiene de 0 a 20 átomos de carbono.

11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que el derivado de ácido carbónico es un éster de ácido carbónico o un compuesto de urea.

12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el derivado de ácido carbónico es un éster de ácido carbónico representado mediante la siguiente fórmula (5):



(5)

en la que cada uno de R^5 y R^6 representa independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, conteniendo los grupos alifático, arilo y aralquilo un átomo seleccionado entre átomos de carbono y de oxígeno.

13. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el compuesto de urea es urea.

14. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la reacción de descomposición es una reacción de descomposición térmica.

15. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el éster de ácido carbámico se suministra a un recipiente de reacción en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en forma de una mezcla con el compuesto hidroxi aromático que tiene el sustituyente.

16. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el éster de ácido carbámico se suministra a un recipiente de reacción en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en forma de una mezcla con el derivado de ácido carbónico.

17. Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que el éster de ácido carbámico se suministra a un recipiente de reacción en el que la reacción de descomposición se lleva a cabo en forma de una mezcla con el derivado de ácido carbónico y el compuesto hidroxi aromático que tiene el sustituyente.

18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que un componente de bajo punto de ebullición formado mediante la reacción de descomposición se extrae del recipiente de reacción en forma de un componente gaseoso, y toda o parte de una solución que contiene el éster de ácido carbámico y/o el compuesto hidroxi aromático que tiene el sustituyente se extrae de la parte inferior del recipiente de reacción.

Fig. 1

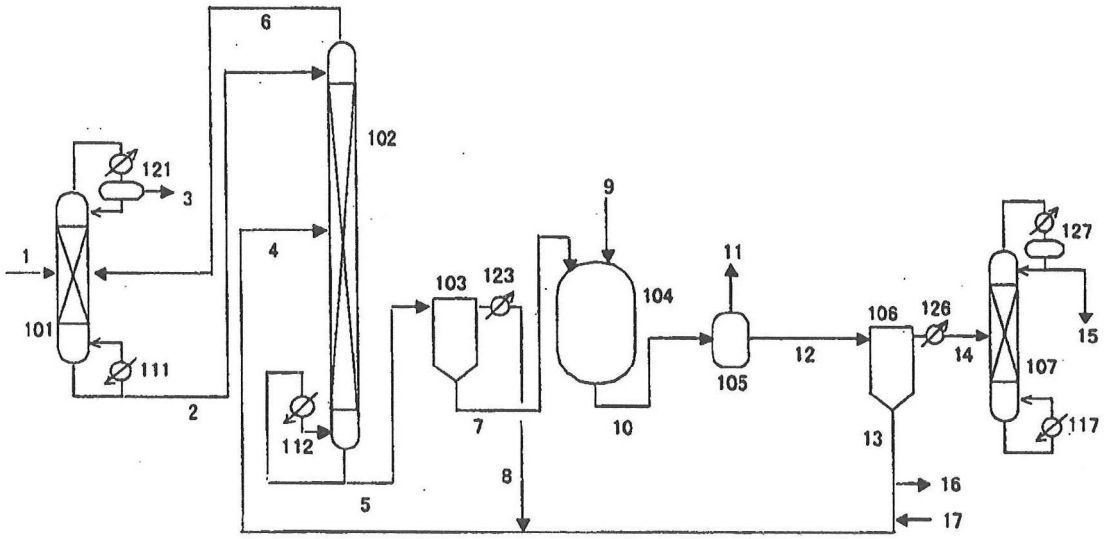

6
102
121
3
1
4
9
11
103
123
104
127
101
111
106
126
15
12
14
107
2
112
7
10
105
13
117
8
16
5
17

Fig. 2

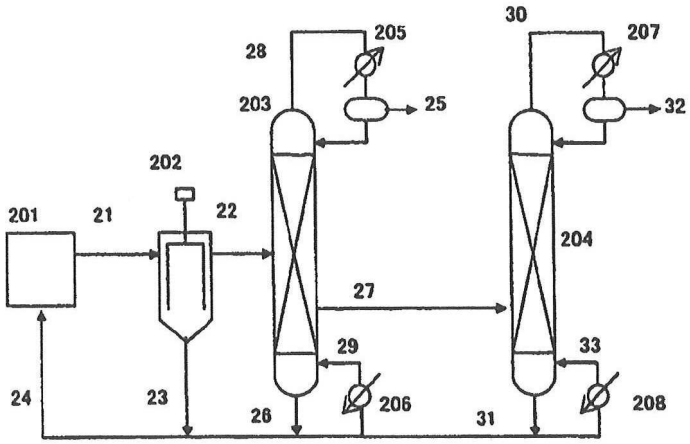

30
205
207
28
203
25
32
202
201
21
22
204
27
29
33
24
23
206
208
26
31

Fig. 3

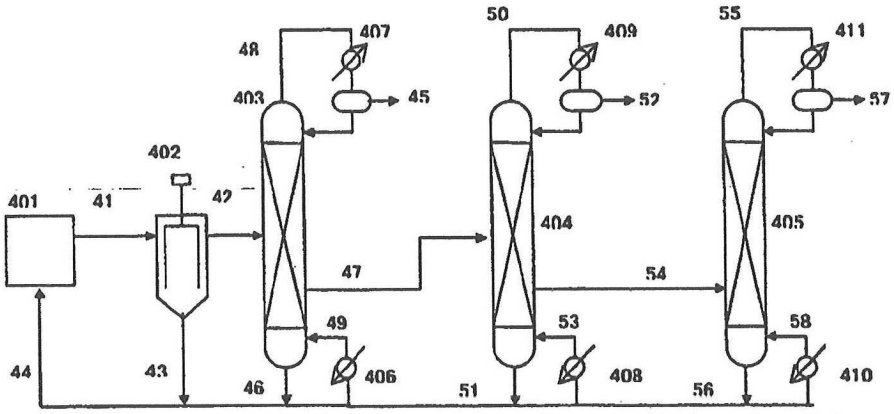
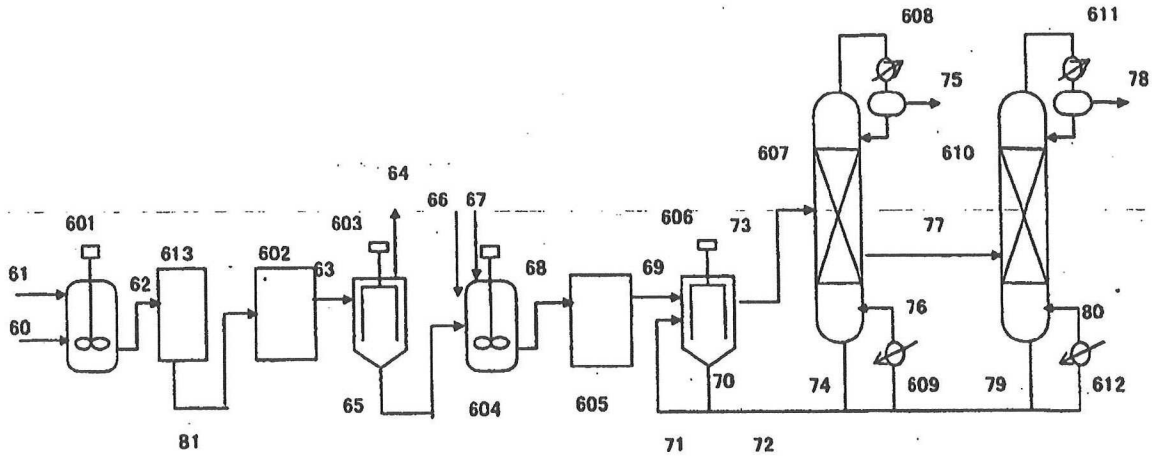

401
41
402
42
403
48
407
45
404
50
409
52
405
55
411
57
47
54
49
406
53
408
58
410
44
43
46
51
56

Fig. 4


608
611
75
78
607
610
64
66
67
601
603
606
73
77
61
613
602
63
68
69
62
76
80
60
70
74
609
79
612
65
604
605
81
71
72