



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2009130601/04, 10.01.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.01.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

11.01.2007 JP 2007-003242

11.01.2007 JP 2007-003244

11.01.2007 JP 2007-003245

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2011 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 27.11.2011 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: JP 9087239 A, 31.03.1997. EP 0125726 A1,  
21.11.1984. JP 57159752 A, 01.10.1982. JP  
7258194 A, 09.10.1995. JP 59108754 A,  
23.06.1984. SU 1836336 A3, 23.08.1993.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 11.08.2009(86) Заявка РСТ:  
JP 2008/050171 (10.01.2008)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2008/084824 (17.07.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

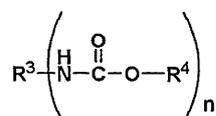
**СИНОХАТА Масааки (JP),  
МИЯКЕ Нобухиса (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

**АСАХИ КАСЕИ КЕМИКАЛЗ  
КОРПОРЕЙШН (JP)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНАТОВ**

(57) Реферат:

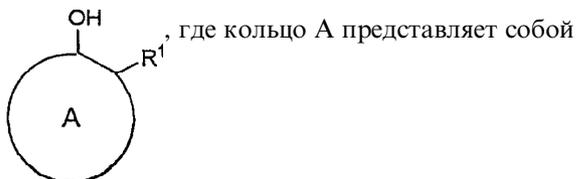
Изобретение относится к способу получения изоцианатов без использования токсичного фосгена. Способ заключается в подвергании эфира карбаминовой кислоты формулы



представляет собой линейную алкильную

группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; бис(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>циклоалкил)алкильную группу, содержащую от 11 до 20 атомов углерода; C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкилалкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода, причем циклоалкильное кольцо может быть замещено 1-3 заместителями, выбранными из алкила, содержащего от 1 до 8 атомов углерода; и ароматическую группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода и

имеющую 1 или 2 бензольных кольца;  $R^3$  имеет валентность  $n$ ,  $R^4$  представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода,  $n$  равен 2, реакции термического разложения в присутствии ароматического гидроксисоединения, имеющего заместитель по меньшей мере в одном орто-положении относительно гидроксильной группы, формулы



бензольное кольцо, которое может содержать дополнительный заместитель  $R^2$  в другом орто-положении по отношению к гидроксигруппе;  $R^1$  представляет собой группу, отличную от атома водорода, представляющую собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; алкоксигруппу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; или фенилалкильную группу, содержащую от 7 до 20 атомов углерода; дополнительный заместитель  $R^2$  выбирается из водорода или алкильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода. Способ позволяет увеличить выход изоцианатов и снизить количество побочных продуктов, накапливающихся внутри реактора. 10 з.п. ф-лы, 4 ил.

R U 2 4 3 4 8 4 9 C 2

R U 2 4 3 4 8 4 9 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C07C 263/04* (2006.01)  
*C07C 265/14* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009130601/04, 10.01.2008**(24) Effective date for property rights:  
**10.01.2008**

Priority:

(30) Priority:

**11.01.2007 JP 2007-003242****11.01.2007 JP 2007-003244****11.01.2007 JP 2007-003245**(43) Application published: **20.02.2011 Bull. 5**(45) Date of publication: **27.11.2011 Bull. 33**(85) Commencement of national phase: **11.08.2009**

(86) PCT application:

**JP 2008/050171 (10.01.2008)**

(87) PCT publication:

**WO 2008/084824 (17.07.2008)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**SINOKhATA Masaaki (JP),****MIJaKE Nobukhisa (JP)**

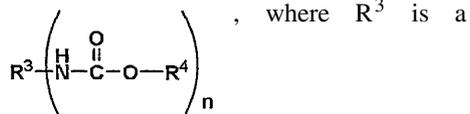
(73) Proprietor(s):

**ASAKhI KASEI KEMIKALZ KORPOREJShN****(JP)****(54) METHOD OF PRODUCING ISOCYANATES**

(57) Abstract:

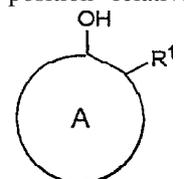
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing isocyanates without using toxic phosgene. The method involves subjecting alkyl carbamate of formula



straight alkyl group containing 1-20 carbon atoms; bis(C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>cycloalkyl)alkyl group containing 11-20 carbon atoms; C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl alkyl group containing 6-20 carbon atoms, where the cycloalkyl ring can be substituted with 1-3 substitutes selected from alkyl containing 1-8 carbon atoms; and an aromatic group containing 6-20 carbon atoms and

having 1 or 2 benzene rings; R<sup>3</sup> has valence equal to n, R<sup>4</sup> is an alkyl group containing 1-20 carbon atoms, n equals 2, to thermal decomposition in the presence of an aromatic hydroxy compound, having a substitute in at least one ortho-position relative the hydroxyl group, of formula



where ring A is a benzene ring which can contain an additional substitute R<sup>2</sup> in another ortho-position relative the hydroxy group; R<sup>1</sup> is a group different from a hydrogen atom, which is an alkyl group containing 1-20 carbon atoms; an alkoxy group containing 1-20 carbon atoms; or a phenylalkyl group

containing 7-20 carbon atoms; an additional substitute R<sup>2</sup> is selected from hydrogen or alkyl group containing 1-20 carbon atoms.

EFFECT: method increases output of isocyanates and lowers the amount of by-products accumulating inside the reactor.

11 cl, 4 dwg, 35 ex

R U 2 4 3 4 8 4 9 6 4 8 4 9 C 2

R U 2 4 3 4 8 4 9 6 4 8 4 9 C 2

**Область техники**

Настоящее изобретение относится к способу получения изоцианатов.

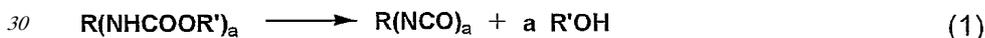
**Уровень техники**

Изоцианаты широко используют в качестве исходных материалов для получения таких продуктов, как пенополиуретаны, краски и клеи. Основным промышленным способом получения изоцианатов включает взаимодействие аминов с фосгеном (фосгенный способ), и почти все количество изоцианатов, производимых в мире, получают по фосгенному способу. Однако фосгенный способ имеет множество проблем.

Во-первых, способ требует применения большого количества фосгена как исходного материала. Фосген является в высшей степени токсичным, и требуются специальные меры предосторожности при работе для предотвращения его воздействия на работающих, и также требуется специальное оборудование для его детоксикации.

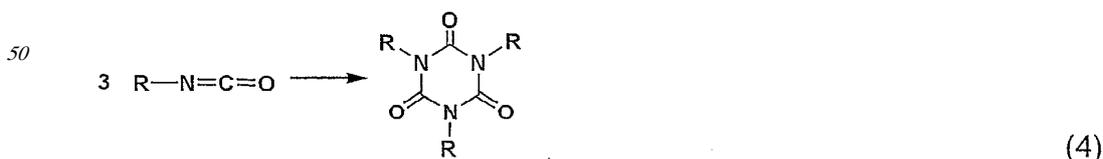
Во-вторых, кроме необходимости процесса детоксикации хлороводорода, так как при фосгенном способе в качестве побочного продукта образуется большое количество высоко коррозионного хлороводорода, во многих случаях в полученных изоцианатах содержится гидролитический хлор, который может оказывать вредное действие на атмосферостойкость и стойкость против теплового старения полиуретанов в случае использования изоцианатов, полученных с применением фосгенного способа.

В связи с таким положением ведутся поиски способа получения изоцианатов без применения фосгена. Один из примеров предложенных способов получения изоцианатов без применения фосгена включает термическое разложение эфиров карбаминной кислоты. Давно известно, что изоцианаты и гидроксисоединения получают термическим разложением эфиров карбаминной кислоты (см., например, непатентный документ 1). Основная реакция иллюстрируется следующим уравнением:



(где R представляет собой органический остаток с валентностью a, R' представляет собой одновалентный органический остаток, и a равно 1 или большему целому числу).

С другой стороны, термическое разложение эфиров карбаминной кислоты подвержено протеканию одновременно различных необратимых побочных реакций, таких как реакции химической денатурации, нежелательные для эфиров карбаминной кислоты, или конденсация изоцианатов, образовавшихся при термическом разложении. Примеры таких побочных реакций включают реакцию, при которой образуются карбамидные связи, как показывает приведенное далее уравнение (2), реакцию, при которой образуются карбодиимиды, как показывает приведенное далее уравнение (3), и реакцию, при которой образуются изоцианураты, как показывает приведенное далее уравнение (4) (см. непатентный документ 1 и непатентный документ 2).



Кроме того, что указанные побочные реакции ведут к снижению выхода и селективности целевого изоцианата, при получении, в частности, полиизоцианатов такие реакции могут привести к трудностям, удлиняющим операции, в результате, например, осаждения полимерных твердых веществ, забивающих реактор.

Предложены различные способы получения изоцианатов, которые не включают фосген.

Согласно описанию в патентном документе 1 алифатический диуретан, и/или алициклический диуретан, и/или алифатический полиуретан, и/или алициклический полиуретан получают реакцией алифатического первичного диамина, и/или алициклического первичного диамина, и/или первичного полиамина, и/или алициклического первичного полиамина в присутствии О-алкилкарбамата и спирта в присутствии катализатора или в его отсутствие при 160-300°C при отношении аминогруппа NH<sub>2</sub>:карбамат:спирт от 1:0,8-10,0:0,25-50 и удаляя, при необходимости, образовавшийся аммиак. Полученный диуретан и/или полиуретан при необходимости можно превратить в соответствующий диизоцианат и/или высокофункциональный полиизоцианат. В указанной патентной документации подробно описаны условия реакции термического разложения.

Согласно описанию в патентном документе 2 ароматический диизоцианат и/или полиизоцианат получают, осуществляя следующие две стадии. На первой стадии ароматический первичный амин и/или ароматический первичный полиамин вводят во взаимодействие с О-алкилкарбаматом в присутствии катализатора или в его отсутствие и в присутствии или в отсутствие мочевины и спирта с образованием арилдиуретана и/или арилполиуретана с последующим удалением, при необходимости, образовавшегося аммиака. На второй стадии ароматический изоцианат и/или полиизоцианат получают термическим разложением арилдиуретана и/или арилполиуретана.

Другие публикации содержат описания, касающиеся частичной замены мочевины и/или диамина карбонилсодержащим соединением, таким как N-замещенный карбамат и/или диалкилкарбамат, или монозамещенной мочевиной, дизамещенной мочевиной, монозамещенной полимочевиной или дизамещенной полимочевиной (см. патентный документ 3, патентный документ 4, патентный документ 5, патентный документ 6 и патентный документ 7). В патентном документе 8 описывается способ получения алифатических О-арилуретанов взаимодействием (циклических) алифатических полиаминов с мочевиной и ароматическими гидроксисоединениями.

Существует несколько известных способов получения соответствующих изоцианатов и спиртов термическим разложением (циклических) алифатических и, в особенности, ароматических моноуретанов и диуретанов, в том числе способов, осуществляемых в паровой фазе при высокой температуре, и способов, осуществляемых в жидкой фазе в условиях относительно низких температур. Однако в таких способах реакционная смесь позволяет возникать побочным реакциям, описанным выше, что вызывает, например, образование осадка, полимерных веществ и забивание реактора и устройства для извлечения продукта, или образование веществ, которые прилипают к стенкам реактора, что приводит к плохой экономической эффективности в случае получения изоцианатов на протяжении длительного периода времени.

Также раскрыто применение химического способа, такого как применение определенного катализатора (см. патентный документ 9 и патентный документ 10) или катализатора в сочетании с инертным растворителем (см. патентный документ 11), для

улучшения выхода при термическом разложении уретана.

Например, в патентном документе 12 описывается способ получения гексаметилендиизоцианата, включающий термическое разложение гексаметилендиэтилуретана в присутствии дибензилтолуола, используемого в качестве  
5 растворителя, и в присутствии смеси катализаторов, состоящей из метилтолуолсульфоната и дихлорида дифенилолова. Однако, так как отсутствует подробное описание получения или выделения исходных компонентов или очистки и произвольного извлечения растворителя и смеси катализаторов, экономическая  
10 эффективность такого способа не оценивается.

Согласно способу, описанному в патентном документе 13, уретан можно легко разложить на изоцианат и спирт в углеродсодержащем псевдооживленном слое без применения катализатора. Кроме того, согласно описанию патентного документа 14 гексаметилендиалкилуретан можно разложить в газовой фазе при температуре  
15 выше 300°C в присутствии газопроницаемой насадки, изготовленной, например, из углерода, меди, латуни, стали, цинка, алюминия, титана, хрома, кобальта или кварца, или без нее, с образованием гексаметилендиизоцианата.

Кроме того, согласно описанию патентного документа 14 такой способ  
20 осуществляют в присутствии галогеноводорода и/или донора галогеноводорода. Однако такой способ не позволяет достичь выхода гексаметилендиизоцианата 90% или более. Это происходит потому, что продукты разложения частично рекомбинируют, что приводит к образованию уретановых связей. Таким образом, требуется дополнительная очистка гексаметилена перегонкой, которая часто  
25 увеличивает потери выхода.

Более того, согласно описанию патентного документа 15 раскрывается монокарбонат, способный разлагаться с подходящим выходом и в отсутствие растворителя и в присутствии или в отсутствие катализатора и/или стабилизатора при  
30 сравнительно низкой температуре и преимущественно при пониженном давлении. Продукты разложения (моноизоцианат и спирт) удаляются из кипящей реакционной смеси перегонкой и отдельно собираются сепаративной конденсацией. Способ удаления побочных продуктов, образовавшихся во время термического разложения, включающий частичное удаление реакционной смеси из системы, описан в общей  
35 форме. Таким образом, хотя побочные продукты можно удалять из донной части реактора, остаются проблемы в связи со случаями прилипания к боковым стенкам реактора, описанные ранее, и остаются нерешенными проблемы в связи с длительностью операций. Кроме того, отсутствует описание, касающееся  
40 промышленной утилизации извлеченной реакционной смеси (содержащей большие количества полезных компонентов).

Согласно описанию патентного документа 16 термическое разложение алифатических, алициклических или ароматических поликарбаматов осуществляют в присутствии инертного растворителя при 150-300°C и давлении 1-20000 кПа (0,001-20  
45 бар) и в присутствии катализатора или в его отсутствие, и вспомогательного вещества в форме хлороводорода, органического хлорангидрида, агента алкилирования или оловоорганического хлорида. Образовавшиеся побочные продукты можно непрерывно удалять из реактора вместе с реакционным раствором, например, и  
50 одновременно можно добавлять соответствующее количество свежего растворителя или извлеченного растворителя. Недостатком такого способа является, например, снижение объемного выхода полиизоцианатов в единицу времени в результате применения кипящего растворителя, причем в то же время также требуется

значительная энергия, в том числе энергия для извлечения растворителя. Более того, используемые вспомогательные вещества являются летучими в условиях реакции, что приводит к возможности загрязнения продуктов разложения. Кроме того, количество остатка на образовавшийся полиизоцианат является большим, что оставляет, таким образом, возможность для сомнений относительно экономической эффективности и безопасности промышленных способов.

В патентном документе 17 описывается способ непрерывного термического разложения карбамата, такого как циклический диуретан 5-(этоксикарбониламино)-1-(этоксикарбониламинометил)-1,3,3-триметилциклогексан, подаваемого вдоль внутренней поверхности тубулярного реактора в жидкой форме, в присутствии высококипящего растворителя. Недостатками данного способа являются низкий выход во время получения (циклических) алифатических диизоцианатов и низкая селективность. Кроме того, отсутствует описание сопровождающего способа непрерывного извлечения рекомбинированных или частично разложившихся карбаматов, в то время как также отсутствуют указания о последующей обработке растворителя, содержащегося в побочных продуктах и катализаторе.

В патентном документе 18 раскрывается способ получения (циклических) алифатических диизоцианатов конверсией соответствующих диаминов в диуретан с последующим термическим разложением полученного уретана. Данный способ минимизирует снижения выхода за счет рециркуляции продукта стадии разложения уретана после взаимодействия со спиртом на стадию образования уретана. Побочные продукты, непригодные для возвращения в процесс, удаляют сепарацией посредством перегонки смеси продуктов при получении уретана, и в таком случае образуется не представляющий ценности остаток в форме кубовых продуктов, в то время как все относительно низкокипящие компоненты, включая диуретан, удаляются из верхней части колонны. Однако недостатком такого способа является использование большого количества энергии. Это происходит из-за того, что весь диуретан необходимо выпарить в присутствии катализатора, и данный диуретан следует выпаривать на уровне температур в интервале температуры разложения уретана. Более того, изоцианатные группы, образовавшиеся в полезных продуктах, реагируют с уретановыми группами остатка, что часто приводит к образованию относительно высокомолекулярных побочных продуктов, что снижает выход.

Кроме того, в описании патентного документа 19 раскрывается способ частичного удаления из системы не представляющих ценности побочных продуктов во время термического разложения полиуретана. Недостатком данного способа является то, что выход изоцианата снижается из-за того, что конечный полиуретан, содержащийся в побочных продуктах, частично удаляется из системы. Кроме того, нагревание побочных продуктов, остающихся в реакторе, которые не удаляются из системы, приводит к образованию полимерных соединений, и прилипание таких соединений к реактору делает затруднительным проведение непрерывной операции в течение длительного времени.

Патентный документ 1: патент США №4497963;  
патентный документ 2: патент США №4290970;  
патентный документ 3: патент США №4388238;  
патентный документ 4: патент США №4430505;  
патентный документ 5: патент США №4480110;  
патентный документ 6: патент США №4596678;  
патентный документ 7: патент США №4596679;

патентный документ 8: заявка на патент с открытой выкладкой №0320235, поданная в Европейское патентное ведомство;

патентный документ 9: патент США №2692275;

патентный документ 10: патент США №3734941;

патентный документ 11: патент США №4081472;

патентный документ 12: патент США №4388426;

патентный документ 13: патент США №4482499;

патентный документ 14: патент США №4613466;

патентный документ 15: патент США №4386033;

патентный документ 16: патент США №4388246;

патентный документ 17: патент США №4692250;

патентный документ 18: заявка на патент №0355443, поданная в Европейское патентное ведомство;

патентный документ 19: патент Японии №3382289;

непатентный документ 1: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vol.3, p.653, 1870; и

непатентный документ 2: Journal of American Chemical Society, Vol.81, p.2138, 1959.

### **Раскрытие изобретения**

Проблемы, решаемые изобретением

Как описано выше, исследовались различные способы получения изоцианатов без применения токсичного фосгена. Однако, так как указанные способы имеют проблемы, такие как образование высококипящих побочных продуктов, и трудности непрерывной операции в течение длительного времени из-за прилипания указанных высококипящих побочных продуктов к реактору, трудно осуществлять любой из указанных способов в промышленном масштабе.

Целью настоящего изобретения является способ длительного стабильного получения изоцианатов с высоким выходом без различных проблем, обнаруживаемых на известном уровне техники получения изоцианатов без применения фосгена.

Способы решения проблем

С учетом описанного выше, в результате проведения широких исследований по вышеуказанным проблемам авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что эфир карбаминовой кислоты или изоцианат менее подвержен появлению побочных реакций, подобных описанным выше, в присутствии особого соединения, содержащего активный протон. Более того, также обнаружено, что в случае применения такого особого соединения, содержащего активный протон, затрудняется любое осаждение высококипящих побочных продуктов, образовавшихся в результате побочных реакций, причем за счет этого не происходит прилипания их к реактору или забивания реактора. В результате проведения широких исследований в связи с этим авторы настоящего изобретения определили, что высококипящие вещества, образованные такими побочными реакциями, имеют высокую растворимость в особом соединении, содержащем активный протон, что делает возможным легкое удаление таких веществ из системы. Кроме того, хотя имеются случаи, когда некоторые особые соединения, содержащие активный протон, подвергаются предполагаемому взаимодействию, приводящему к термической денатурации, также неожиданно обнаружено, что в случае осуществления термического разложения эфира карбаминовой кислоты в присутствии определенного производного угольной кислоты, кроме того, что вероятность протекания указанной термической денатурации уменьшается, улучшается выход изоцианата. Хотя

механизм, за счет которого улучшается выход изоцианата, неясен, авторы настоящего изобретения предполагают, что так как соединение, содержащее активный протон, уменьшает вероятность термической денатурации в результате сосуществования с определенным производным угольной кислоты, образование высококипящих веществ должно, вероятно, подавляться взаимодействием между соединением, содержащим активный протон, подвергаемым термической денатурации, и эфиром карбаминовой кислоты и/или изоцианатом.

Авторы настоящего изобретения решали вышеуказанные проблемы известного уровня техники на основании неожиданных результатов, описанных выше, что привело к осуществлению настоящего изобретения.

А именно настоящее изобретение относится к

[1] способу получения изоцианата посредством подвергания эфира карбаминовой кислоты реакции разложения,

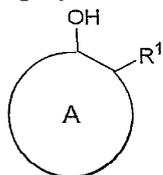
где реакцию разложения осуществляют в присутствии соединения, содержащего активный протон;

[2] способу согласно разделу [1], в котором соединение, содержащее активный протон, представляет собой соединение, содержащее гидроксильную группу;

[3] способу согласно разделу [2], в котором соединение, содержащее гидроксильную группу, представляет собой ароматическое гидроксисоединение;

[4] способу согласно разделу [3], в котором ароматическое гидроксисоединение представляет собой ароматическое гидроксисоединение, имеющее заместитель;

[5] способу согласно разделу [4], в котором ароматическое гидроксисоединение, имеющее заместитель, представляет собой соединение, представленное следующей формулой (1)

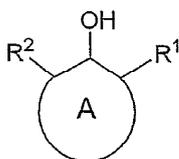


(1)

(где цикл А представляет собой ароматический углеводород с 6-20 атомами углерода, который может иметь заместитель, причем цикл А является моноциклическим или полициклическим,

$R^1$  представляет собой или гидроксильную группу, или группу, отличную от атома водорода, представляющую собой алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, алифатическую алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арильную группу с 6-20 атомами углерода, арилоксигруппу с 6-20 атомами углерода, аралкильную группу с 7-20 атомами углерода или аралкилоксигруппу с 7-20 атомами углерода, причем алифатическая алкильная, алифатическая алкокси, арильная, арилокси и аралкильная группы содержат атом, выбранный из атомов углерода, кислорода и азота, и  $R^1$  может связываться с А с образованием циклической структуры);

[6] способу согласно разделу [5], в котором ароматическое гидроксисоединение представляет собой соединение, представленное следующей формулой (2)



(2)

(где цикл А и  $R^1$  имеют значения, указанные выше,

$R^2$  представляет собой алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, алифатическую алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арильную группу с 6-20 атомами углерода, арилоксигруппу с 6-20 атомами углерода, аралкильную группу с 7-20 атомами углерода или аралкилоксигруппу с 7-20 атомами углерода, причем вышеуказанные группы содержат атом, выбранный из атомов углерода, кислорода и азота, или атом водорода или гидроксильную группу, и  $R^2$  может связываться с А с образованием циклической структуры);

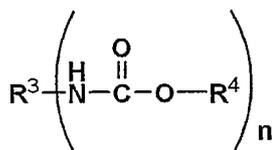
[7] способу согласно разделу [6], где в приведенной выше формуле (2) общее число атомов углерода, входящих в состав  $R^1$  и  $R^2$ , составляет от 2 до 20;

[8] способу согласно любому из разделов [5]-[7], где цикл А ароматического гидроксисоединения представляет собой структуру, содержащую, по меньшей мере, одну структуру, выбранную из группы, состоящей из бензольного цикла, нафталинового цикла и антраценового цикла;

[9] способу согласно разделу [1], в котором эфир карбаминовой кислоты представляет собой эфир алифатической карбаминовой кислоты;

[10] способу согласно разделу [9], в котором эфир алифатической карбаминовой кислоты представляет собой эфир алифатической поликарбаминовой кислоты;

[11] способу согласно разделу [9], в котором эфир алифатической карбаминовой кислоты представляет собой соединение, представленное следующей формулой (3)



(3)

(где  $R^3$  представляет собой группу, выбранную из группы, состоящей из алифатической группы с 1-20 атомами углерода и ароматической группы с 6-20 атомами углерода, причем алифатическая и ароматическая группы содержат атом, выбранный из атомов углерода и кислорода, и группы имеют валентность, равную  $n$ ,

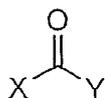
$R^4$  представляет собой алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, которая содержит атом, выбранный из атомов углерода и кислорода, и

$n$  равен целому числу от 1 до 10);

[12] способу согласно разделу [11], в котором эфир алифатической карбаминовой кислоты представляет собой соединение, представленное формулой (3), в которой  $R^3$  представляет собой группу, выбранную из группы, состоящей из алкильной группы с 1-20 атомами углерода и циклоалкильной группы с 5-20 атомами углерода;

[13] способу согласно разделу [1], в котором реакцию разложения осуществляют в присутствии соединения, содержащего активный протон, и производного угольной кислоты;

[14] способу согласно разделу [13], в котором производное угольной кислоты представляет собой соединение, представленное следующей формулой (4)

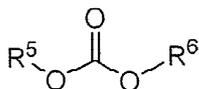


(4)

(где каждый из X и Y представляет собой, независимо, алифатическую алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арилоксигруппу с 6-20 атомами углерода, аралкилоксигруппу с 7-20 атомами углерода или аминогруппу с 0-20 атомами углерода);

[15] способу согласно разделу [14], в котором производное угольной кислоты представляет собой эфир угольной кислоты или соединение мочевины;

[16] способу согласно разделу [15], в котором производное угольной кислоты представляет собой эфир угольной кислоты, представленный следующей формулой (5)



(5)

(где каждый из R<sup>5</sup> и R<sup>6</sup> представляет собой, независимо, алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, арильную группу с 6-20 атомами углерода или аралкильную группу с 7-20 атомами углерода, причем алифатическая, арильная и аралкильная группы содержат атом, выбранный из атомов углерода и кислорода);

[17] способу согласно разделу [15], в котором соединение мочевины представляет собой мочевины;

[18] способу согласно разделу [1], в котором реакция разложения представляет собой реакцию термического разложения;

[19] способу согласно разделу [1], в котором эфир карбаминовой кислоты подают в реактор, в котором осуществляют реакцию разложения, в форме смеси с соединением, содержащим активный протон;

[20] способу согласно разделу [2], в котором эфир карбаминовой кислоты подают в реактор, в котором осуществляют реакцию разложения, в форме смеси с производным угольной кислоты;

[21] способу согласно разделу [20], в котором эфир карбаминовой кислоты подают в реактор, в котором осуществляют реакцию разложения, в форме смеси с производным угольной кислоты и соединением, содержащим активный протон;

[22] способу согласно любому из разделов [19]-[21], в котором низкокипящий компонент, образовавшийся при реакции разложения, извлекают из реактора в форме газообразного компонента, и весь раствор или часть раствора, содержащего эфир карбаминовой кислоты и/или соединение, содержащее активный протон, извлекают из донной части реактора.

### Преимущества изобретения

Согласно настоящему изобретению изоцианаты можно эффективно получать без применения фосгена.

#### Краткое описание чертежей

Фиг.1 показывает принципиальную схему, иллюстрирующую установку для непрерывного получения эфира угольной кислоты, используемую в воплощении настоящего изобретения.

Фиг.2 показывает принципиальную схему, иллюстрирующую установку для реакции термического разложения, используемую в воплощении настоящего изобретения.

Фиг.3 показывает принципиальную схему, иллюстрирующую установку для реакции термического разложения, используемую в воплощении настоящего изобретения.

Фиг.4 показывает принципиальную схему, иллюстрирующую установку для получения изоцианата, используемую в воплощении настоящего изобретения.

### Описание числовых обозначений

#### Фиг.1

101, 107: дистилляционная колонна, 102: реактор колонного типа, 103, 106: выпарной аппарат с тонкой пленкой, 104: автоклав, 105: емкость для декарбонизации,

111, 112, 117: ребойлер, 121, 123, 126, 127: конденсатор, 1, 9: подводящий трубопровод, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14: соединительная линия, 3, 15: выпускной трубопровод, 16: линия для извлечения продуктов реакции, 17: линия для подачи сырья.

Фиг.2

5 201: сырьевой резервуар, 202: выпарной аппарат с тонкой пленкой, 203, 204: дистилляционная колонна, 205, 207: конденсатор, 206, 208: ребойлер, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33: соединительная линия.

Фиг.3

10 401: сырьевой резервуар, 402: выпарной аппарат с тонкой пленкой, 403, 404, 405: дистилляционная колонна, 406, 408, 410: ребойлер, 407, 409, 411: конденсатор, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58: соединительная линия.

Фиг.4

15 601, 604: бак с мешалкой, 602, 605: резервуар, 603: выпарной аппарат с тонкой пленкой, 613: колонна с ионообменной смолой, 607, 610: дистилляционная колонна, 608, 611: конденсатор, 609, 612: ребойлер, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81: соединительная линия.

### Наилучший способ осуществления изобретения

20 Далее приводится подробное объяснение наилучшего способа осуществления настоящего изобретения (далее в данном описании называемого «воплощение настоящего изобретения»). Кроме того, настоящее изобретение не ограничивается описанным далее воплощением настоящего изобретения, но возможны различные модификации и вариации в объеме его сущности.

25 Способ получения изоцианата согласно воплощению настоящего изобретения включает способ получения изоцианата посредством введения эфира карбаминовой кислоты в реакцию разложения, где реакцию разложения осуществляют в присутствии соединения, содержащего активный протон. Кроме того, настоящее изобретение  
30 включает осуществление реакции разложения в присутствии соединения, содержащего активный протон, и производного угольной кислоты.

Сначала приводится пояснение в отношении соединений, используемых в способе получения изоцианатов согласно воплощению настоящего изобретения.

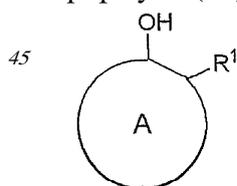
35 Термин «активный протон», касающийся соединения, содержащего активный протон, используемого в воплощении настоящего изобретения, относится к атому водорода, как объясняется ниже.

Вообще, хотя имеется много случаев, в которых атомы водорода, связанные с атомами углерода в молекулах органических соединений, являются инертными и  
40 лишены реакционной способности, существует множество случаев, в которых атомы водорода, связанные с атомами кислорода, атомами серы или атомами азота и т.п., являются весьма реакционноспособными и легко взаимодействуют с различными типами реагентов. Такой атом водорода в воплощении настоящего изобретения называется активным протоном. Примеры таких активных протонов включают  
45 атомы водорода, содержащиеся в атомной группе, такой как группа -ОН, группа -SH, группа -NH<sub>2</sub> или группа -COOH. Кроме того, атомы водорода, связанные с атомами углерода, с которыми связана сильная притягивающая электроны группа, такая как группа -COOR, группа -CN, группа -NO<sub>2</sub> или группа -COR (где R представляет собой  
50 алифатическую группу или ароматическую группу), демонстрируют большую реакционную способность, чем атомы водорода, связанные с обычным атомом углерода, и такие атомы водорода также включены в понятие активного протона в воплощении настоящего изобретения.

Следует отметить, что содержащее активный протон соединение в воплощении настоящего изобретения отличается от инертного растворителя, упоминаемого на известном уровне техники (см., например, патент США №4081472). Например, согласно указанной патентной публикации, в то время как инертным растворителем называется соединение, которое не взаимодействует с изоцианатом, образующимся при термическом разложении эфира карбаминовой кислоты, так как в литературе в этом отношении (Journal of the American Chemical Society, Vol.64, p.2229, 1942) описано, что уретан образуется взаимодействием между ароматическим гидроксисоединением и фенилизотианатом, соединение, содержащее активный протон, взаимодействует с изоцианатами. Таким образом, на известном уровне техники избегают использовать соединение, содержащее активный протон, из-за опасения взаимодействия с изоцианатами, и используют вместо этого инертный растворитель, который не взаимодействует с изоцианатами. Однако согласно исследованиям, проведенным авторами настоящего изобретения, обнаружено, что изоцианаты можно успешно извлекать даже в присутствии соединения, содержащего активный протон. Более того, в случае осуществления термического разложения эфира карбаминовой кислоты в присутствии соединения, содержащего активный протон, обнаружено, что выявляется эффект улучшения выхода изоцианата в сравнении с осуществлением реакции в отсутствие соединения, содержащего активный протон.

В воплощении настоящего изобретения соединение, содержащее активный протон, представляет собой соединение, содержащее активный протон, определение которому дано выше. В частности, хотя предпочтительно используют соединение, содержащее группу -OH, группу -SH, группу -NH<sub>2</sub> или группу -COOH, в случае, когда кислотность или основность такой группы является слишком высокой или низкой, существует сильная склонность соединений, содержащих активный протон, к прочной ассоциации, которая, как предполагается, делает затруднительным проявление действия соединений, содержащих активный протон, что описано в данном описании далее. Согласно исследованиям, проведенным авторами настоящего изобретения, так как имеются случаи, при которых эффект улучшения выхода изоцианата незначителен, предпочтительнее использовать соединение, содержащее гидроксильную группу, в то время как даже предпочтительнее использовать ароматическое гидроксисоединение.

Хотя не существует определенных ограничений в отношении ароматического гидроксисоединения, используемого в воплощении настоящего изобретения, оно представляет собой соединение, содержащее гидроксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим циклом, предпочтительно, представляет собой ароматическое гидроксисоединение, содержащее заместитель, и в особенности ароматическое гидроксисоединение, содержащее заместитель в, по меньшей мере, орто-положении относительно гидроксильной группы, как показывает следующая формула (10)



(10)

(где цикл А представляет собой ароматический углеводород с 6-20 атомами углерода, который может иметь заместитель, причем цикл А является моноциклическим или полициклическим,

$R^1$  представляет собой гидроксильную группу или группу, отличную от атома водорода, представляющую собой алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, алифатическую алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арильную группу с 6-20 атомами углерода, арилоксигруппу с 6-20 атомами углерода, аралкильную группу с 7-20 атомами углерода или аралкилоксигруппу с 7-20 атомами углерода, причем алифатическая алкильная, алифатическая алкокси, арильная, арилокси и аралкильная группы содержат атом, выбранный из атомов углерода, кислорода и азота, и  $R^1$  может связываться с А с образованием циклической структуры).

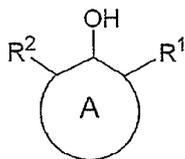
Примеры  $R^1$  в приведенной выше формуле (10) включают алифатические алкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, является числом, выбранным из целых чисел от 1 до 20, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), нонильная группа (включая изомеры), децильная группа (включая изомеры), додецильная группа (включая изомеры), октадецильная группа (включая изомеры) или подобные группы; алифатические алкоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, является числом, выбранным из целых чисел от 1 до 20, такие как метоксигруппа, этоксигруппа, пропоксигруппа (включая изомеры), бутилоксигруппа (включая изомеры), пентилоксигруппа (включая изомеры), гексиллоксигруппа (включая изомеры), гептилоксигруппа (включая изомеры), октилоксигруппа (включая изомеры), нонилоксигруппа (включая изомеры), децилоксигруппа (включая изомеры), додецилоксигруппа (включая изомеры), октадецилоксигруппа (включая изомеры) или подобные группы; арильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 6-20, такие как фенильная группа, метилфенильная группа (включая изомеры), этилфенильная группа (включая изомеры), пропилфенильная группа (включая изомеры), бутилфенильная группа (включая изомеры), пентилфенильная группа (включая изомеры), гексилфенильная группа (включая изомеры), гептилфенильная группа (включая изомеры), октилфенильная группа (включая изомеры), нонилфенильная группа (включая изомеры), децилфенильная группа (включая изомеры), бифенильная группа (включая изомеры), диметилфенильная группа (включая изомеры), диэтилфенильная группа (включая изомеры), дипропилфенильная группа (включая изомеры), дибутилфенильная группа (включая изомеры), дипентилфенильная группа (включая изомеры), дигексилфенильная группа (включая изомеры), дигептилфенильная группа (включая изомеры), терфенильная группа (включая изомеры), триметилфенильная группа (включая изомеры), триэтилфенильная группа (включая изомеры), трипропилфенильная группа (включая изомеры), трибутилфенильная группа (включая изомеры) или подобные группы; арилоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 6-20, такие как феноксигруппа, метилфеноксигруппа (включая изомеры), этилфеноксигруппа (включая изомеры), пропилфеноксигруппа (включая изомеры), бутилфеноксигруппа (включая изомеры), пентилфеноксигруппа (включая изомеры), гексилфеноксигруппа (включая изомеры), гептилфеноксигруппа (включая изомеры), октилфеноксигруппа (включая изомеры), нонилфеноксигруппа (включая изомеры), децилфеноксигруппа (включая изомеры), фенилфеноксигруппа (включая изомеры), диметилфеноксигруппа (включая изомеры), диэтилфеноксигруппа (включая изомеры), дипропилфеноксигруппа (включая изомеры), дибутилфеноксигруппа (включая

изомеры), дипентилфеноксигруппа (включая изомеры), дигексилфеноксигруппа (включая изомеры), дигептилфеноксигруппа (включая изомеры), дифенилфеноксигруппа (включая изомеры), триметилфеноксигруппа (включая изомеры), триэтилфеноксигруппа (включая изомеры), трипропилфеноксигруппа (включая изомеры), трибутилфеноксигруппа (включая изомеры) или подобные группы; аралкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 7-20, такие как фенилметильная группа, фенилэтильная группа (включая изомеры), фенилпропильная группа (включая изомеры), фенилбутильная группа (включая изомеры), фенилпентильная группа (включая изомеры), фенилгексильная группа (включая изомеры), фенилгептильная группа (включая изомеры), фенилоктильная группа (включая изомеры), фенилнонильная группа (включая изомеры) или подобные группы; и аралкилоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 7-20, такие как фенилметоксигруппа, фенилэтоксигруппа (включая изомеры), фенилпропилоксигруппа (включая изомеры), фенилбутилоксигруппа (включая изомеры), фенилпентилоксигруппа (включая изомеры), фенилгексилоксигруппа (включая изомеры), фенилгептилоксигруппа (включая изомеры), фенилоктилоксигруппа (включая изомеры), фенилнонилоксигруппа (включая изомеры) или подобные группы.

Примеры цикла А в приведенной выше формуле (10) включают бензольный цикл, нафталиновый цикл, антраценовый цикл, фенантраценовый цикл, нафтаценовый цикл, хриценовый цикл, пиреновый цикл, трифениленовый цикл, пенталеновый цикл, азуленовый цикл, гепталеновый цикл, индаценовый цикл, бифениленовый цикл, аценафтиленовый цикл, ацеантриленовый цикл, ацефенантриленовый цикл или подобные циклы. Предпочтительные примеры включают циклы, выбранные из группы, состоящей из бензольного цикла, нафталинового цикла и антраценового цикла. Кроме того, указанные циклы могут содержать иной заместитель, чем указанный выше  $R^1$ , примеры которого включают алифатические алкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, является числом, выбранным из целых чисел от 1 до 20, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), нонильная группа (включая изомеры), децильная группа (включая изомеры), додецильная группа (включая изомеры), октадецильная группа (включая изомеры) или подобные группы; алифатические алкоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, является числом, выбранным из целых чисел от 1 до 20, такие как метоксигруппа, этоксигруппа, пропоксигруппа (включая изомеры), бутилоксигруппа (включая изомеры), пентилоксигруппа (включая изомеры), гексилоксигруппа (включая изомеры), гептилоксигруппа (включая изомеры), октилоксигруппа (включая изомеры), нонилоксигруппа (включая изомеры), децилоксигруппа (включая изомеры), додецилоксигруппа (включая изомеры), октадецилоксигруппа (включая изомеры) или подобные группы; арильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 6-20, такие как фенильная группа, метилфенильная группа (включая изомеры), этилфенильная группа (включая изомеры), пропилфенильная группа (включая изомеры), бутилфенильная группа (включая изомеры), пентилфенильная группа (включая изомеры), гексилфенильная группа (включая изомеры), гептилфенильная группа

(включая изомеры), октилфенильная группа (включая изомеры), нонилфенильная группа (включая изомеры), децилфенильная группа (включая изомеры), бифенильная группа (включая изомеры), диметилфенильная группа (включая изомеры), диэтилфенильная группа (включая изомеры), дипропилфенильная группа (включая изомеры), дибутилфенильная группа (включая изомеры), дипентилфенильная группа (включая изомеры), дигексилфенильная группа (включая изомеры), дигептилфенильная группа (включая изомеры), терфенильная группа (включая изомеры), триметилфенильная группа (включая изомеры), триэтилфенильная группа (включая изомеры), трипропилфенильная группа (включая изомеры), трибутилфенильная группа (включая изомеры) или подобные группы; арилоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 6-20, такие как феноксигруппа, метилфеноксигруппа (включая изомеры), этилфеноксигруппа (включая изомеры), пропилфеноксигруппа (включая изомеры), бутилфеноксигруппа (включая изомеры), пентилфеноксигруппа (включая изомеры), гексилфеноксигруппа (включая изомеры), гептилфеноксигруппа (включая изомеры), октилфеноксигруппа (включая изомеры), нонилфеноксигруппа (включая изомеры), децилфеноксигруппа (включая изомеры), фенилфеноксигруппа (включая изомеры), диметилфеноксигруппа (включая изомеры), диэтилфеноксигруппа (включая изомеры), дипропилфеноксигруппа (включая изомеры), дибутилфеноксигруппа (включая изомеры), дипентилфеноксигруппа (включая изомеры), дигексилфеноксигруппа (включая изомеры), дигептилфеноксигруппа (включая изомеры), дифенилфеноксигруппа (включая изомеры), триметилфеноксигруппа (включая изомеры), триэтилфеноксигруппа (включая изомеры), трипропилфеноксигруппа (включая изомеры), трибутилфеноксигруппа (включая изомеры) или подобные группы; аралкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 7-20, такие как фенилметильная группа, фенилэтильная группа (включая изомеры), фенилпропильная группа (включая изомеры), фенилбутильная группа (включая изомеры), фенилпентильная группа (включая изомеры), фенилгексильная группа (включая изомеры), фенилгептильная группа (включая изомеры), фенилоктильная группа (включая изомеры), фенилнонильная группа (включая изомеры) или подобные группы; аралкилоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 7-20, такие как фенилметоксигруппа, фенилэтоксигруппа (включая изомеры), фенилпропилоксигруппа (включая изомеры), фенилбутилоксигруппа (включая изомеры), фенилпентилоксигруппа (включая изомеры), фенилгексилоксигруппа (включая изомеры), фенилгептилоксигруппа (включая изомеры), фенилоктилоксигруппа (включая изомеры), фенилнонилоксигруппа (включая изомеры) или подобные группы; и гидроксильные группы.

Кроме того, ароматическое гидроксисоединение можно предпочтительно использовать, представляет ли оно собой ароматическое гидроксисоединение, содержащее заместитель в орто-положении относительно гидроксильной группы, или ароматическое гидроксисоединение, содержащее заместитель в двух орто-положениях относительно гидроксильной группы, как соединение, представленное следующей формулой (11)



(11)

(где цикл А и R<sup>1</sup> имеют значения, указанные выше,

R<sup>2</sup> представляет собой алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, алифатическую алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арильную группу с 6-20 атомами углерода, арилоксигруппу с 6-20 атомами углерода, аралкильную группу с 7-20 атомами углерода или аралкилоксигруппу с 7-20 атомами углерода, причем вышеуказанные группы содержат атом, выбранный из атомов углерода, кислорода и азота, или атом водорода или гидроксильную группу, и R<sup>2</sup> может связываться с А с образованием циклической структуры).

Примеры R<sup>2</sup> в приведенной выше формуле (11) включают атом водорода; гидроксильную группу; алифатические алкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, является числом, выбранным из целых чисел от 1 до 20, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), нонильная группа (включая изомеры), децильная группа (включая изомеры), додецильная группа (включая изомеры), октадецильная группа (включая изомеры) или подобные группы; алифатические алкоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, является числом, выбранным из целых чисел от 1 до 20, такие как метоксигруппа, этоксигруппа, пропоксигруппа (включая изомеры), бутилоксигруппа (включая изомеры), пентилоксигруппа (включая изомеры), гексилоксигруппа (включая изомеры), гептилоксигруппа (включая изомеры), октилоксигруппа (включая изомеры), нонилоксигруппа (включая изомеры), децилоксигруппа (включая изомеры), додецилоксигруппа (включая изомеры), октадецилоксигруппа (включая изомеры) или подобные группы; арильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 6-20, такие как фенильная группа, метилфенильная группа (включая изомеры), этилфенильная группа (включая изомеры), пропилфенильная группа (включая изомеры), бутилфенильная группа (включая изомеры), пентилфенильная группа (включая изомеры), гексилфенильная группа (включая изомеры), гептилфенильная группа (включая изомеры), октилфенильная группа (включая изомеры), нонилфенильная группа (включая изомеры), децилфенильная группа (включая изомеры), бифенильная группа (включая изомеры), диметилфенильная группа (включая изомеры), диэтилфенильная группа (включая изомеры), дипропилфенильная группа (включая изомеры), дибутилфенильная группа (включая изомеры), дипентилфенильная группа (включая изомеры), дигексилфенильная группа (включая изомеры), дигептилфенильная группа (включая изомеры), терфенильная группа (включая изомеры), триметилфенильная группа (включая изомеры), триэтилфенильная группа (включая изомеры), трипропилфенильная группа (включая изомеры), трибутилфенильная группа (включая изомеры) или подобные группы; арилоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 6-20, такие как феноксигруппа, метилфеноксигруппа (включая изомеры), этилфеноксигруппа (включая изомеры),

пропилфеноксигруппа (включая изомеры), бутилфеноксигруппа (включая изомеры), пентилфеноксигруппа (включая изомеры), гексилфеноксигруппа (включая изомеры), гептилфеноксигруппа (включая изомеры), октилфеноксигруппа (включая изомеры), 5  
 5 нонилфеноксигруппа (включая изомеры), децилфеноксигруппа (включая изомеры), фенилфеноксигруппа (включая изомеры), диметилфеноксигруппа (включая изомеры), диэтилфеноксигруппа (включая изомеры), дипропилфеноксигруппа (включая изомеры), дибутилфеноксигруппа (включая изомеры), дипентилфеноксигруппа (включая изомеры), дигексилфеноксигруппа (включая изомеры), 10  
 10 дигептилфеноксигруппа (включая изомеры), дифенилфеноксигруппа (включая изомеры), триметилфеноксигруппа (включая изомеры), триэтилфеноксигруппа (включая изомеры), трипропилфеноксигруппа (включая изомеры), трибутилфеноксигруппа (включая изомеры) или подобные группы; аралкильные 15  
 15 группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 7-20, такие как фенилметильная группа, фенилэтильная группа (включая изомеры), фенилпропильная группа (включая изомеры), фенилбутильная группа (включая изомеры), фенилпентильная группа (включая изомеры), фенилгексильная группа (включая изомеры), фенилгептильная группа (включая изомеры), фенилоктильная 20  
 20 группа (включая изомеры), фенилнонильная группа (включая изомеры) или подобные группы; и аралкилоксигруппы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, составляет 7-20, такие как фенилметоксигруппа, фенилэтоксигруппа (включая изомеры), фенилпропилоксигруппа (включая изомеры), фенилбутилоксигруппа (включая изомеры), фенилпентилоксигруппа (включая изомеры), 25  
 25 фенилгексилоксигруппа (включая изомеры), фенилгептилоксигруппа (включая изомеры), фенилоктилоксигруппа (включая изомеры), фенилноилоксигруппа (включая изомеры) или подобные группы.

В случае, когда ароматическое гидроксисоединение, используемое в способе 30  
 30 получения изоцианатов согласно воплощению настоящего изобретения, представляет собой ароматическое гидроксисоединение, содержащее заместители в двух орто-положениях относительно гидроксильной группы, предпочтительно используют ароматические гидроксисоединения, представленные приведенной выше 35  
 35 формулой (11), в которых общее число атомов углерода, составляющих  $R^1$  и  $R^2$ , равно 2-20. Не существует особых ограничений в отношении сочетаний  $R^1$  и  $R^2$ , при условии, что общее число атомов углерода, составляющих  $R^1$  и  $R^2$ , равно 2-20.

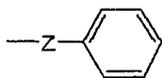
Примеры таких ароматических гидроксисоединений включают соединения, представленные формулой (12)



(где  $R^1$  и  $R^2$  имеют значения, указанные выше, и 45  
 45  $R^7$ ,  $R^8$  и  $R^9$ , соответственно и независимо, представляют собой, каждый, атом водорода или алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, алифатическую алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арильную группу с 6-20 атомами углерода, арилоксигруппу с 6-20 атомами углерода, аралкильную группу с 7-20 атомами углерода или аралкилоксигруппу с 7-20 атомами углерода, причем алифатическая алкильная, алифатическая алкокси, арильная, арилокси, аралкильная и аралкилокси 50

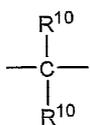
группы содержат атом, выбранный из атомов углерода, кислорода и азота).

В частности, предпочтительно использовать ароматические гидроксисоединения, в которых  $R^1$  и  $R^8$  в приведенной выше формуле (12) соответственно и независимо представляют собой, каждый, группу, представленную приведенной далее формулой (13),  $R^2$ ,  $R^7$  и  $R^9$  представляют собой атомы водорода, или ароматические гидроксисоединения, в которых  $R^1$  в приведенной выше формуле (12) представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу с 1-8 атомами углерода, и  $R^2$  и  $R^8$  соответственно и независимо представляют собой атом водорода или линейные или разветвленные алкильные группы с 1-8 атомами углерода:

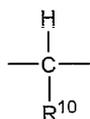


(13)

(где  $Z$  представляет собой просто связь или разветвленную структуру, выбранную из структур, представленных следующими формулами (14) или (15)



(14)



(15)

где  $R^{10}$  представляют собой линейную или разветвленную алкильную группу с 1-3 атомами углерода).

Примеры таких ароматических гидроксисоединений включают 2-этилфенол, 2-пропилфенол (включая изомеры), 2-бутилфенол (включая изомеры), 2-пентилфенол (включая изомеры), 2-гексилфенол (включая изомеры), 2-гептилфенол (включая изомеры), 2-фенилфенол (включая изомеры), 2,6-диметилфенол, 2,4-диметилфенол, 2,6-диэтилфенол, 2,4-дипропилфенол (включая изомеры), 2,6-дипропилфенол (включая изомеры), 2,4-дибутилфенол (включая изомеры), 2,4-дипентилфенол (включая изомеры), 2,4-дигексилфенол (включая изомеры), 2,4-дигептилфенол (включая изомеры), 2-метил-6-этилфенол, 2-метил-6-пропилфенол (включая изомеры), 2-метил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-метил-6-пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-6-пропилфенол (включая изомеры), 2-этил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-6-пентилфенол (включая изомеры), 2-пропил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-метилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-пропилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-гексилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-гептилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-октилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-фенилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-кумилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-метилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-этилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-бутилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-пентилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-гексилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-гептилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-октилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-фенилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-кумилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-метилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-этилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-пропилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-пентилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-гексилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-гептилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-октилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-фенилфенол (включая изомеры), 2-бутил-4-кумилфенол (включая изомеры), 2-



5 бутил-6-гексилфенол (включая изомеры), 2-метил-4-пентил-6-гексилфенол (включая  
 изомеры), 2-метил-4-этил-6-гексилфенол (включая изомеры), 2-метил-4-фенил-6-  
 гексилфенол (включая изомеры), 2-метил-4-кумил-6-гексилфенол (включая изомеры),  
 2-этил-4-метил-6-пропилфенол (включая изомеры), 2,4-диэтил-6-пропилфенол  
 10 (включая изомеры), 2-этил-4,6-пропилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-бутил-6-  
 пропилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-пентил-6-пропилфенол (включая  
 изомеры), 2-этил-4-гексил-6-пропилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-гептил-6-  
 пропилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-октил-6-пропилфенол (включая изомеры),  
 15 2-этил-4-фенил-6-пропилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-кумил-6-пропилфенол  
 (включая изомеры), 2-этил-4-метил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2,4-диэтил-6-  
 бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4,6-бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-  
 пропил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-пентил-6-бутилфенол (включая  
 20 изомеры), 2-этил-4-гексил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-гептил-6-  
 бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-октил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-  
 этил-4-фенил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-кумил-6-бутилфенол  
 (включая изомеры), 2-этил-4-метил-6-пентилфенол (включая изомеры), 2,4-диэтил-6-  
 пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-4,6-пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-  
 25 бутил-6-пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-пропил-6-пентилфенол (включая  
 изомеры), 2-этил-4-гексил-6-пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-гептил-6-  
 пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-октил-6-пентилфенол (включая изомеры), 2-  
 этил-4-фенил-6-пентилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-кумил-6-пентилфенол  
 (включая изомеры), 2-этил-4-метил-6-гексилфенол (включая изомеры), 2,4-диэтил-6-  
 30 гексилфенол (включая изомеры), 2-этил-4,6-гексилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-  
 пропил-6-гексилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-пентил-6-гексилфенол (включая  
 изомеры), 2-этил-4-бутил-6-гексилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-гептил-6-  
 гексилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-октил-6-гексилфенол (включая изомеры), 2-  
 35 этил-4-фенил-6-гексилфенол (включая изомеры), 2-этил-4-кумил-6-гексилфенол  
 (включая изомеры), 2-пропил-4-метил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2,4-  
 дипропил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4,6-дибутилфенол (включая  
 изомеры), 2-пропил-4-этил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-пентил-6-  
 бутилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-гексил-6-бутилфенол (включая изомеры),  
 40 2-пропил-4-гептил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-октил-6-бутилфенол  
 (включая изомеры), 2-пропил-4-фенил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2-пропил-4-  
 кумил-6-бутилфенол (включая изомеры), 2,4-дикумилфенол и подобные соединения.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что эфиры  
 40 карбаминовой кислоты менее подвержены появлению вышеуказанных побочных  
 реакций в присутствии гидроксисоединений, описанных выше. Хотя механизм, по  
 которому гидроксисоединения подавляют такие побочные реакции, неясен, авторы  
 настоящего изобретения предполагают, что, например, при взаимодействии, при  
 котором образуются карбамидные связи, как представлено приведенным выше  
 45 уравнением (2), в результате образования водородной связи уретановой связи (-  
 NHCOO-) эфиров карбаминовой кислоты и гидроксисоединений, так как уретановые  
 связи образуются в состоянии, при котором для них затруднительно сближение друг с  
 другом, возникают трудности для протекания побочных реакций, приводящих к  
 50 образованию карбамидных связей. В частности, в случае ароматических  
 гидроксисоединений, содержащих заместитель в орто-положении относительно  
 гидроксильной группы, кроме эффектов, описанных выше, как полагают авторы  
 настоящего изобретения, из-за влияния заместителя, присоединенного в орто-

положении относительно гидроксильной группы, защищающего стерически уретановые связи, проявляется эффект, за счет которого реакции с уретановыми связями других эфиров карбаминовой кислоты в значительной степени подавляются.

Кроме того, в результате проведения широких исследований авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что ароматические гидроксисоединения, содержащие заместитель, описанные выше, имеют выгодную растворяющую способность по отношению к эфирам карбаминовой кислоты, производным угольной кислоты, которые будут описаны далее, и веществам с высокими температурами кипения, образующимися при побочных реакциях. А именно при разложении эфиров карбаминовой кислоты, описанных далее, нет необходимости добавлять еще один растворитель для получения однородной жидкой фазы, даже в случае, когда во время разложения эфиров карбаминовой кислоты образуются вещества с высокими температурами кипения, так как ароматические гидроксисоединения, используемые в воплощении настоящего изобретения, растворяют такое вещество с высокой температурой кипения, и проявляется действие, не позволяющее таким веществам прилипнуть к реактору или забивать его.

Гидроксисоединение предпочтительно представляет собой ароматическое гидроксисоединение с нормальной температурой кипения, более высокой, чем нормальная температура кипения гидроксисоединения, соответствующего алифатической алкоксигруппе, арилоксигруппе или аралкилоксигруппе, которые составляют эфирную группу эфира карбаминовой кислоты, описанного ниже. Термин «нормальная температура кипения», используемый в настоящем изобретении, относится к температуре кипения при 1 атмосфере.

Эфир карбаминовой кислоты

Не существует особых ограничений в отношении эфира карбаминовой кислоты, используемого в способе получения изоцианатов согласно воплощению настоящего изобретения, и особенно предпочтительны алифатические эфиры карбаминовой кислоты. Примеры алифатических эфиров карбаминовой кислоты включают соединения, представленные следующей формулой (16)



(где  $\text{R}^3$  представляет собой группу, выбранную из группы, состоящей из алифатической группы с 1-20 атомами углерода и ароматической группы с 6-20 атомами углерода, причем алифатическая и ароматическая группы содержат атом, выбранный из атомов углерода и кислорода, и группы имеют валентность, равную  $n$ ,  $\text{R}^4$  представляет собой алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, содержащую атом, выбранный из атомов углерода и кислорода, и  $n$  равен целому числу от 1 до 10).

В приведенной выше формуле (16)  $n$  предпочтительно выбирают из целых чисел 2 и больших, и предпочтителен эфир карбаминовой кислоты, в котором  $n$  равен 2.

Примеры  $\text{R}^3$  в формуле (16) включают линейные углеводородные группы, такие как образованные от метилена, диметилена, триметилена, тетраметилена, пентаметилена, гексаметилена, октаметилена или подобных; группы, образованные от незамещенных ациклических углеводородов, таких как циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан, бис(циклогексил)алкан или подобных; группы, образованные от

алкилзамещенных циклогексанов, таких как метилциклопентан, этилциклопентан, метилциклогексан (включая изомеры), этилциклогексан (включая изомеры), пропилциклогексан (включая изомеры), бутилциклогексан (включая изомеры), пентилциклогексан (включая изомеры), гексилциклогексан (включая изомеры) или  
5 подобных; группы, образованные от диалкилзамещенных циклогексанов, таких как диметилциклогексан (включая изомеры), диэтилциклогексан (включая изомеры), дибутилциклогексан (включая изомеры), или подобных; группы, образованные от триалкилзамещенных циклогексанов, таких как 1,5,5-триметилциклогексан, 1,5,5-  
10 триэтилциклогексан, 1,5,5-трипропилциклогексан (включая изомеры), 1,5,5-трибутилциклогексан (включая изомеры), или подобных; группы, образованные от моноалкилзамещенных бензолов, таких как толуол, этилбензол, пропилбензол; группы, образованные от диалкилзамещенных бензолов, таких как ксилол,  
15 диэтилбензол, дипропилбензол, или подобных; и группы, образованные от ароматических углеводородов, таких как дифенилалкан, бензол, или подобных. В частности, предпочтительно используют группы, образованные от гексаметиленна, фенилена, дифенилметана, толуола, циклогексана, ксилола, метилциклогексана, изофорона и циклогексилметана.

20 Примеры  $R^4$  в формуле (16) включают алкильные группы, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), нонильная группа (включая изомеры), децильная группа (включая  
25 изомеры), ундецильная группа (включая изомеры), додецильная группа (включая изомеры), тридецильная группа (включая изомеры), тетрадецильная группа (включая изомеры), пентадецильная группа (включая изомеры), гексадецильная группа (включая изомеры), гептадецильная группа (включая изомеры), октадецильная  
30 группа (включая изомеры), нонадецильная группа (включая изомеры), эйкозильная группа (включая изомеры), или подобные группы; циклоалкильные группы, такие как циклопентильная группа, циклогексильная группа, циклогептильная группа, циклооктильная группа, циклононильная группа, циклодецильная группа, или  
35 подобные группы; и алкоксиалкильные группы, такие как метоксиметильная группа, метоксиэтильная группа (включая изомеры), метоксипропильная группа (включая изомеры), метоксибутильная группа (включая изомеры), метоксипентильная группа (включая изомеры), метоксигексильная группа (включая изомеры), метоксигептильная группа (включая изомеры), метоксиоктильная группа (включая изомеры),  
40 метоксинонильная группа (включая изомеры), метоксидецильная группа (включая изомеры), метоксиундецильная группа (включая изомеры), метоксидодецильная группа (включая изомеры), метокситридецильная группа (включая изомеры), метокситетрадецильная группа (включая изомеры), метоксипентадецильная группа (включая изомеры), метоксигексадецильная группа (включая изомеры),  
45 метоксигептадецильная группа (включая изомеры), метоксиоктадецильная группа (включая изомеры), метоксинонадецильная группа (включая изомеры), этоксиметильная группа, этоксиэтильная группа (включая изомеры), этоксипропильная группа (включая изомеры), этоксибутильная группа (включая  
50 изомеры), этоксипентильная группа (включая изомеры), этоксигексильная группа (включая изомеры), этоксигептильная группа (включая изомеры), этоксиоктильная группа (включая изомеры), этоксинонильная группа (включая изомеры), этоксидецильная группа (включая изомеры), этоксиундецильная группа (включая



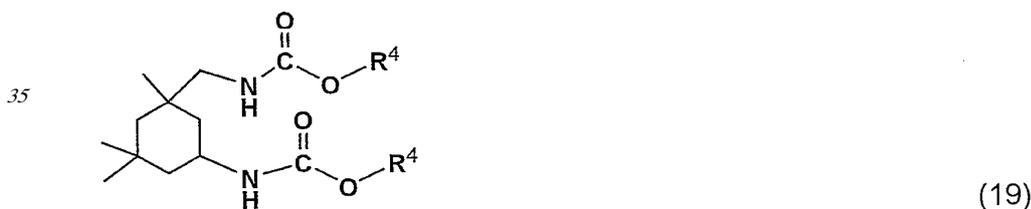
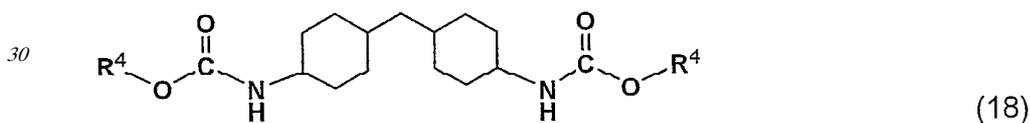
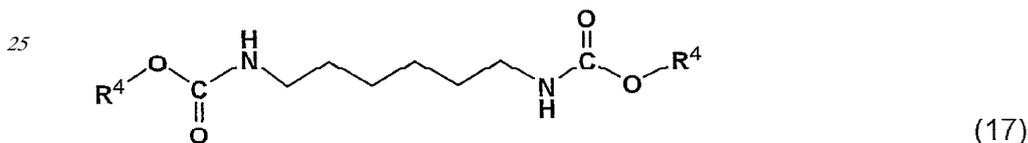


пентадецилоксипропильная группа (включая изомеры), пентадецилоксибутильная группа (включая изомеры), пентадецилоксипентильная группа (включая изомеры), гексадецилоксиметильная группа (включая изомеры), гексадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гексадецилоксипропильная группа (включая изомеры), гексадецилоксибутильная группа (включая изомеры), гептадецилоксиметильная группа, гептадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гептадецилоксипропильная группа (включая изомеры), октадецилоксиметильная группа (включая изомеры), октадецилоксиэтильная группа (включая изомеры) или подобные группы. Среди указанных групп более предпочтительными являются алкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, представляет собой число, выбранное из целых чисел от 1 до 20, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), или подобные группы, и циклоалкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, представляет собой число, выбранное из целых чисел от 5 до 20, такие как циклопентильная группа, циклогексильная группа, циклогептильная группа, циклооктильная группа, дициклопентильная группа (включая изомеры), дициклогексильная группа (включая изомеры), или подобные группы, причем даже более предпочтительными являются алкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих алкильную группу, представляет собой число, выбранное из целых чисел от 4 до 6.

Примеры таких алкилполикарбаматов включают алкилкарбаматы, такие как диметиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты, диэтиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты, дибутиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры), дипентиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры), дигексильный эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры), диоктиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры), диметил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат, диэтил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат, дипропил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры), дибутил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры), дипентил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры), дигексил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры), дигептил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры), диоктил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры), метиловый эфир 3-(метоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты, этиловый эфир 3-(этоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты, пропиловый эфир 3-(пропилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), бутиловый эфир 3-(бутилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), пентиловый эфир 3-(пентилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), гексильный эфир 3-(гексилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), гептиловый эфир 3-(гептилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), октиловый эфир 3-(октилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), диметиловый эфир

толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), диэтиловый эфир толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), дипропиловый эфир толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), дибутиловый эфир толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), дипентиловый эфир толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), дигексиловый эфир толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), дигептиловый эфир толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), диоктиловый эфир толуолдикарбаминовой кислоты (включая изомеры), диметилловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, диэтиловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, дипропиловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, дибутиловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, дипентиловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, дигексиловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, дигептиловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, диоктиловый эфир N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты, или подобные соединения.

Среди указанных соединений предпочтительно используют алкилкарбаматы, в которых R<sup>3</sup> в приведенной выше формуле (16) представляет собой группу, выбранную из группы, состоящей из алкильных групп с 1-20 атомами углерода и циклоалкильных групп с 5-20 атомами углерода, особенно предпочтительно используют алкилкарбаматы, представленные одной из следующих формул (17)-(19):



40 (где R<sup>4</sup> имеет значения, указанные выше).

Примеры алкилполикарбаматов, представленных формулой (17), включают диметилловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты, диэтиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты, дибутиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры), дипентиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры), дигексиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры), диоктиловый эфир N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты (включая изомеры). Кроме того, примеры алкилполикарбаматов, представленных формулой (18), включают диметил-4,4'-метиленидициклогексилкарбамат, диэтил-4,4'-метиленидициклогексилкарбамат, дипропил-4,4'-метиленидициклогексилкарбамат (включая изомеры), дибутил-4,4'-метиленидициклогексилкарбамат (включая изомеры), дипентил-4,4'-метиленидициклогексилкарбамат (включая изомеры), дигексил-4,4'-

метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры), дигептил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры) и диоктил-4,4'-метилендициклогексилкарбамат (включая изомеры). Кроме того, примеры алкилполикарбаматов, представленных формулой (19), включают такие алкилполикарбаматы, как метиловый эфир 3-(метоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты, этиловый эфир 3-(этоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты, пропиловый эфир 3-пропилоксикарбониламинометил-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), бутиловый эфир 3-(бутилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), пентиловый эфир 3-(пентилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), гексиловый эфир 3-(гексилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), гептиловый эфир 3-(гептилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), октиловый эфир 3-(октилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты (включая изомеры), или подобные соединения.

Для получения указанных эфиров карбаминовых кислот можно использовать известный способ. Например, эфир карбаминовой кислоты можно получить взаимодействием аминов с монооксидом углерода, кислородом и алифатическими спиртами или ароматическими гидроксисоединениями, или взаимодействием эфиров угольной кислоты с аминами, или взаимодействием аминов с мочевиной и алифатическими спиртами или ароматическими гидроксисоединениями.

Например, ниже показаны примеры способов получения эфиров карбаминовых кислот взаимодействием между эфирами угольной кислоты и аминами.

В качестве эфира угольной кислоты можно использовать эфиры угольной кислоты, представленные следующей формулой (20):



(где R<sup>11</sup> представляет собой линейную или разветвленную алифатическую группу с 1-20 атомами углерода).

Примеры R<sup>11</sup> включают алкильные группы, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), нонильная группа (включая изомеры), децильная группа (включая изомеры), ундецильная группа (включая изомеры), додецильная группа (включая изомеры), тридецильная группа (включая изомеры), тетрадецильная группа (включая изомеры), пентадецильная группа (включая изомеры), гексадецильная группа (включая изомеры), гептадецильная группа (включая изомеры), октадецильная группа (включая изомеры), нонадецильная группа (включая изомеры), эйкозильная группа (включая изомеры), или подобные группы; циклоалкильные группы, такие как циклопентильная группа, циклогексильная группа, циклогептильная группа, циклооктильная группа, циклононильная группа, циклодецильная группа, или подобные группы; и алкоксиалкильные группы, такие как метоксиметильная группа, метоксиэтильная группа (включая изомеры), метоксипропильная группа (включая изомеры), метоксибутильная группа (включая изомеры), метоксипентильная группа (включая





ундецилоксинонильная группа (включая изомеры), додецилоксиметильная группа, додецилоксиэтильная группа (включая изомеры), додецилоксипропильная группа (включая изомеры), додецилоксибутильная группа (включая изомеры), додецилоксипентильная группа (включая изомеры), додецилоксигексильная группа (включая изомеры), додецилоксигептильная группа (включая изомеры), додецилоксioктильная группа (включая изомеры), тридецилоксиметильная группа (включая изомеры), тридецилоксиэтильная группа (включая изомеры), тридецилоксипропильная группа (включая изомеры), тридецилоксибутильная группа (включая изомеры), тридецилоксипентильная группа (включая изомеры), тридецилоксигексильная группа (включая изомеры), тридецилоксигептильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксиметильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксипропильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксибутильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксипентильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксигексильная группа (включая изомеры), пентадецилоксиметильная группа (включая изомеры), пентадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), пентадецилоксипропильная группа (включая изомеры), пентадецилоксибутильная группа (включая изомеры), пентадецилоксипентильная группа (включая изомеры), гексадецилоксиметильная группа, гексадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гексадецилоксипропильная группа (включая изомеры), гексадецилоксибутильная группа (включая изомеры), гептадецилоксиметильная группа (включая изомеры), гептадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гептадецилоксипропильная группа (включая изомеры), октадецилоксиметильная группа (включая изомеры), октадецилоксиэтильная группа (включая изомеры) или подобные группы. Среди указанных групп предпочтительно используют алкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, представляет собой число, выбранное из целых чисел от 1 до 20, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), или подобные группы. Примеры таких эфиров угольной кислоты включают диметилкарбонат, диэтилкарбонат, дипропилкарбонат (включая изомеры), дибутилкарбонат (включая изомеры), дипентилкарбонат (включая изомеры), дигексилкарбонат (включая изомеры), дигептилкарбонат (включая изомеры), диоктилкарбонат (включая изомеры) или подобные соединения. Из указанных соединений используют предпочтительно диалкилкарбонаты, в которых число атомов углерода, составляющих алкильную группу, представляет собой число, выбранное из целых чисел от 4 до 6.

В качестве аминосоединений предпочтительно используют амины, представленные следующей формулой (21)



(где  $\text{R}^3$  представляет собой группу, выбранную из группы, состоящей из алифатической группы с 1-20 атомами углерода и ароматической группы с 6-20 атомами углерода, причем вышеуказанная группа содержит атом, выбранный из атомов углерода и кислорода, и имеет валентность, равную  $n$ , и  $n$  равен целому числу от 1 до 10).

Используют полиамин, в котором в приведенной выше формуле (21)  $n$  равен предпочтительно 1-3, и предпочтительнее  $n$  равен 2.

Примеры таких полиаминов включают алифатические диамины, такие как гексаметилендиамин, 4,4'-метиленбис(циклогексиламин) (включая изомеры), циклогександиамин (включая изомеры), 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин (включая изомеры), или подобные диамины; и ароматические диамины, такие как фенилендиамин (включая изомеры), толуолдиамин (включая изомеры), 4,4'-метилендианилин или подобные диамины. Из указанных диаминов предпочтительно используют алифатические диамины, такие как гексаметилендиамин, 4,4'-метиленбис(циклогексиламин) (включая изомеры), циклогександиамин (включая изомеры), 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин (включая изомеры), или подобные диамины, причем предпочтительнее используют гексаметилендиамин, 4,4'-метиленбис(циклогексиламин) и 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин.

Условия взаимодействия изменяются согласно реагирующим соединениям, и хотя эфир угольной кислоты, предпочтительно, находится в избытке относительно аминогрупп амина для ускорения скорости реакции и быстрого завершения реакции при стехиометрическом отношении эфира угольной кислоты к аминогруппам амина в интервале 1,1-1000 крат, предпочтительно интервал составляет от 2 до 100 крат, и предпочтительнее от 2,5 до 30 крат, с учетом размера реактора. Температура реакции, как правило, находится в интервале от нормальной температуры (20°C) до 300°C, и хотя более высокие температуры предпочтительнее для того, чтобы увеличить скорость реакции, так как при высоких температурах могут, наоборот, происходить нежелательные реакции, температура реакции предпочтительно находится в интервале от 50 до 150°C. Известное устройство для охлаждения или нагреватель могут быть установлены в реакторе для поддержания постоянной температуры. Кроме того, хотя и с изменением согласно типам используемых соединений и температуры реакции, реактивное давление может быть пониженным давлением, нормальным давлением или повышенным давлением, и взаимодействие, как правило, осуществляют при давлении в интервале от 20 до  $1 \times 10^6$  Па. Не существует особых ограничений по времени реакции (времени пребывания в случае непрерывного способа), и время взаимодействия, как правило, составляет от 0,001 до 50 часов, предпочтительно от 0,01 до 10 часов, и предпочтительнее от 0,1 до 5 часов. Кроме того, реакция также может быть завершена по подтверждению того, что образовалось нужное количество алкилкарбамата, например, жидкостной хроматографией после отбора пробы реакционной жидкости. В воплощении настоящего изобретения при необходимости можно использовать катализатор, и примеры катализаторов, которые можно использовать, включают металлоорганические соединения и неорганические соединения металлов олова, меди, свинца, титана или подобного металла, и основные катализаторы, такие как алкилаты щелочных металлов или щелочно-земельных металлов в форме метилатов, этилатов, бутиратов (включая изомеры) или подобных алкилатов лития, натрия, калия, кальция или бария. Хотя использование растворителя для реакции не является необходимым требованием в воплощении настоящего изобретения, предпочтительно в качестве растворителя для реакции используют подходящий растворитель с целью облегчения реакционной процедуры, примеры которого включают алканы, такие как гексан (включая изомеры), гептан (включая изомеры), октан (включая изомеры), нонан (включая изомеры), декан (включая изомеры), или подобные алканы; ароматические углеводороды и алкилзамещенные ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол (включая изомеры), этилбензол, диизопропилбензол (включая изомеры), дибутилбензол (включая

изомеры), нафталин, или подобные соединения; спирты, такие как метанол, этанол, пропанол (включая изомеры), бутанол (включая изомеры), пентанол (включая изомеры), гексанол (включая изомеры), гептанол (включая изомеры), октанол (включая изомеры), нонанол (включая изомеры), или подобные спирты;

5 ароматические соединения, замещенные галогеном или нитрогруппой, такие как хлорбензол, дихлорбензол (включая изомеры), бромбензол, дибромбензол (включая изомеры), хлорнафталин, бромнафталин, нитробензол, нитронафталин, или подобные соединения; полициклические углеводороды, такие как дифенил, замещенный дифенил,

10 дифенилметан, терфенил, антрацен, дибензилтолуол (включая изомеры), или подобные соединения; ароматические гидроксисоединения, такие как фенол, метилфенол (включая изомеры), этилфенол (включая изомеры), бутилфенол (включая изомеры), пентилфенол (включая изомеры), диметилфенол (включая изомеры), диэтилфенол (включая изомеры), дибутилфенол (включая изомеры), дипентилфенол (включая

15 изомеры), или подобные соединения; алифатические углеводороды, такие как циклогексан, циклопентан, циклооктан, этилциклогексан, или подобные соединения; алициклические спирты, такие как циклогексанол, циклопентанол, циклооктанол, или подобные соединения; кетоны, такие как метилэтилкетон, ацетофенон, или подобные

20 кетоны; сложные эфиры, такие как дибутилфталат, дигексилфталат, диоксилфталат, бензилбутилфталат, или подобные эфиры; простые эфиры и тиоэфиры, такие как дифениловый эфир, дифенилсульфид, или подобные соединения; и сульфоксиды, такие как диметилсульфоксид, дифенилсульфоксид, или подобные сульфоксиды. Указанные растворители можно использовать по отдельности или использовать в виде смеси двух

25 или большего числа типов растворителей. Кроме того, также предпочтительно при взаимодействии использовать в качестве растворителя эфир карбоновой кислоты, используемый в избытке относительно аминогрупп амина.

Не существует особых ограничений в отношении установки, используемой при

30 осуществлении взаимодействия, и можно использовать известные реакторы. Обычно известные реакторы можно соответственно комбинировать, и их примеры включают бак с мешалкой, бак для смешивания под давлением, бак для смешивания в вакууме, реактор колонного типа, дистилляционную колонну, колонну с насадкой, выпарной аппарат с тонкой пленкой или подобное оборудование. Не существует особых

35 ограничений в отношении материала реактора, и может быть использован известный материал. Примеры материалов, которые можно использовать, включают стекло, нержавеющую сталь, углеродистую сталь, сплав хастелой, материалы, включающие основу, футерованную стеклом, и материалы с тефлоновым (зарегистрированный

40 торговый знак) покрытием.

Пример способа получения эфира карбаминовой кислоты показан ниже для случая получения эфира карбаминовой кислоты взаимодействием мочевины, гидроксисоединения и амина.

45 В качестве гидроксисоединения можно использовать спирт, представленный следующей формулой (22)



50 (где  $\text{R}^{12}$  представляет собой алкильную группу с 1-20 атомами углерода или циклоалкильную группу с 1-20 атомами углерода).

Примеры  $\text{R}^{12}$  в приведенной выше формуле (22) включают алкильные группы, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры),





5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45

нонилоксинонильная группа (включая изомеры), нонилоксидецильная группа (включая изомеры), нонилоксиундецильная группа (включая изомеры), децилоксиметильная группа (включая изомеры), децилоксиэтильная группа (включая изомеры), децилоксипропильная группа (включая изомеры), децилоксибутильная группа (включая изомеры), децилоксипентильная группа (включая изомеры), децилоксигексильная группа (включая изомеры), децилоксигептильная группа (включая изомеры), децилоксиоктильная группа (включая изомеры), децилоксинонильная группа (включая изомеры), децилоксидецильная группа (включая изомеры), ундецилоксиметильная группа (включая изомеры), ундецилоксиэтильная группа (включая изомеры), ундецилоксипропильная группа (включая изомеры), ундецилоксибутильная группа (включая изомеры), ундецилоксипентильная группа (включая изомеры), ундецилоксигексильная группа (включая изомеры), ундецилоксигептильная группа (включая изомеры), ундецилоксиоктильная группа (включая изомеры), ундецилоксинонильная группа (включая изомеры), додецилоксиметильная группа (включая изомеры), додецилоксиэтильная группа (включая изомеры), додецилоксипропильная группа (включая изомеры), додецилоксибутильная группа (включая изомеры), додецилоксипентильная группа (включая изомеры), додецилоксигексильная группа (включая изомеры), додецилоксигептильная группа (включая изомеры), додецилоксиоктильная группа (включая изомеры), тридецилоксиметильная группа (включая изомеры), тридецилоксиэтильная группа (включая изомеры), тридецилоксипропильная группа (включая изомеры), тридецилоксибутильная группа (включая изомеры), тридецилоксипентильная группа (включая изомеры), тридецилоксигексильная группа (включая изомеры), тридецилоксигептильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксиметильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксипропильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксибутильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксипентильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксигексильная группа (включая изомеры), пентадецилоксиметильная группа, пентадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), пентадецилоксипропильная группа (включая изомеры), пентадецилоксибутильная группа (включая изомеры), пентадецилоксипентильная группа (включая изомеры), гексадецилоксиметильная группа (включая изомеры), гексадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гексадецилоксипропильная группа (включая изомеры), гексадецилоксибутильная группа (включая изомеры), гептадецилоксиметильная группа (включая изомеры), гептадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гептадецилоксипропильная группа (включая изомеры), октадецилоксиметильная группа, октадецилоксиэтильная группа (включая изомеры) или подобные группы. Среди указанных групп предпочтительными являются алкильные группы, в которых число атомов углерода, составляющих группу, представляет собой число, выбранное из целых чисел от 1 до 20, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), или подобные группы.

50

Описанный ранее амин можно использовать для аминосоединений.

Условия взаимодействия, хотя и изменяются соответственно взаимодействующим соединениям, являются такими, что гидроксисоединения используют в интервале от 1 до 500 крат относительно аминогрупп при выражении в стехиометрическом

соотношении. Хотя предпочтительно использовать избыток гидроксисоединений, так как если количество гидроксисоединений менее однократного количества относительно аминогрупп амина, легко образуются комплексные замещенные соединения мочевины, с учетом размера реактора количество гидроксисоединений предпочтительно находится в интервале от 1 до 100 крат, и предпочтительнее в интервале от 5 до 50 крат. Количество мочевины находится в интервале от 0,5 до 3 крат относительно аминогрупп полиаминов при выражении в стехиометрическом соотношении. Хотя предпочтительно использовать избыточное количество мочевины, так как если используемое количество менее 0,5 крат, могут легко образоваться комплексные замещенные соединения мочевины или может остаться непрореагировавшая мочевина, даже если используют избыточное количество мочевины, количество используемой мочевины предпочтительно находится в интервале от 0,8 до 2 крат. Температура взаимодействия составляет предпочтительно от 150 до 280°C. Если температура ниже 150°C, реакция замедляется или вовсе не происходит из-за сильной связи между гидроксисоединением и амином, мочевиной или побочным продуктом аммиаком, или возрастает количество комплексных замещенных соединений мочевины, причем все это нежелательно. С другой стороны, при температуре выше 280°C мочевина разлагается, гидроксисоединение претерпевает дегидрогенизацию или продукт реакции в форме эфира карбаминовой кислоты легко разлагается или денатурируется, причем все это нежелательно. С учетом указанного более предпочтительна температура взаимодействия в интервале от 180 до 260°C, и даже предпочтительнее в интервале от 200 до 250°C.

Так как реакция является равновесной реакцией, которая сдвигается в сторону реагирующих веществ, предпочтительно осуществлять реакцию с удалением побочного продукта аммиака из системы, и способы осуществления реакции, таким образом, включают реактивную дистилляцию, использование инертного газа, мембранное разделение и адсорбционное разделение. Например, реактивная дистилляция относится к отделению дистилляцией аммиака, последовательно образующегося при реакции, в форме газа. Для повышения эффективности дистилляции аммиака это можно осуществить в то время, когда растворитель или гидроксисоединение кипит. Кроме того, примеры способа с использованием инертного газа включают выделение аммиака, последовательно образующегося при реакции, из реакционной системы в газообразном состоянии объединением с инертным газом. Примеры таких инертных газов включают азот, гелий, аргон, диоксид углерода, метан, этан и пропан, и их можно использовать по одному или в смеси, и способ, в котором в реакционную систему вводят инертный газ, является предпочтительным. Примеры адсорбентов, используемых в способе с адсорбционным разделением, включают адсорбенты, которые можно использовать в условиях температуры, при которой осуществляют взаимодействие, такие как диоксид кремния, оксид алюминия, различные типы цеолита или диатомовая земля. Способы удаления аммиака из системы можно осуществлять по одному типу, или можно объединить несколько типов способа.

При взаимодействии можно использовать катализатор с целью, например, повышения скорости реакции. Примеры таких катализаторов, которые используют предпочтительно, включают основные катализаторы, такие как метилаты, этилаты и бутираты (включая изомеры) или подобные алканаты лития, натрия, калия, кальция или бария; редкоземельные элементы, ртуть и висмут в чистом виде или оксиды, сульфиды или соли указанных элементов; бор или соединения бора; металлы из

5 группы меди, группы цинка, группы алюминия, группы углерода или группы титана в Периодической таблице и сульфиды указанных металлов; и карбиды и нитриды элементов группы углерода, за исключением углерода, группы титана, группы ванадия и группы хрома Периодической таблицы. В случае использования катализатора, хотя не существует особых ограничений по его используемому количеству, катализатор можно использовать в интервале от 0,0001 до 100 крат относительно количества аминогрупп амина в смысле стехиометрического соотношения.

10 Давление при реакции, хотя и изменяется в соответствии с составом реакционной системы, температурой реакции, способом удаления аммиака, реактором и т.п., находится предпочтительно в интервале от 0,01 до 10 МПа, и с учетом простоты промышленного осуществления в интервале от 0,1 до 5 МПа. Время реакции, хотя и изменяется в соответствии с составом реакционной системы, температурой реакции, способом удаления аммиака, реактором, давлением при проведении реакции и т.п., как правило, составляет от 0,01 до 100 часов.

15 В данном взаимодействии, хотя растворитель не всегда необходимо использовать, подходящий растворитель можно использовать в целях облегчения реакционной процедуры, и примеры растворителей, предпочтительно используемых в качестве растворителей при реакции, включают алканы, такие как пентан (включая изомеры), гексан (включая изомеры), гептан (включая изомеры), октан (включая изомеры), нонан (включая изомеры), декан (включая изомеры); ароматические углеводороды и алкилзамещенные ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол (включая изомеры), этилбензол, диизопропилбензол (включая изомеры), дибутилбензол (включая изомеры), нафталин или подобные; нитрилы, такие как ацетонитрил, бензонитрил или подобные; спирты, такие как метанол, этанол, пропанол (включая изомеры), бутанол (включая изомеры), пентанол (включая изомеры), гексанол (включая изомеры), гептанол (включая изомеры), октанол (включая изомеры), нонанол (включая изомеры) или подобные спирты; ароматические соединения с галогено- или нитрогруппой, такие как хлорбензол, дихлорбензол (включая изомеры), бромбензол, дибромбензол (включая изомеры), хлорнафталин, бромнафталин, нитробензол, нитронафталин или подобные соединения; полициклические углеводороды, такие как дифенил, замещенный дифенил, дифенилметан, терфенил, антрацен, дибензилтолуол (включая изомеры) или подобные; ароматические гидроксисоединения, такие как фенол, метилфенол (включая изомеры), этилфенол (включая изомеры), бутилфенол (включая изомеры), пентилфенол (включая изомеры), диметилфенол (включая изомеры), диэтилфенол (включая изомеры), дибутилфенол (включая изомеры), дипентилфенол (включая изомеры) или подобные; алифатические углеводороды, такие как циклогексан, циклопентан, циклооктан, этилциклогексан или подобные; алкициклические спирты, такие как циклогексанол, циклопентанол, циклооктанол или подобные; кетоны, такие как метилэтилкетон, ацетофенон или подобные; сложные эфиры, такие как дибутилфталат, дигексилфталат, диоксилфталат, бензилбутилфталат или подобные; простые эфиры и тиоэфиры, такие как тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, 1,2-диметоксиэтан, дифениловый эфир, дифенилсульфид или подобные; кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон или подобные; сложные эфиры, такие как этилацетат, этилбензоат или подобные; и сульфоксиды, такие как диметилсульфоксид, дифенилсульфоксид или подобные. Кроме того, другими примерами растворителей для реакции являются галогенсодержащие ароматические углеводороды, такие как хлорбензол,

дихлорбензол, трихлорбензол, фторбензол, хлортолуол, хлорнафталин, бромнафталин или подобные, и галогенсодержащие алифатические углеводороды или галогенсодержащие алициклические углеводороды, такие как хлоргексан, хлорциклогексан, трихлорфторэтан, метиленхлорид, четыреххлористый углерод или подобные.

Не существует особых ограничений в отношении установки, используемой при осуществлении взаимодействия, и можно использовать известные реакторы. Обычно известные реакторы можно соответственно комбинировать, и их примеры включают бак с мешалкой, бак для смешивания под давлением, бак для смешивания в вакууме, реактор колонного типа, дистилляционную колонну, колонну с насадкой, выпарной аппарат с тонкой пленкой или подобное оборудование. Не существует особых ограничений в отношении материала реактора, и может быть использован известный материал. Примеры материалов, которые можно использовать, включают стекло, нержавеющую сталь, углеродистую сталь, сплав хастеллой, материалы, включающие основу, футерованную стеклом, и материалы с тефлоновым (зарегистрированный торговый знак) покрытием.

Эфир карбаминовой кислоты, полученный способом, пример которого приведен выше, можно подвергнуть реакции разложения как он есть или можно подвергнуть реакции разложения после очистки. Примеры способов очистки эфира карбаминовой кислоты от реакционной жидкости включают известные способы, такие как способы дистилляции отгонкой низкокипящих компонентов, таких как гидроксисоединения, соединения мочевины и эфиры угольной кислоты, способы, включающие промывку растворителем, и очистку кристаллизацией. Кроме того, в случае использования катализатора при получении эфира карбаминовой кислоты катализатор также можно использовать как катализатор реакции термического разложения, в зависимости от случая, или катализатор для использования в реакции термического разложения можно добавлять в то время, когда она еще происходит, или в реакции термического разложения катализатор можно не использовать. Кроме того, катализатор, используемый при получении эфира карбаминовой кислоты, также можно удалить. В случае использования основного катализатора, так как имеются случаи, при которых реакция, соотношенная с катализатором, происходит во время реакции термического разложения, что приводит к снижению выхода, в таких случаях реакцию термического разложения осуществляют после удаления катализатора. Для удаления катализатора можно использовать известный способ. Предпочтительный пример такого способа включает нейтрализацию катализатора обработкой органической кислотой или неорганической кислотой в однородной или неоднородной фазе. Кислота, используемая для такой цели, предпочтительно представляет собой моно- или дикарбоновую кислоту, ионообменную смолу типа алкил- или арилсульфоновой кислоты или фосфорную кислоту. Хотя удаление катализатора можно осуществить в интервале температур от нормальной до 200°C, так как имеются случаи, при которых образовавшаяся карбаминовая кислота затвердевает или денатурируется, предпочтительно продолжать осуществление реакции, поддерживая температуру, при которой образовавшаяся карбаминовая кислота не выпадает в осадок из реакционной жидкости со стадии получения эфира карбаминовой кислоты после осуществления стадии получения эфира карбаминовой кислоты. Затем эфир карбаминовой кислоты подвергают стадии (термического) разложения после удаления исходных материалов, используемых в избытке.

### **Производное угольной кислоты**

Производное угольной кислоты в воплощении настоящего изобретения относится к соединению, содержащему карбонильную группу. В воплощении настоящего изобретения особенно предпочтительно используют производное угольной кислоты, представленное следующей формулой (23)

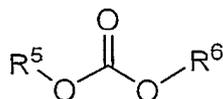


(23)

(где каждый из X и Y представляет собой, независимо, алифатическую алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода, арилоксигруппу с 6-20 атомами углерода, аралкилоксигруппу с 7-20 атомами углерода или аминогруппу с 0-20 атомами углерода).

Примеры соединений, представленных приведенной выше формулой (23), включают эфиры угольной кислоты, эфиры карбаминовой кислоты и соединения мочевины.

Эфир угольной кислоты относится к соединению, в котором один или два атома из двух атомов водорода угольной кислоты  $\text{CO}(\text{OH})_2$  замещены алкильной группой или арильной группой, и в воплощении настоящего изобретения предпочтительно используют соединение, представленное следующей формулой (24)



(24)

(где каждый из  $\text{R}^5$  и  $\text{R}^6$  представляет собой, независимо, алифатическую группу с 1-20 атомами углерода, арильную группу с 6-20 атомами углерода или аралкильную группу с 7-20 атомами углерода, причем алифатическая, арильная и аралкильная группы содержат атом, выбранный из атомов углерода и кислорода).

Примеры  $\text{R}^5$  и  $\text{R}^6$  в приведенной выше формуле (24) включают алкильные группы, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), нонильная группа (включая изомеры), децильная группа (включая изомеры), ундецильная группа (включая изомеры), додецильная группа (включая изомеры), тридецильная группа (включая изомеры), тетрадецильная группа (включая изомеры), пентадецильная группа (включая изомеры), гексадецильная группа (включая изомеры), гептадецильная группа (включая изомеры), октадецильная группа (включая изомеры), нонадецильная группа (включая изомеры), эйкозильная группа (включая изомеры), или подобные группы; циклоалкильные группы, такие как циклопентильная группа, циклогексильная группа, циклогептильная группа, циклооктильная группа, циклононильная группа, циклодецильная группа, или подобные группы; алкоксиалкильные группы, такие как метоксиметильная группа, метоксиэтильная группа (включая изомеры), метоксипропильная группа (включая изомеры), метоксибутильная группа (включая изомеры), метоксипентильная группа (включая изомеры), метоксигексильная группа (включая изомеры), метоксигептильная группа (включая изомеры), метоксиоктильная группа (включая изомеры), метоксинонильная группа (включая изомеры), метоксидецильная группа (включая изомеры), метоксиундецильная группа (включая изомеры), метоксидодецильная группа (включая изомеры), метокситридецильная группа (включая изомеры), метокситетрадецильная группа (включая изомеры),







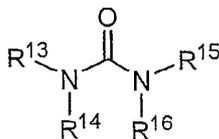






изомеры), ундецилоксиметильная группа (включая изомеры), ундецилоксиэтильная группа (включая изомеры), ундецилоксипропильная группа (включая изомеры), ундецилоксибутильная группа (включая изомеры), ундецилоксипентильная группа (включая изомеры), ундецилоксигексильная группа (включая изомеры),  
 5 ундецилоксигептильная группа (включая изомеры), ундецилоксиоктильная группа (включая изомеры), ундецилоксинонильная группа (включая изомеры), додецилоксиметильная группа (включая изомеры), додецилоксиэтильная группа (включая изомеры), додецилоксипропильная группа (включая изомеры),  
 10 додецилоксибутильная группа (включая изомеры), додецилоксипентильная группа (включая изомеры), додецилоксигексильная группа (включая изомеры), додецилоксигептильная группа (включая изомеры), додецилоксиоктильная группа (включая изомеры), тридецилоксиметильная группа (включая изомеры), тридецилоксиэтильная группа (включая изомеры), тридецилоксипропильная группа (включая изомеры), тридецилоксибутильная группа (включая изомеры), тридецилоксипентильная группа (включая изомеры), тридецилоксигексильная группа (включая изомеры), тридецилоксигептильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксиметильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксипропильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксибутильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксипентильная группа (включая изомеры), тетрадецилоксигексильная группа (включая изомеры), пентадецилоксиметильная группа (включая изомеры), пентадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), пентадецилоксипропильная группа (включая изомеры), пентадецилоксибутильная группа (включая изомеры), пентадецилоксипентильная группа (включая изомеры), гексадецилоксиметильная группа (включая изомеры), гексадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гексадецилоксипропильная группа (включая изомеры), гексадецилоксибутильная группа (включая изомеры), гептадецилоксиметильная группа, гептадецилоксиэтильная группа (включая изомеры), гептадецилоксипропильная группа (включая изомеры), октадецилоксиметильная группа (включая изомеры), октадецилоксиэтильная группа (включая изомеры) или подобные группы. Алкильные группы в форме алифатических углеводородных групп, в которых число атомов углерода, составляющих группу, является числом,  
 35 выбранным из целых чисел от 1 до 8, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры) или подобные группы, используют более предпочтительно. Примеры таких диалкилкарбонатов включают диметилкарбонат, диэтилкарбонат, дипропилкарбонат (включая изомеры), дибутилкарбонат (включая изомеры), дипентилкарбонат (включая изомеры), дигексилкарбонат (включая изомеры), дигептилкарбонат (включая изомеры), диоктилкарбонат (включая изомеры), или  
 40 подобные соединения. Предпочтительнее используют диалкилкарбонаты, в которых число атомов углерода, составляющих алкильную группу, является числом, выбранным из целых чисел от 4 до 6.

Соединение мочевины в воплощении настоящего изобретения представляет собой  
 50 соединение, имеющее в своей молекуле, по меньшей мере, одну карбамидную связь, и предпочтительно представляет собой соединение, имеющее одну карбамидную связь, как показывает приведенная ниже формула (25)



(25)

5

(где каждый из  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  и  $\text{R}^{16}$  представляет собой, независимо, алкильную группу с 1-20 атомами углерода или атом водорода, причем общее число атомов углерода, составляющих  $\text{R}^{13}$  и  $\text{R}^{14}$ , равно целому числу от 0 до 20, и общее число атомов углерода, составляющих  $\text{R}^{15}$  и  $\text{R}^{16}$ , равно целому числу от 0 до 20).

10

Примеры  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  и  $\text{R}^{16}$  включают алкильные группы, такие как метильная группа, этильная группа, пропильная группа (включая изомеры), бутильная группа (включая изомеры), пентильная группа (включая изомеры), гексильная группа (включая изомеры), гептильная группа (включая изомеры), октильная группа (включая изомеры), нонильная группа (включая изомеры), децильная группа (включая изомеры), ундецильная группа (включая изомеры), додецильная группа (включая изомеры), тридецильная группа (включая изомеры), тетрадецильная группа (включая изомеры), пентадецильная группа (включая изомеры), гексадецильная группа (включая изомеры), гептадецильная группа (включая изомеры), октадецильная группа (включая изомеры), нонадецильная группа (включая изомеры), эйкозильная группа (включая изомеры), или подобные группы. В частности, предпочтительно используют мочевины, в которой  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  и  $\text{R}^{16}$  в приведенной выше формуле (25) представляют собой атомы водорода.

25

В воплощении настоящего изобретения некоторые соединения, содержащие активный протон, могут быть подвержены взаимодействию, происходящему, как предполагают, из-за термической денатурации, в зависимости от условий реакции термического разложения во время термического разложения эфира карбаминовой кислоты в присутствии соединения, содержащего активный протон, в зависимости от соединения, содержащего активный протон. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что в случае осуществления термического разложения эфира карбаминовой кислоты в присутствии производных угольной кислоты, описанных выше, не только такая термическая денатурация происходит с меньшей вероятностью, но также улучшается выход изоцианата. Хотя механизм, по которому улучшается выход изоцианата, неясен, авторы настоящего изобретения полагают, что так как соединение, содержащее активный протон, меньше поддается термической денатурации из-за присутствия определенных производных угольной кислоты, образование высококипящего вещества, вызванное взаимодействием между соединением, денатурированным нагревом, соединением, содержащим активный протон, и эфиром карбаминовой кислоты и/или изоцианатом, подавляется.

30

35

40

#### Реакция разложения эфира карбаминовой кислоты

Далее приводится объяснение реакции разложения эфира карбаминовой кислоты в воплощении настоящего изобретения.

45

Реакция разложения в воплощении настоящего изобретения представляет собой реакцию термического разложения, при которой из эфира карбаминовой кислоты образуются соответствующие изоцианат и гидроксисоединение (спирт или ароматическое гидроксисоединение, происходящее от эфира карбаминовой кислоты).

50

Реакцию термического разложения осуществляют в присутствии соединения, содержащего активный протон, или в присутствии соединения, содержащего активный протон, и производного угольной кислоты, описанного выше.

Условия взаимодействия, хотя и изменяются соответственно используемым соединениям, являются такими, что количество используемого соединения, содержащего активный протон, предпочтительно составляет от 1 до 100 крат относительно эфира карбаминовой кислоты в смысле стехиометрического соотношения. Хотя количество используемого соединения, содержащего активный протон, предпочтительно большое с точки зрения подавления побочных реакций, описанных выше, с учетом размера реактора и т.п., используемое количество предпочтительнее составляет от 2 до 80 крат, и даже предпочтительнее от 2 до 50 крат. Кроме того, количество используемого производного карбоновой кислоты предпочтительно составляет от 0,00001 до 0,1 крат относительно соединения, содержащего активный протон, в смысле стехиометрического соотношения. Хотя некоторые определенные соединения, содержащие активный протон, подвержены проявлению предполагаемых реакций, вызывающих термическую денатурацию во время реакции термического разложения, в случае осуществления термического разложения эфира карбаминовой кислоты в присутствии производного угольной кислоты, описанного ранее, такое производное оказывает действие, затрудняющее проявление такой термической денатурации. С другой стороны, в случае использования большого количества производного угольной кислоты имеются случаи, при которых производное угольной кислоты взаимодействует с определенным соединением, содержащим активный протон, что приводит к образованию простого эфира или аммиака. Таким образом, количество используемого производного угольной кислоты составляет предпочтительнее от 0,00005 до 0,05 крат, и даже предпочтительнее от 0,0001 до 0,01 крат. В случае, когда производное угольной кислоты содержится в эфире карбаминовой кислоты во время получения эфира карбаминовой кислоты согласно способу, пример которого описан выше, производное угольной кислоты можно использовать как оно есть, или производное угольной кислоты можно заново добавить к эфиру карбаминовой кислоты. Определенное соединение, содержащее активный протон, поддающееся термической денатурации, как описано выше, относится к соединению, такому как ароматическое гидроксисоединение, замещенное разветвленной алкильной группой. Так как имеются случаи, при которых происходит реакция деалкенилирования, образование алкена в таких случаях происходит с меньшей вероятностью, если присутствует производное угольной кислоты. Хотя причина этого неясна, предполагается, что такая реакция деалкенилирования происходит из-за катализатора в системе или ионов металла, выходящих в следовых количествах из конструкционного материала реактора, и предполагается, что производное угольной кислоты захватывает указанные компоненты.

Хотя реакцию деалкенилирования, описанную выше, не наблюдают в случае, например, ароматического гидроксисоединения, замещенного иной группой, чем разветвленная алкильная группа, так как имеются случаи, при которых выход изоцианата, образовавшегося во время термического разложения эфира карбаминовой кислоты в присутствии ароматического гидроксисоединения, снижается, предполагается, что ароматическое гидроксисоединение также подвергается некоторой форме термической денатурации, что приводит к образованию продуктов термической денатурации. Предполагается, что затем происходят побочные реакции между такими продуктами термической денатурации и эфиром карбаминовой кислоты и/или изоцианатом. В таких случаях также предполагают, так как наблюдают, что присутствие производного угольной кислоты

приводит к улучшенному выходу изоцианата, подобно случаю ароматического гидроксисоединения, замещенного разветвленной алкильной группой, что производное угольной кислоты оказывает эффект снижения вероятности проявления термической денатурации ароматического гидроксисоединения даже в случае ароматического гидроксисоединения, замещенного иной группой, чем разветвленная алкильная группа.

Нет необходимости использовать производное угольной кислоты в случае использования определенного соединения, содержащего активный протон, не подверженного термической денатурации.

Температура реакции, как правило, находится в интервале от 100 до 400°C, и хотя более высокие температуры предпочтительны для повышения скорости реакции, так как при высоких температурах побочные реакции, описанные выше, могут вызываться эфиром карбаминовой кислоты и/или продуктом реакции в форме изоцианата, температура реакции предпочтительно находится в интервале от 130 до 300°C, и предпочтительнее в интервале от 150 до 250°C. Известные устройства для охлаждения или нагревателя могут быть встроены в реактор для поддержания постоянной температуры реакции. Кроме того, хотя и с изменением согласно типам используемых соединений и температуры реакции, давление при проведении реакции может быть пониженным давлением, нормальным давлением или повышенным давлением, и взаимодействие, как правило, осуществляют при давлении в интервале от 20 до 1×10<sup>6</sup> Па. Не существует особых ограничений по времени реакции (времени пребывания в случае непрерывного способа), и время взаимодействия, как правило, составляет от 0,001 до 100 часов, предпочтительно от 0,01 до 50 часов, и предпочтительнее от 0,1 до 30 часов. В воплощении настоящего изобретения может быть использован катализатор, и катализатор используют в количестве от 0,01 до 30 мас.%, и предпочтительно от 0,5 до 20 мас.%, относительно массы эфира карбаминовой кислоты. Например, для применения подходят металлоорганические катализаторы, такие как дилаурат дибутилолова, октоат железа или октоат олова, или амины, такие как 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан, триэтилендиамин или триэтиламин, причем особенно предпочтительными являются металлоорганические катализаторы, такие как дилаурат дибутилолова, октоат железа или октоат олова. Указанные соединения можно использовать по отдельности или можно использовать два или большее число типов таких соединений в виде смеси.

В воплощении настоящего изобретения также можно использовать растворитель, и примеры растворителей, которые можно использовать, включают алканы, такие как пентан (включая изомеры), гексан (включая изомеры), гептан (включая изомеры), октан (включая изомеры), нонан (включая изомеры), декан (включая изомеры), или подобные алканы; ароматические углеводороды и алкилзамещенные ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол (включая изомеры), этилбензол, диизопропилбензол (включая изомеры), дибутилбензол (включая изомеры), нафталин, или подобные соединения; нитрилы, такие как ацетонитрил, бензонитрил или подобные; ароматические соединения, замещенные галогеном или нитрогруппой, такие как хлорбензол, дихлорбензол (включая изомеры), бромбензол, дибромбензол (включая изомеры), хлорнафталин, бромнафталин, нитробензол, нитронафталин, или подобные соединения; полициклические углеводороды, такие как дифенил, замещенный дифенил, дифенилметан, терфенил, антрацен, дибензилтолуол (включая изомеры), или подобные соединения; алифатические углеводороды, такие как циклогексан, циклопентан, циклооктан, этилциклогексан, или подобные соединения;

алициклические спирты, такие как циклогексанол, циклопентанол, циклооктанол или подобные; кетоны, такие как метилэтилкетон, ацетофенон или подобные кетоны; сложные эфиры, такие как дибутилфталат, дигексилфталат, диоктилфталат, бензилбутилфталат, или подобные эфиры; простые эфиры и тиоэфиры, такие как тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, 1,2-диметоксиэтан, дифениловый эфир, дифенилсульфид, или подобные соединения; кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон или подобные; сложные эфиры, такие как этилацетат, этилбензоат или подобные; и сульфоксиды, такие как диметилсульфоксид, дифенилсульфоксид, или подобные сульфоксиды.

Однако, так как методики становятся сложными во время разделения и извлечения гидроксисоединения, реакцию термического разложения эфира карбаминовой кислоты предпочтительно осуществляют без использования растворителя.

Хотя реакция термического разложения в воплощении настоящего изобретения является реакцией, посредством которой соответствующий изоцианат и гидроксисоединение образуются из эфира карбаминовой кислоты, как описано ранее, такая реакция термического разложения является равновесной реакцией. Таким образом, для того, чтобы эффективно получать изоцианат по такой реакции термического разложения, предпочтительно удалять, по меньшей мере, один из продуктов реакции термического разложения в форме изоцианата или гидроксисоединения из системы для реакции термического разложения в форме газообразного компонента с использованием такого способа, как дистилляция. Которое соединение удалять - изоцианат или гидроксисоединение, можно определить произвольно согласно используемому соединению. Например, можно сравнить нормальные температуры кипения изоцианата и гидроксисоединения, и соединение с более низкой нормальной температурой кипения можно удалить в виде газообразного компонента.

Реакцию термического разложения осуществляют предпочтительно непрерывным способом. Непрерывным способом называется способ, при котором эфир карбаминовой кислоты непрерывно подают в реактор, где он подвергается реакции термического разложения, по меньшей мере, один образовавшийся продукт - изоцианат или гидроксисоединение удаляют из реактора в форме газообразного компонента, и часть или весь раствор, содержащий эфир карбаминовой кислоты и/или соединение, содержащее активный протон, удаляют из донной части реактора.

В случае, когда реакцию термического разложения эфира карбаминовой кислоты осуществляют с использованием непрерывного способа, эфир карбаминовой кислоты предпочтительно подают в реактор, в котором осуществляют реакцию термического разложения, в форме смеси с производным угольной кислоты. Эфир карбаминовой кислоты более предпочтительно подают в реактор, в котором осуществляют реакцию термического разложения, в форме смеси с производным угольной кислоты и соединением, содержащим активный протон. Есть много случаев, когда эфир карбаминовой кислоты является твердым при нормальной температуре (например, 25°C). Вообще, в случае непрерывной подачи реагентов в реактор реагенты предпочтительно представляют собой жидкости. Эфир карбаминовой кислоты также предпочтительно представляет собой жидкость, когда при такой реакции термического разложения эфир карбаминовой кислоты непрерывно подают в реактор. Таким образом, существует множество случаев, при которых эфир карбаминовой кислоты подают в реактор в состоянии, когда эфир карбаминовой кислоты приведен к температуре, равной или более высокой, чем его температура плавления (например,

150°C). Однако, если эфир карбаминовой кислоты выдерживать в условиях такой температуры длительное время, это может привести к появления побочных реакций, описанных ранее, что приводит к снижению конечного выхода изоцианата.

5 Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что когда эфир карбаминовой кислоты находится в форме смеси с соединением, содержащим активный протон, или предпочтительнее в форме смеси с производным угольной кислоты и соединением, содержащим активный протон, существует меньшая вероятность возникновения вышеуказанных побочных реакций даже в случае  
10 выдержки в описанных выше температурных условиях длительное время. Хотя механизм, по которому указанные соединения, содержащие активный протон, подавляют побочные реакции, неясен, авторы настоящего изобретения предполагают, что, например, при реакции с образованием карбамидной связи, как представлено приведенным выше уравнением (2), в результате образования водородной связи уретановой связи (-NHCOO-) эфира карбаминовой кислоты и гидроксисоединений, так  
15 как уретановые связи образуются в состоянии, при котором для них затруднительно сближение друг с другом, возникают трудности для протекания побочных реакций, приводящих к образованию карбамидных связей.

20 Кроме того, так как соединения, содержащие активный протон, используемые в воплощении настоящего изобретения, имеют хорошую растворяющую способность в отношении эфиров карбаминовой кислоты, эфир карбаминовой кислоты можно подавать в реактор, в котором осуществляют реакцию термического разложения, в форме однородного раствора эфира карбаминовой кислоты и соединения,  
25 содержащего активный протон, причем это приводит к более простой процедуре.

В случае, когда эфир карбаминовой кислоты подают в реактор, в котором осуществляют реакцию термического разложения, в форме смеси с производным угольной кислоты и соединением, содержащим активный протон, все количество  
30 используемого соединения, содержащего активный протон, можно подавать в реактор в форме смеси эфира карбаминовой кислоты, производного угольной кислоты и соединения, содержащего активный протон, или часть используемого соединения, содержащего активный протон, можно добавлять в реактор ранее с последующим добавлением остальной части в реактор в форме указанной смеси.

35 Хотя для реактора и трубопроводов, используемых для осуществления реакции термического разложения, можно использовать любой известный материал, при условии, что он не оказывает вредного действия на эфир карбаминовой кислоты или продукты реакции в форме гидроксисоединения и изоцианата, можно предпочтительно использовать SUS304, SUS316, SUS316L или подобные, так как они  
40 недорогие. Не существует особых ограничений в отношении типа реактора, и можно использовать известный корпусной реактор или реактор колонного типа.

Предпочтительно используют реактор, снабженный трубопроводами для удаления из реактора низкокипящей смеси, содержащей, по меньшей мере, один продукт из числа  
45 изоцианата и гидроксисоединения, образовавшихся при реакции термического разложения, в форме газообразного компонента, и для удаления всей или части жидкой смеси, содержащей непрореагировавший эфир карбаминовой кислоты, и соединения, не удаленные в форме газообразных компонентов, из донной части  
50 реактора в форме жидкости. Используют различные известные способы для такого реактора, примеры которых включают типы с использованием реакторов, содержащих бак с мешалкой, бак с многоступенчатой мешалкой, дистилляционную колонну, многоступенчатую дистилляционную колонну, многотрубный реактор,

многоступенчатую дистилляционную колонну непрерывного действия, насадочную колонну, выпарной аппарат с тонкой пленкой, реактор, снабженный внутренней опорой, реактор с принудительной циркуляцией, выпарной аппарат с падающей пленкой, выпарной аппарат с падающей каплей, проточный реактор с орошением или колпачковую колонну, и типы с использованием их комбинаций. Способы с использованием выпарного аппарата с тонкой пленкой или реактора колонного типа предпочтительны с точки зрения скорости удаления низкокипящих компонентов из реакционной системы, причем конструкция с большой площадью контакта газ-жидкость предпочтительна для возможности быстрого перехода образовавшихся низкокипящих компонентов в газовую фазу.

Предпочтительно реакторы снабжают трубопроводом для подачи эфира карбаминовой кислоты, трубопроводом для удаления газообразного компонента, содержащего, по меньшей мере, один продукт из образовавшихся во время реакции термического разложения изоцианата и гидроксисоединения, и трубопроводом для удаления жидкой смеси, содержащей соединения, не удаленные в форме газообразных компонентов, непрореагировавшего эфира карбаминовой кислоты и соединения, содержащего активный протон, и трубопровод для удаления газообразных компонентов, содержащих, по меньшей мере, один продукт - изоцианат или гидроксисоединение, предпочтительно располагают так, чтобы газообразные компоненты удалялись из реактора, и трубопровод для удаления жидкой смеси, содержащей соединения, не удаленные в форме газообразных компонентов, непрореагировавшего эфира карбаминовой кислоты и соединения, содержащего активный протон, располагался, особенно предпочтительно, ниже.

Кроме того, может быть отдельно присоединен трубопровод для подачи инертного газа и/или инертного жидкого растворителя из нижней части реактора, или может быть присоединен трубопровод для возврата в реактор всей или части жидкой смеси, содержащей соединения, не удаленные в форме газообразных компонентов, непрореагировавшего эфира карбаминовой кислоты и/или соединения, содержащего активный протон. К каждому трубопроводу может быть добавлено оборудование для подогрева, охлаждения или нагревания, с учетом закупорки и подобных обстоятельств.

Изоцианаты, полученные в описанном выше способе получения, можно предпочтительно использовать в качестве исходных веществ для получения пенополиуретана, красок, клеев или подобных материалов. Так как данный способ позволяет эффективно получать изоцианаты без использования в высшей степени токсичного фосгена, настоящее изобретение является в высшей степени значимым.

#### **Примеры**

Хотя далее приводится подробное пояснение настоящего изобретения на основе примеров, объем настоящего изобретения не ограничивается этими примерами.

Аналитические методы

##### **1) Анализ ЯМР**

Прибор: система JNM-A400 FT-NMR, JEOL Ltd., Япония

(1) Получение образцов для анализа  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР

Взвешивают примерно 0,3 г образца раствора, затем добавляют примерно 0,7 г дейтерированного хлороформа (99,8%, Aldrich Corp., США) и примерно 0,05 г внутреннего стандарта в форме тетраметилолова (высококачественный реагент, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и смешивают до однородного состояния, и получают растворы, используемые как образцы для анализа ЯМР.

##### **(2) Количественный анализ**

Осуществляют анализы с каждым стандартом, и количественные анализы выполняют на образцах раствора для анализа, основываясь на полученной калибровочной кривой.

2) Жидкостная хроматография

Прибор: система LC-10AT, Shimadzu Corp., Япония.

Колонка: колонка с диоксидом кремния 60, Tosoh Corp., Япония, соединены в ряд две колонки.

Проявляющий раствор: жидкая смесь гексан/тетрагидрофуран (80/20) (об./об.).

Скорость потока растворителя 2 мл/мин.

Температура колонки 35°C.

Детектор R.I. (рефрактометр).

(1) Образцы для анализа жидкостной хроматографией

Взвешивают примерно 0,1 г образца, затем добавляют примерно 1 г тетрагидрофурана (сухой, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и примерно 0,02 г внутреннего стандарта в форме бисфенола А (высококачественный реагент, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и смешивают до однородного состояния, и получают растворы, используемые как образцы для анализа жидкостной хроматографией.

(2) Количественный анализ

Осуществляют анализы с каждым стандартом, и количественные анализы выполняют на образцах раствора для анализа, основываясь на полученной калибровочной кривой.

3) Газовая хроматография

Прибор: система GC-2010, Shimadzu Corp., Япония.

Колонка: колонка DB-1, Agilent Technologies Corp., США, длина 30 м, внутренний диаметр 0,250 мм, толщина пленки 1,00 мкм.

Температура колонки: выдержка при 50°C в течение 5 минут, затем повышение со скоростью 10°C/мин до 200°C; выдержка при 200°C в течение 5 минут, затем повышение со скоростью 10°C/мин до 300°C.

Детектор FID.

(1) Образцы для анализа газовой хроматографией

Взвешивают примерно 0,05 г образца, затем добавляют примерно 1 г ацетона (сухой, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и примерно 0,02 г внутреннего стандарта в форме толуола (сухой, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и смешивают до однородного состояния, и получают растворы, используемые как образцы для анализа газовой хроматографией.

(2) Количественный анализ

Осуществляют анализы с каждым стандартом, и количественные анализы выполняют на образцах раствора для анализа, основываясь на полученной калибровочной кривой.

Ссылочный пример 1. Получение бис(3-метилбутил)карбоната

Стадия (I-1). Получение катализатора на основе диалкилолова

В 5000-мл мерную колбу грушевидной формы помещают 625 г (2,7 моль) оксида ди-н-бутилолова (Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd., Япония) и 2020 г (22,7 моль) 3-метил-1-бутанола (Kuraray Co., Ltd., Япония). Колбу присоединяют к испарителю (R-144, Shibata Co., Ltd., Япония), к которому присоединяют масляную баню (ОВН-24, Masuda Corp., Япония), снабженную терморегулятором, вакуумный насос (G-50A, Ulvac Inc., Япония) и регулятор вакуума (VC-10S, Okano Seisakusho Co., Ltd.). Продувочный

выпускной клапан (purge valve outlet) указанного испарителя соединяют с линией, содержащей газообразный азот, текущий при нормальном давлении. После закрытия клапана испарителя для уменьшения давления в системе клапан постепенно открывают для того, чтобы позволить азоту натекасть в систему и вернуться к нормальному давлению. Температуру масляной бани устанавливают примерно на 145°C, колбу погружают в масляную баню, и включают вращение испарителя. После нагревания в течение примерно 40 минут в присутствии азота при атмосферном давлении, когда продувочный клапан испарителя остается открытым, начинают дистилляцию 3-метил-1-бутанола, содержащего воду. После поддержания такого состояния в течение 7 часов продувочный клапан закрывают, давление в испарителе постепенно снижают, и отгоняют избыток 3-метил-1-бутанола при давлении в системе 74-35 кПа. После того как фракция более не появляется, колбу снимают с масляной бани. После охлаждения колбы до приблизительно комнатной температуры (25°C) колбу снимают с масляной бани, продувочный клапан постепенно открывают, и давление в системе возвращается к атмосферному давлению. В колбе получают 1173 г реакционной жидкости. На основании результатов анализов  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР подтверждают, что получают 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксан с выходом 99% относительно оксида ди-н-бутилолова. Затем такую же процедуру повторяют 12 раз, и получают в целом 10335 г 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксана.

Стадия (I-2). Получение бис(3-метилбутил)карбоната

Бис(3-метилбутил)карбонат получают на установке для непрерывного получения, показанной на фиг. 1. 1,1,3,3-Тetra-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксан, полученный способом, описанным выше, подают со скоростью 4388 г/час по соединительной линии 4 в реактор колонного типа 102 с насадкой Metal Gause CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Швейцария) с внутренним диаметром 151 мм и эффективной длиной 5040 мм, и по соединительной линии 2 со скоростью 14953 г/час подают 3-метил-1-бутанол, очищенный в дистилляционной колонне 101. Температуру жидкости в реакторе 102 регулируют на уровне 160°C нагревателем и ребойлером 112, и доводят давление до примерно 120 кПа-G клапаном, регулирующим давление. Время пребывания в реакторе составляет примерно 17 минут. 3-Метил-1-бутанол, содержащий воду, из верхней части реактора со скоростью 15037 г/час по соединительной линии 6, и 3-метил-1-бутанол со скоростью 825 г/час по соединительной линии 1 нагнетают в дистилляционную колонну 101 с насадкой Metal Gause CY Packing и снабженную ребойлером 111 и конденсатором 121, для осуществления дистилляционной очистки. В верхней части дистилляционной колонны 101 фракция, содержащая воду в высокой концентрации, конденсируется конденсатором 121 и извлекается по соединительной линии 3. Очищенный 3-метил-1-бутанол нагнетают в реактор колонного типа 102 по соединительной линии 2, размещенной у дна дистилляционной колонны 101. Каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова, содержащую ди-н-бутилбис(3-метилбутилокси)олово и 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксан, получают из донной части реактора колонного типа 102 и подают в выпарной аппарат с тонкой пленкой 103 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония) по соединительной линии 5. 3-Метил-1-бутанол перегоняют в выпарной аппарат с тонкой пленкой 103 и возвращают в реактор колонного типа 102 через конденсатор 123, соединительную линию 8 и соединительную линию 4. Каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова нагнетают из донной части выпарного аппарата с тонкой

пленкой 103 по соединительной линии 4 и подают в автоклав 104, причем в то же время регулируют скорость потока ди-н-бутилбис(3-метилбутилокси)олова и 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксана до примерно 5130 г/час. Диоксид углерода подают в автоклав по соединительной линии 9 со скоростью 973 г/час, и давление в автоклаве поддерживают на уровне 4 МПа-Г. Температуру в автоклаве устанавливают 120°C, время пребывания доводят до примерно 4 часов, и осуществляют взаимодействие между диоксидом углерода и каталитической композицией на основе алкоксида алкилолова, и получают реакционную жидкость, содержащую бис(3-метилбутил)карбонат. Полученную реакционную жидкость передают в емкость для декарбонизации 105 по соединительной линии 10 и через регулирующий клапан для удаления остаточного диоксида углерода, и диоксид углерода отводят по соединительной линии 11. Затем реакционную жидкость передают по соединительной линии 12 в выпарной аппарат с тонкой пленкой (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония) 106 с установленной температурой примерно 142°C и давлением примерно 0,5 кПа, причем в то же время доводят скорость потока 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксана до примерно 4388 г/час, и получают фракцию, содержащую бис(3-метилбутил)карбонат. С другой стороны, остаток после выпаривания перекачивают в реактор колонного типа 102 по соединительной линии 13 и соединительной линии 4, причем в то же время доводят скорость потока 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксана до примерно 4388 г/час. Фракцию, содержащую бис(3-метилбутил)карбонат, подают в дистилляционную колонну 107 с насадкой Metal Gause CY Packing и снабженную ребойлером 117 и конденсатором 127, через конденсатор 126 и по соединительной линии 14 со скоростью 959 г/час с последующей очисткой дистилляцией, и получают 99 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната из выпускного трубопровода 15 со скоростью 944 г/час. Когда каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова из соединительной линии 13 анализируют анализами  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, находят, что она содержит 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксан, но не содержит ди-н-бутилбис(3-метилбутилокси)олова. После осуществления вышеуказанной непрерывной операции в течение примерно 240 часов каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова экстрагируют по линии экстракции 16 со скоростью 18 г/час, в то время как со скоростью 18 г/час по загрузочной линии 17 подают 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-бис(3-метилбутилокси)дистанноксан, полученный вышеописанным способом.

#### **Ссылочный пример 2. Получение дибутилкарбоната**

Стадия (II-1). Получение катализатора диалкилолова

В 3000-мл мерную колбу грушевидной формы помещают 692 г (2,78 моль) оксида ди-н-бутилолова и 2000 г (27 моль) 1-бутанола (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония). Колбу, содержащую белую подобную суспензии смесь, присоединяют к выпарному аппарату, к которому присоединяют масляную баню, снабженную терморегулятором, вакуумный насос и регулятор вакуума. Продувочный выпускной клапан указанного выпарного аппарата соединяют с линией, содержащей газообразный азот, текущий при нормальном давлении. После закрытия клапана выпарного аппарата для уменьшения давления в системе продувочный клапан постепенно открывают для того, чтобы позволить азоту натекать в систему и вернуться к нормальному давлению. Температуру масляной бани устанавливают примерно на 126°C, колбу погружают в масляную баню, и включают вращение испарителя. После вращения, перемешивания и нагревания в течение примерно 30

минут при нормальном давлении, когда продувочный клапан выпарного аппарата остается открытым, смесь кипятят, и начинают дистилляцию низкокипящего компонента. После поддержания такого состояния в течение 8 часов продувочный клапан закрывают, давление в системе постепенно снижают, и оставшийся

5 низкокипящий компонент отгоняют при давлении в системе 76-54 кПа. После того как низкокипящий компонент более не появляется, колбу снимают с масляной бани. Реакционная жидкость имеет вид прозрачной жидкости. Затем колбу снимают с масляной бани, продувочный клапан постепенно открывают, и давление в системе

10 возвращается к нормальному давлению. В колбе получают 952 г реакционной жидкости. На основании результатов анализов  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР получают продукт в виде 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксана с выходом 99% относительно оксида ди-н-бутилолова. Затем такую же процедуру повторяют 12 раз, и получают в целом 11480 г 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксана.

15 Стадия (II-2). Получение дибутилкарбоната

Эфир угольной кислоты получают на установке для непрерывного получения, показанной на фиг.1. 1,1,3,3-Тetra-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксан, полученный на стадии (II-1), подают со скоростью 4201 г/час по соединительной

20 линии 4 в реактор колонного типа с насадкой Mellapak 750Y Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Швейцария) с внутренним диаметром 151 мм и эффективной длиной 5040 мм, и по соединительной линии 2 со скоростью 24717 г/час в реактор колонного типа подают 1-бутанол, очищенный в дистилляционной колонне 101. Температуру жидкости в реакторе 102 регулируют на уровне 160°C нагревателем и ребойлером 112, и доводят

25 давление до примерно 250 кПа-Г клапаном, регулирующим давление. Время пребывания в реакторе составляет примерно 10 минут. 1-Бутанол, содержащий воду, из верхней части реактора со скоростью 24715 г/час по соединительной линии 6, и 1-бутанол со скоростью 824 г/час по соединительной линии 1 нагнетают в

30 дистилляционную колонну 101 с насадкой Metal Gause CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Швейцария), снабженную ребойлером 111 и конденсатором 121, для осуществления дистилляционной очистки. В верхней части дистилляционной колонны 101 фракция, содержащая воду в высокой концентрации, конденсируется конденсатором 121 и

35 извлекается по соединительной линии 3. Очищенный 1-бутанол нагнетают в реактор колонного типа по соединительной линии 2, размещенной у дна дистилляционной колонны 101. Каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова, содержащую ди-н-бутоксид ди-н-бутилолова и 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксан, получают из донной части реактора колонного типа 102 и

40 подают в выпарной аппарат с тонкой пленкой 103 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония) по соединительной линии 5. 1-Бутанол перегоняют в выпарной аппарат с тонкой пленкой 103 и возвращают в реактор колонного типа 102 через конденсатор 123, соединительную линию 8 и соединительную линию 4.

45 Каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова нагнетают из донной части выпарного аппарата с тонкой пленкой 103 по соединительной линии 7 и подают в автоклав 104, причем в то же время регулируют скорость потока активных компонентов в виде дибутоксид дибутилолова и 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксана до примерно 4812 г/час. Диоксид углерода подают в автоклав по загрузочной линии 9 со скоростью 973 г/час, и давление в автоклаве поддерживают на уровне 4 МПа-Г. Температуру в автоклаве устанавливают 120°C, время пребывания доводят до примерно 4 часов, осуществляют взаимодействие между диоксидом углерода и каталитической композицией на основе алкоксида алкилолова и

получают реакционную жидкость, содержащую дибутилкарбонат. Полученную реакционную жидкость передают в емкость для декарбонизации 105 по соединительной линии 10 и через регулирующий клапан для удаления остаточного диоксида углерода, и диоксид углерода отводят по соединительной линии 11. Затем реакционную жидкость нагнетают по соединительной линии 12 в выпарной аппарат с тонкой пленкой 106 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония) с установленной температурой 140°C и давлением примерно 1,4 кПа, причем в то же время доводят скорость потока 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксана до примерно 4201 г/час, и получают фракцию, содержащую дибутилкарбонат. С другой стороны, остаток после выпаривания перекачивают в реактор колонного типа 102 по соединительной линии 13 и соединительной линии 4, причем в то же время доводят скорость потока 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксана до примерно 4201 г/час. Фракцию, содержащую дибутилкарбонат, подают в дистилляционную колонну 107 с насадкой Metal Gause CY Packing (Sulzer Chemtech Ltd., Швейцария), снабженную ребойлером 117 и конденсатором 127, через конденсатор 126 и по соединительной линии 14 со скоростью 830 г/час с последующей очисткой дистилляцией, и получают 99 мас.% дибутилкарбоната из выпускного трубопровода 15 со скоростью 814 г/час. Когда каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова из соединительной линии 13 анализируют  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, находят, что она содержит 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксан, но не содержит ди-н-бутоксид ди-н-бутилолова. После осуществления вышеуказанной непрерывной операции в течение примерно 600 часов каталитическую композицию на основе алкоксида алкилолова экстрагируют по линии экстракции 16 со скоростью 16 г/час, в то время как со скоростью 16 г/час по загрузочной линии 17 подают 1,1,3,3-тетра-н-бутил-1,3-ди(н-бутилокси)дистанноксан, полученный на стадии (II-1).

### 30 **Пример 1**

Стадия (1-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

В 5-л четырехгорлую колбу помещают 2121 г (10,5 моль) бис(3-метилбутил)карбоната и 243,6 г (2,1 моль) гексаметилендиамина (Aldrich Corp., США), в колбу опускают мешалку, и присоединяют к колбе холодильник Димрота и трехходовой кран. После замены воздуха в системе на азот четырехгорлую колбу погружают в масляную баню (ОВН-24, Masuda Corp., Япония), нагретую до 80°C, затем добавляют 40,5 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония), и начинается реакция. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда гексаметилендиамин более не обнаруживается. В результате анализа полученного раствора жидкостной хроматографией находят, что раствор содержит 29,9 мас.% ди(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Раствор помещают в колонку с насадкой из кислой ионообменной смолы на основе сульфоновой кислоты (амберлист-15 (шарики), Rohm and Haas Co.), из которой удалена влага, нагретую до 65°C с помощью наружной рубашки, и получают раствор, в котором метоксид натрия нейтрализован.

50 Стадия (1-2). Дистилляция низкокипящих компонентов

Раствор, полученный на стадии (1-1), помещают в 5-л колбу, снабженную трехходовым краном, холодильником, сборником дистиллята и термометром, и атмосферу в колбе заменяют азотом под вакуумом. Колбу погружают в масляную

баню, нагретую до примерно 130°C. Осуществляют дистилляцию, в то время как давление в колбе постепенно понижают до конечного давления 0,02 кПа.

Получают 1640 г дистиллята. В результате анализа газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 77,6 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 22,2 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции содержит 93,9 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,010 к бис(3-метилбутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (1-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (1-2), добавляют 2450 г 2,4-ди-трет-амилфенола (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Япония) и 66,1 г дилаурата дибутилолова (химически чистый, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и получают гомогенный раствор. Когда такой раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0020 к 2,4-ди-трет-амилфенолу.

Затем осуществляют реакцию термического разложения в реакционной установке, показанной на фиг.2, с использованием полученного раствора.

Дистилляционный аппарат с тонкой пленкой 202 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония), имеющий площадь теплопроводящей поверхности 0,2 м<sup>2</sup>, нагревают до 220°C, и устанавливают давление внутри дистилляционного аппарата с тонкой пленкой примерно 1,3 кПа. Раствор, полученный описанным выше способом,

помещают в сырьевой резервуар 201 и подают в дистилляционный аппарат с тонкой пленкой по линии 21 со скоростью примерно 980 г/час. Жидкий компонент извлекают из линии 23, подведенной к днищу дистилляционного аппарата с тонкой пленкой 202, и возвращают в сырьевой резервуар 201 по линии 24. Газообразный компонент, состоящий из гексаметилендиизоцианата, 3-метил-1-бутанола и 2,4-ди-трет-амилфенола, извлекают по линии 22 из верхней части дистилляционного аппарата с тонкой пленкой 202. Полученный газообразный компонент вводят в дистилляционную колонну 203, отделяют 3-метил-1-бутанол, и часть высококипящего компонента возвращают в сырьевой резервуар 201 через линию 24 по линии 26, подведенной к днищу дистилляционной колонны 203. Газообразный компонент, содержащий гексаметилендиизоцианат и 2,4-ди-трет-амилфенол, извлекают по линии 27, подведенной к дистилляционной колонне 203, и вводят в дистилляционную колонну 204. В этой дистилляционной колонне 204 отделяют гексаметилендиизоцианат. После осуществления реакции в течение 13 часов по

линии 32 извлекают 330 г раствора, и в результате анализа <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 93,5%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают пентенов, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

### **Пример 2**

Стадия (2-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-

гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 2158 г (10,7 моль) бис(3-метилбутил)карбоната, 225,4 г (1,94 моль) гексаметилендиамина и 3,7 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 27,9 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (2-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1707 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (2-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 80,2 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 19,7 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,2 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,012 к бис(3-метилбутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (2-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (2-2), добавляют 1177 г 2,6-диметилфенола и 60,9 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда такой раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0024 к 2,6-диметилфенолу.

Затем осуществляют реакцию термического разложения в реакционной установке, показанной на фиг.3, с использованием полученного раствора.

Дистилляционный аппарат с тонкой пленкой 402 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония), имеющий площадь теплопроводящей поверхности  $0,2 \text{ м}^2$ , нагревают до  $220^\circ\text{C}$ , и устанавливают давление внутри дистилляционного аппарата с тонкой пленкой примерно 1,3 кПа. Раствор, полученный описанным выше способом, помещают в сырьевой резервуар 401 и подают в дистилляционный аппарат с тонкой пленкой по линии 41 со скоростью примерно 980 г/час. Жидкий компонент извлекают из линии 43, подведенной к днищу дистилляционного аппарата с тонкой пленкой 402, и возвращают в сырьевой резервуар 401 по линии 44. Газообразный компонент, состоящий из гексаметилендиизоцианата, 3-метил-1-бутанола и 2,6-диметилфенола, извлекают по линии 42 из верхней части дистилляционного аппарата с тонкой пленкой 402. Полученный газообразный компонент вводят в дистилляционную колонну 403, отделяют 3-метил-1-бутанол, и часть высококипящего компонента возвращают в сырьевой резервуар 401 через линию 44 по линии 46, подведенной к днищу дистилляционной колонны 403. Газообразный компонент, содержащий гексаметилендиизоцианат и 2,6-диметилфенол, извлекают по линии 47, подведенной к дистилляционной колонне 403, и вводят в дистилляционную колонну 404. В этой дистилляционной колонне 404 отделяют 2,6-диметилфенол, и 2,6-диметилфенол отводят по линии 52. Газовый компонент, содержащий гексаметилендиизоцианат, извлекают по линии 54, подведенной к дистилляционной колонне 404, и вводят в дистилляционную колонну 405. В дистилляционной колонне 405 отделяют

гексаметилендиизоцианат дистиляционной сепарацией и отводят по линии 57. После осуществления реакции в течение 13 часов по линии 57 извлекают 304 г раствора, и в результате анализа  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 93,4%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединения, которые предположительно образуются при денатурации 2,6-диметилфенола.

### Пример 3

Стадия (3-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1777 г (10,2 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 237,0 г (2,04 моль) гексаметилендиамина и 19,7 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 31,6 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (3-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1354 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (3-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 78,0 мас.% дибутилкарбоната и 21,9 мас.% н-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 96,3 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,008 к ди(н-бутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (3-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (3-2), добавляют 1919 г 2,4,6-триметилфенола (Aldrich Corp., США) и 63,6 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда такой раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит дибутилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,0011 к 2,4,6-триметилфенолу. После осуществления такого же способа, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора по линии 57 извлекают 314 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 91,8%. Кроме того, не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединения, которые предположительно образуются при денатурации 2,4,6-триметилфенола.

### Пример 4

Стадия (4-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 2251 г (11,0 моль) бис(3-метилбутил)карбоната, 244,3 г (2,10 моль) гексаметилендиамина и 40,5 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле) и не

проводят нейтрализацию ионообменной смолой, и получают раствор, содержащий 28,4 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (4-2). Дистилляция низкокипящего компонента

5 Получают 1765 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (4-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 79,2 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 20,8 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 93,6 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,015 к бис(3-метилбутилового) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (4-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

20 К остатку после дистилляции, полученному на стадии (4-2), добавляют 2544 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 66,0 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда такой раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0029 к 2,4-ди-трет-амилфенолу.

25 Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор, и время реакции составляет 17 часов, по линии 32 извлекают 312 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 88,5%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

### 35 Пример 5

Стадия (5-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 2355 г (11,6 моль) бис(3-метилбутил)карбоната, 225,4 г (1,94 моль) гексаметилендиамина и 11,2 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 25,7 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (5-2). Дистилляция низкокипящего компонента

45 Получают 1775 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (5-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 81,0 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 18,9 мас.% 3-метил-1-бутанола.

50 Остаток после дистилляции, полученный в колбе, промывают 5,6 л n-гексана (обезвоженный, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония), и затем отфильтровывают белое твердое вещество. Когда полученное белое твердое вещество анализируют жидкостной хроматографией, находят, что белое твердое вещество содержит 99,8

мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда белое твердое вещество анализируют газовой хроматографией, в нем не находят остаточного бис(3-метилбутил)карбоната.

Стадия (5-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К белому твердому веществу, полученному на стадии (5-2), добавляют 2018 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 54,4 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что раствор хранят в сырьевом резервуаре 201, нагретом до 80°C, в течение 150 часов, с последующим взаимодействием в течение 16 часов, и по линии 32 извлекают 266 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 86,2%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

### Пример 6

Стадия (6-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1829,5 г (10,5 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 244,0 г (2,10 моль) гексаметилендиамина и 40,5 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 34,1 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (6-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1458 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (6-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 74,9 мас.% дибутилкарбоната и 25,0 мас.% н-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 93,4 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,020 к ди(н-бутилового) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (6-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (6-2), добавляют 2496 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 66,0 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 17 часов, по линии 32 извлекают 324 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 92,0%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединения, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

**Пример 7**

Стадия (7-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1916 г (11,0 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 255,5 г (2,20 моль) гексаметилендиамина и 42,4 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 34,1 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (7-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1524 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (7-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 74,8 мас.% дибутилкарбоната и 25,1 мас.% 1-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 93,1 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,032 к ди(н-бутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (7-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (7-2), добавляют 2331 г 2,4-ди-трет-бутилфенола и 68,7 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 18 часов, по линии 32 извлекают 336 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 90,9%. Не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. Кроме того, в низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-бутилфенола.

**Пример 8**

Стадия (8-1). Получение диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1241 г (13,8 моль) диметилкарбоната (Aldrich Corp., США) вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 290,5 г (2,50 моль) гексаметилендиамина и 24,1 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 37,2 мас.% диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (8-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 949 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (8-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 83,3 мас.% диметилкарбоната и 16,6 мас.% метанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после

дистилляции содержит 95,7 мас.% диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, в остатке после дистилляции не обнаруживают диметилкарбоната.

5 Стадия (8-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (8-2), добавляют 1692 г 2,4,6-триметилфенола и 78,5 г дилаурата дибутилолова, и получают гомогенный раствор, к  
10 которому добавляют диметилкарбонат в молярном отношении 0,004 к 2,4,6-триметилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 18 часов, по линии 57  
15 извлекают 384 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 91,4%. Не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. Кроме того, в низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые  
20 предположительно образуются при денатурации 2,4,6-триметилфенола.

#### Пример 9

Стадия (9-1). Получение диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

25 Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1355 г (15,0 моль) диметилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 290,5 г (2,50 моль) гексаметилендиамина и 24,1 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 34,7 мас.% диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

30 Стадия (9-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1062 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (9-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией  
35 находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 85,0 мас.% диметилкарбоната и 14,9 мас.% метанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 95,7 мас.% диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, в остатке после дистилляции не обнаруживают  
40 диметилкарбоната.

Стадия (9-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

45 К остатку после дистилляции, полученному на стадии (9-2), добавляют 1865 г 2-трет-бутилфенола (Aldrich Corp., США) и 78,5 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор, к которому добавляют диметилкарбонат в молярном отношении 0,002 к 2-трет-бутилфенолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, за исключением того, что используют полученный раствор, по  
50 линии 57 извлекают 396 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 94,4%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с

тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают бутенов, которые предположительно образуются при денатурации 2-трет-бутилфенола.

#### Пример 10

Стадия (10-1). Получение диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1463 г (16,2 моль) диметилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 313,7 г (2,70 моль) гексаметилендиамина и 26,0 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 34,7 мас.% диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (10-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1146 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (10-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 85,0 мас.% диметилкарбоната и 14,8 мас.% метанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 95,6 мас.% диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, в остатке после дистилляции не обнаруживают диметилкарбоната.

Стадия (10-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением диметилового эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (10-2), добавляют 1865 г 2-трет-бутилфенола и 78,5 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2 с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 388 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 85,4%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают бутенов, которые предположительно образуются при денатурации 2-трет-бутилфенола.

#### Пример 11

Стадия (11-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

В 10-л четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и трубкой для подачи газа, помещают 304,5 г (2,62 моль) гексаметилендиамина, 313,2 г (5,22 моль) мочевины (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и 4611 г 3-метил-1-бутанола (химически чистый, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония). Колбу погружают в масляную баню (ОВН-24, Masuda Corp., Япония), нагретую до 155°C, и осуществляют взаимодействие, пропускавая газ азот со скоростью 20 л/час через шаровой фильтр (ball filter), достающий до дна реакционной колбы. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда гексаметилендиамин более не обнаруживается. Раствор, содержащий аммиак, отгоняют из верхней части реактора.

Колбу соединяют с роторным испарителем (R-144, Shibata Co., Ltd., Япония), к которому подсоединяют масляную баню (ОВН-24, Masuda Corp., Япония),

снабженную терморегулятором, вакуумный насос (G-50A, Ulvac Inc., Япония) и регулятор вакуума (VC-10S, Okano Seisakusho Co., Ltd., Япония), температуру масляной бани устанавливают на 130°C, и низкокипящий компонент отгоняют при давлении 0,02 кПа, и получают в колбе остаток после дистилляции. Когда остаток после дистилляции анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 99,0 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, обнаруживают, что он содержит мочевины в молярном отношении 0,005 к бис(3-метилбутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (11-2). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (11-1), добавляют 1787 г 2,4-ди-трет-бутилфенола (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и 54,7 г дилаурата дибутиллола и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, обнаруживают, что раствор содержит мочевины в молярном отношении 0,0010 к 2,4-ди-трет-бутилфенолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что раствор хранят в течение 150 часов в сырьевом резервуаре 201, нагретом до 80°C, по линии 32 извлекают 273 г раствора. В результате анализа <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 92,0%. Кроме того, не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают бутенов, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-бутилфенола.

### Пример 12

Стадия (12-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 2326 г (11,5 моль) бис(3-метилбутил)карбоната, 267,3 г (2,30 моль) гексаметилендиамина и 44,4 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 29,9 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (12-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1781 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (12-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 78,2 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 21,2 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 92,4 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,010 к бис(3-метилбутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (12-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (12-2), добавляют 1801 г 2-этоксифенола (Aldrich Corp., США) и 72,3 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда такой раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0018 к 2-этоксифенолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2 с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 350 г раствора. В результате анализа  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 90,5%. Кроме того, не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2-этоксифенола.

### Пример 13

Стадия (13-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1913,7 г (9,50 моль) бис(3-метилбутил)карбоната, 255,6 г (2,20 моль) гексаметилендиамина и 42,4 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 34,2 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (13-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1401 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (13-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 72,5 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 27,3 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 93,3 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,023 к бис(3-метилбутилового) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (13-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (13-2), добавляют 3593 г 2,4-бис( $\alpha,\alpha$ -диметилбензил)фенола и 68,7 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 17 часов, по линии 32 извлекают 332 г раствора. В результате анализа  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 89,9%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-бис( $\alpha,\alpha$ -диметилбензил)фенола.

### Пример 14

Стадия (14-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-

гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 2124 г (10,5 моль) бис(3-метилбутил)карбоната, 244,0 г (2,10 моль) гексаметилендиамина и 40,5 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 29,9 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (14-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1631 г дистиллята, когда осуществляют такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (14-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 77,6 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 22,4 мас.% 3-метил-1-бутанола.

Остаток после дистилляции, полученный в колбе, промывают 6,3 л н-гексана, и отфильтровывают белое твердое вещество. Когда полученное белое твердое вещество анализируют жидкостной хроматографией, находят, что белое твердое вещество содержит 99,8 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда белое твердое вещество анализируют газовой хроматографией, в нем не находят остаточного бис(3-метилбутил)карбоната.

Стадия (14-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К белому твердому веществу, полученному на стадии (14-2), добавляют 1762 г 2-фенилфенола (Aldrich Corp., США) и 65,4 г дилаурата дибутилолова и затем добавляют бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,030 к 2-фенилфенолу и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 19 часов, по линии 32 извлекают 290 г раствора. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 82,4%. Не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. Кроме того, в низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2-фенилфенола.

### Пример 15

Стадия (15-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 2427 г (12,0 моль) бис(3-метилбутил)карбоната, 232,4 г (2,0 моль) гексаметилендиамина и 38,6 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 25,5 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (15-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1969 г дистиллята, осуществляя такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (15-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 77,6 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 22,4 мас.% 3-метил-1-бутанола.

Остаток после дистилляции, полученный в колбе, промывают 6,3 л н-гексана, и отфильтровывают белое твердое вещество. Когда полученное белое твердое вещество анализируют жидкостной хроматографией, находят, что белое твердое вещество

содержит 99,8 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда белое твердое вещество анализируют газовой хроматографией, в нем не находят остаточного бис(3-метилбутил)карбоната.

Стадия (15-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К белому твердому веществу, полученному на стадии (15-2), добавляют 1762 г 2-фенилфенола и 65,4 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 19 часов, по линии 32 извлекают 253 г раствора. В результате анализа <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 75,5%. Не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. Кроме того, в низкипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2-фенилфенола.

### Пример 16

Стадия (16-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1916 г (11,0 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 255,6 г (2,20 моль) гексаметилендиамина и 21,2 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 31,4 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (16-2). Дистилляция низкипящего компонента

Получают 1473 г дистиллята, осуществляя такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (16-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 78,4 мас.% дибутилкарбоната и 21,6 мас.% н-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 95,8 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,006 к ди(н-бутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (16-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (16-2), добавляют 2397 г нонилфенола (Aldrich Corp., США) и 68,7 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит дибутилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,0012 к нонилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 15 часов, по линии 32 извлекают 282 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 76,1%. Не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. Кроме того,

в низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации нонилфенола.

#### **Пример 17**

Стадия (17-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1964 г (11,3 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 267,3 г (2,30 моль) гексаметилендиамина и 22,2 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 32,0 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (17-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1506 г дистиллята, осуществляя такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (17-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 77,6 мас.% дибутилкарбоната и 22,2 мас.% н-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 96,7 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, в остатке после дистилляции не обнаруживают дибутилкарбонат.

Стадия (17-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (17-2), добавляют 2509 г нонилфенола и 72,0 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 15 часов, по линии 32 извлекают 264 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 68,3%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации нонилфенола.

#### **Пример 18**

Стадия (18-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1777 г (10,2 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 237,0 г (2,04 моль) гексаметилендиамина и 19,7 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 27,1 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (18-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1631 г дистиллята, осуществляя дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (18-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,8 мас.% дибутилкарбоната и 17,2 мас.% н-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной

хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,1 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,006 к

ди(н-бутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (18-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (18-2), добавляют 1451 г фенола (для экстракции нуклеиновой кислоты, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и 60,9 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит дибутилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,00075 к фенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 259 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 79,5%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкикипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации фенола.

#### Пример 19

Стадия (19-1). Получение 3-метилбутилового эфира 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

В 5-л четырехгорлую колбу помещают 2080 г (10,3 моль) бис(3-метилбутил)карбоната и 318,5 г (1,87 моль) 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина (Aldrich Corp., США), в колбу опускают мешалку, и присоединяют к колбе холодильник Димрота и трехходовой кран. После замены воздуха внутри системы на азот четырехгорлую колбу погружают в масляную баню, нагретую до 100°C, затем добавляют 18,0 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и начинается реакция. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламин более не обнаруживается. Полученный раствор подают в колонку с насадкой из кислой ионообменной смолы на основе сульфоновой кислоты (амберлист-15 (шарики), Rohm and Haas Co.), из которой удалена влага, нагретую до 65°C с помощью наружной рубашки, и получают раствор, в котором метоксид натрия нейтрализован. В результате анализа раствора жидкостной хроматографией находят, что раствор содержит 30,7 мас.% 3-метилбутилового эфира 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты.

Стадия (19-2). Дистилляция низкикипящего компонента

Получают 1640 г дистиллята, когда низкикипящий компонент отгоняют таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (19-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). В результате анализа газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 80,3 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 19,6 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции

содержит 96,4 мас.% 3-метилбутилового эфира 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,001 к 3-метилбутиловому эфиру 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты.

Стадия (19-3). Получение изофорондиизоцианата термическим разложением 3-метилбутилового эфира 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (19-2), добавляют 2171 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 58,6 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0020 к 2,4-ди-трет-амилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 13 часов, по линии 32 извлекают 378 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% изофорондиизоцианата. Выход относительно 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина составляет 91,2%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают пентенов, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

#### Пример 20

Стадия (20-1). Получение н-бутилового эфира 3-((н-бутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (19-1) примера 19, за исключением того, что используют 1521 г (8,7 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 330,4 г (1,94 моль) 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина и 11,2 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 37,8 мас.% н-бутилового эфира 3-((н-бутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты.

Стадия (20-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1142 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (20-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). В результате анализа газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 75,0 мас.% дибутилкарбоната и 24,5 мас.% 1-бутанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции содержит 97,8 мас.% н-бутилового эфира 3-((н-бутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,007 к н-бутиловому эфиру 3-((н-бутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты.

Стадия (20-3). Получение изофорондиизоцианата термическим разложением н-бутилового эфира 3-((н-бутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-

триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (20-2), добавляют 1156 г 2,6-диметилфенола и 59,8 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит дибутилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,0014 к 2,6-диметилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 13 часов, по линии 57 извлекают 387 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% изофторондиизоцианата. Выход относительно 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина составляет 89,8%. Кроме того, не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,6-диметилфенола.

#### Пример 21

Стадия (21-1). Получение метилового эфира 3-(метилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (19-1) примера 19, за исключением того, что используют 975 г (10,8 моль) диметилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 306,5 г (1,80 моль) 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина и 6,9 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и не осуществляют нейтрализацию с использованием ионообменной смолы, и получают раствор, содержащий 39,9 мас.% метилового эфира 3-(метилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты.

Стадия (21-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 764 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (21-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). В результате анализа газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 85,1 мас.% диметилкарбоната и 14,8 мас.% метанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,2 мас.% метилового эфира 3-(метилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, в остатке после дистилляции не обнаруживают диметилкарбоната.

Стадия (21-3). Получение изофторондиизоцианата термическим разложением метилового эфира 3-(метилоксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (21-2), добавляют 1219 г 2,4,6-триметилфенола и 56,6 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 16 часов, по линии 57 извлекают 362 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% изофторондиизоцианата. Выход относительно 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина составляет 90,5%. Кроме того, не

обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4,6-триметилфенола.

#### 5 **Пример 22**

Стадия (22-1). Получение 3-метилбутилового эфира 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

10 В 10-л четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и трубкой для подачи газа, помещают 301,4 г (1,77 моль) 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина, 212,4 г (3,4 моль) мочевины и 3120 г 3-метил-1-бутанола. Колбу погружают в масляную баню, предварительно нагретую до 155°C, и осуществляют взаимодействие, в то время как пропускают азот со  
15 скоростью 20 л/час через шаровой фильтр, достигающий дна реактора. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексилламин более не обнаруживается. Раствор, содержащий аммиак, удаляют из верхней части  
20 реактора.

Колбу соединяют с роторным испарителем, к которому присоединена масляная баня, снабженная терморегулятором, вакуумный насос и регулятор вакуума, устанавливают температуру масляной бани 130°C, отгоняют низкокипящий компонент при давлении 0,02 кПа, и в колбе получают остаток после дистилляции.

25 Когда остаток после дистилляции анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 99,0 мас.% 3-метилбутилового эфира 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой  
30 хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит мочевины в молярном отношении 0,005 к 3-метилбутиловому эфиру 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты.

35 Стадия (22-2). Получение изофорондиизоцианата термическим разложением 3-метилбутилового эфира 3-((3-метилбутил)оксикарбониламинометил)-3,5,5-триметилциклогексилкарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (22-1), добавляют 1305 г 2-трет-бутилфенола и 54,9 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

40 Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит мочевины в стехиометрическом отношении 0,0010 к 2-трет-бутилфенолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2 с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 347 г раствора. В результате анализа <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.%  
45 изофорондиизоцианата. Выход относительно 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексиламина составляет 88,4%. Кроме того, не обнаруживают веществ, после реакции прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают бутенов, которые  
50 предположительно образуются при денатурации 2-трет-бутилфенола.

#### **Пример 23**

Стадия (23-1). Получение бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата  
В 5-л четырехгорлую колбу помещают 2124 г (10,5 моль) бис(3-

метилбутил)карбоната и 368,1 г (1,75 моль) 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) (Aldrich Corp., США), в колбу опускают мешалку, и присоединяют к колбе холодильник Димрота и трехходовой кран. После замены воздуха внутри системы на азот четырехгорлую колбу погружают в масляную баню, нагретую до 100°C, затем добавляю<sup>5</sup> т 6,8 г метоксида натрия, и начинается реакция. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 4,4'-метиленбис(циклогексиламин) более не обнаруживается. Полученный раствор подают в колонку с насадкой из кислой ионообменной смолы на основе сульфоновой кислоты (амберлист-15 (шарики), Rohm and Haas Co.), из которой удалена влага, нагретую до 65°C с помощью наружной рубашки, и получают раствор, в котором метоксид натрия нейтрализован. В результате анализа раствора жидкостной хроматографией находят, что раствор содержит 30,6 мас.% ди(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата.

<sup>15</sup> Стадия (23-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1658 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (23-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). В результате анализа газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,2 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 17,8 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,3 мас.% бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,012 к бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамату.

<sup>30</sup> Стадия (23-3). Получение 4,4'-метиленди(циклогексизоцианата) термическим разложением бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (23-2), добавляют 1305 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 54,9 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0022 к 2,4-ди-трет-амилфенолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 404 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% 4,4'-метиленди(циклогексизоцианата). Выход относительно 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) составляет 88,2%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают пентенов, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

#### <sup>45</sup> Пример 24

Стадия (24-1). Получение бис(н-бутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата

Осуществляют такой же способ, как на стадии (23-1) примера 23, за исключением того, что используют 2090 г (12,0 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 420,7 г (2,0 моль) 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) и 11,6 г метоксида натрия, и получают раствор, содержащий 32,4 мас.% бис(н-бутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата.

Стадия (24-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1683 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (24-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,7 мас.% дибутилкарбоната и 17,2 мас.% 1-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 97,6 мас.% ди(н-бутил)-4,4'-метилendiциклогексилкарбамата. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,007 к ди(н-бутил)-4,4'-метилendiциклогексилкарбамату.

Стадия (24-3). Получение 4,4'-метилendi(циклогексизоцианата) термическим разложением ди(н-бутил)-4,4'-метилendiциклогексилкарбамата

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (24-2), добавляют 1215 г 2,6-ксиленола и 62,9 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит дибутилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,0014 к 2,6-ксиленолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 470 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% 4,4'-метилendi(циклогексизоцианата). Выход относительно 4,4'-метиленбис(циклогексилamina) составляет 89,6%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,6-ксиленола.

#### Пример 25

Стадия (25-1). Получение диметил-4,4'-метилendiциклогексилкарбамата

Осуществляют такой же способ, как на стадии (23-1) примера 23, за исключением того, что используют 1390 г (15,4 моль) диметилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 462,8 г (2,2 моль) 4,4'-метиленбис(циклогексилamina) и 8,5 г метоксида натрия и осуществляют нейтрализацию ионообменной смолой, и получают раствор, содержащий 38,5 мас.% диметил-4,4'-метилendiциклогексилкарбамата.

Стадия (25-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1134 г дистиллята, осуществляя дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (25-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 87,6 мас.% диметилкарбоната и 12,3 мас.% метанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,6 мас.% диметил-4,4'-метилendiциклогексилкарбамата. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит диметилкарбонат в молярном отношении 0,002 к диметил-4,4'-метилendiциклогексилкарбамату.

Стадия (25-3). Получение 4,4'-метилendi(циклогексизоцианата) термическим разложением диметил-4,4'-метилendiциклогексилкарбамата

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (25-2), добавляют 1487 г 2,4,6-

триметилфенола и 69,0 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит диметилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,00040 к 2,4,6-триметилфенолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 487 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% 4,4'-метиленди(циклогексизоцианата). Выход относительно 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) составляет 84,4%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4,6-триметилфенола.

#### Пример 26

Стадия (26-1). Получение бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата В 10-л четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и трубкой для подачи газа, помещают 420,7 г (2,0 моль) 4,4'-метиленбис(циклогексиламина), 240 г (2,0 моль) мочевины и 3526 г 3-метил-1-бутанола. Колбу погружают в масляную баню (ОВН-24, Masuda Corp., Япония), предварительно нагретую до  $155^\circ\text{C}$ , и осуществляют взаимодействие, в то время как пропускают азот со скоростью 20 л/час через шаровой фильтр, достигающий дна реактора. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 4,4'-метиленбис(циклогексилламин) более не обнаруживается. Раствор, содержащий аммиак, удаляют из верхней части реактора.

Колбу соединяют с роторным испарителем, к которому присоединена масляная баня, снабженная терморегулятором, вакуумный насос и регулятор вакуума, устанавливают температуру масляной бани  $130^\circ\text{C}$ , отгоняют низкокипящий компонент при давлении 0,02 кПа, и в колбе получают остаток после дистилляции. Когда остаток после дистилляции анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 99,0 мас.% бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит мочевины в молярном отношении 0,004 к бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамату.

Стадия (26-2). Получение 4,4'-метиленди(циклогексизоцианата) термическим разложением бис(3-метилбутил)-4,4'-метилендициклогексилкарбамата

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (26-1), добавляют 1765 г 2-трет-бутилфенола и 61,9 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит мочевины в стехиометрическом отношении 0,00067 к 2-трет-бутилфенолу. Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора, по линии 57 извлекают 452 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% 4,4'-метиленди(циклогексизоцианата). Выход относительно 4,4'-метиленди(циклогексиламина) составляет 86,1%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают бутенов, которые предположительно образуются при денатурации 2-трет-бутилфенола.

#### Пример 27

Стадия (27-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

В 5-л четырехгорлую колбу помещают 2791 г (13,8 моль) бис(3-метилбутил)карбоната и 281 г (2,3 моль) 2,4-толуолдиамин (Aldrich Corp., США), в колбу опускают мешалку, и присоединяют к колбе холодильник Димрота и трехходовой кран. После замены воздуха внутри системы на азот четырехгорлую колбу погружают в масляную баню, нагретую до 80°C, затем добавляют 13,3 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и начинается реакция. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 2,4-толуолдиамин более не обнаруживается. Полученный раствор подают в колонку с насадкой из кислой ионообменной смолы на основе сульфоновой кислоты (амберлист-15 (шарики), Rohm and Haas Co.), из которой удалена влага, нагретую до 80°C с помощью наружной рубашки, и получают раствор, в котором метоксид натрия нейтрализован. В результате анализа раствора жидкостной хроматографией находят, что раствор содержит 25,6 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты.

Стадия (27-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 2268 г дистиллята, когда низкокипящий компонент отгоняют таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (27-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). В результате анализа газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,6 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 17,1 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции содержит 96,7 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,010 к бис(3-метилбутиловому) эфиру толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты.

Стадия (27-3). Получение толуол-2,4-диизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (27-2), добавляют 2639 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 71,2 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0020 к 2,4-ди-трет-амилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 14 часов, по линии 32 извлекают 368 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% толуол-2,4-диизоцианата. Выход относительно 2,4-толуолдиамин составляет 92,1%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают пентенов, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

#### Пример 28

Стадия (28-1). Получение ди(н-бутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (27-1) примера 27, за исключением

того, что используют 1655 г (9,5 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 232 г (1,9 моль) 2,4-толуолдиамина и 3,7 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 32,1 мас.% ди(н-бутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты.

5 Стадия (28-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1273 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (28-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1).

10 При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 78,3 мас.% дибутилкарбоната и 21,7 мас.% 1-бутанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,3 мас.% ди(н-бутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты. Кроме того, когда  
15 остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,007 к ди(н-бутиловому) эфиру толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты.

20 Стадия (28-3). Получение толуол-2,4-диизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (28-2), добавляют 1148 г 2,6-диметилфенола и 59,4 г ацетата кобальта и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор  
25 содержит дибутилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,0014 к 2,6-диметилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 16 часов, по линии  
30 извлекают 297 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% толуол-2,4-диизоцианата. Выход относительно 2,4-толуолдиамина составляет 90,0%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,6-диметилфенола.

### 35 Пример 29

Стадия (29-1). Получение диметилового эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (27-1) примера 27, за исключением того, что используют 1137 г (12,6 моль) метилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 256,6 г (2,10 моль) 2,4-толуолдиамина и 8,1 г  
40 метоксида натрия (28% раствор в метаноле, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и осуществляют нейтрализацию ионообменной смолой, и получают раствор, содержащий 35,3 мас.% диметилового эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты.

Стадия (29-2). Дистилляция низкокипящего компонента

45 Получают 895 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (29-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1).  
50 При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 85,1 мас.% диметилкарбоната и 14,8 мас.% метанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 97,9 мас.% диметилового эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток

после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит диметилкарбонат в молярном отношении 0,001 к диметилловому эфиру толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты.

Стадия (29-3). Получение толуол-2,4-диизоцианата термическим разложением диметиллового эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (29-2), добавляют 1413 г 2,4,6-триметилфенола и 65,6 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит диметилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,00020 к 2,4,6-триметилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, за исключением того, что используют полученный раствор и время реакции составляет 15 часов, по линии 57 извлекают 321 г раствора. В результате анализа раствора  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% толуол-2,4-диизоцианата. Выход относительно 2,4-толуолдиамин составляет 88,0%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4,6-триметилфенола.

### Пример 30

Стадия (30-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

В 10-л четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и трубкой для подачи газа, помещают 232,1 г (1,9 моль) 2,4-толуолдиамина, 239,4 г (4,0 моль) мочевины и 3349,7 г 3-метил-1-бутанола. Колбу погружают в масляную баню, предварительно нагретую до 155°C, и осуществляют взаимодействие, в то время как пропускают азот со скоростью 20 л/час через шаровой фильтр, достигающий дна реактора. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 2,4-толуолдиамин более не обнаруживается. Раствор, содержащий аммиак, удаляют из верхней части реактора.

Колбу соединяют с роторным испарителем, к которому присоединена масляная баня, снабженная терморегулятором, вакуумный насос и регулятор вакуума, устанавливают температуру масляной бани 130°C, отгоняют низкокипящий компонент при давлении 0,02 кПа, и в колбе получают остаток после дистилляции. Когда остаток после дистилляции анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 99,0 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит мочевины в молярном отношении 0,003 к бис(3-метилбутиловому) эфиру толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты.

Стадия (30-2). Получение толуол-2,4-диизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира толуол-2,4-дикарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (30-1), добавляют 2613 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 58,7 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит мочевины в стехиометрическом отношении 0,00050 к 2,4-ди-трет-амилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1 с использованием

полученного раствора, за исключением того, что время реакции составляет 14 часов, по линии 32 извлекают 285 г раствора. В результате анализа <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% толуол-2,4-диизоцианата. Выход относительно 2,4-толуолдиамин составляет 86,1%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают пентенов, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

### Пример 31

Стадия (31-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

В 5-л четырехгорлую колбу помещают 2184 г (10,8 моль) бис(3-метилбутил)карбоната и 357 г (1,8 моль) 4,4'-метилendiанилина (Aldrich Corp., США), в колбу опускают мешалку и присоединяют к колбе холодильник Димрота и трехходовой кран. После замены воздуха внутри системы на азот четырехгорлую колбу погружают в масляную баню, нагретую до 80°C, затем добавляют 17,4 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и начинается реакция. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 4,4'-метилendiанилин более не обнаруживается. Полученный раствор подают в колонну с насадкой из кислой ионообменной смолы на основе сульфоновой кислоты (амберлист-15 (шарики), Rohm and Haas Co.), из которой удалена влага, нагретую до 80°C с помощью наружной рубашки, и получают раствор, в котором метоксид натрия нейтрализован. В результате анализа раствора жидкостной хроматографией находят, что раствор содержит 29,7 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты.

Стадия (31-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1772 г дистиллята, когда низкокипящий компонент отгоняют таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (31-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). В результате анализа газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,3 мас.% бис(3-метилбутил)карбоната и 17,7 мас.% 3-метил-1-бутанола. Кроме того, в результате анализа жидкостной хроматографией остатка после дистилляции, полученного в колбе, находят, что остаток после дистилляции содержит 96,6 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит бис(3-метилбутил)карбонат в молярном отношении 0,014 к бис(3-метилбутиловому) эфиру N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты.

Стадия (31-3). Получение 4,4'-дифенилметандиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (31-2), добавляют 2086 г 2,4-ди-трет-амилфенола и 56,3 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении 0,0028 к 2,4-ди-трет-амилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, за исключением того,

что используют полученный раствор и время реакции составляет 15 часов, по линии 57  
извлекают 423 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что  
раствор содержит 99 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Выход относительно 4,4'-  
метилендианилина составляет 94,0%. Кроме того, после реакции не обнаруживают  
веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В  
низкокипящем компоненте не обнаруживают пентенов, которые предположительно  
образуются при денатурации 2,4-ди-трет-амилфенола.

### Пример 32

Стадия (32-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (31-1) примера 31, за исключением того, что используют 1820 г (10,5 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 376,7 г (1,9 моль) 4,4'-метилендианилина (Aldrich Corp., США) и 7,3 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония), и получают раствор, содержащий 34,2 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты.

Стадия (32-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1435 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (32-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 80,6 мас.% дибутилкарбоната и 19,1 мас.% 1-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,1 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,012 к ди(н-бутиловому) эфиру N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты.

Стадия (32-3). Получение 4,4'-дифенилметандиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (32-2), добавляют 2310 г 2,6-диметилфенола и 59,8 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит дибутилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,0012 к 2,6-диметилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора и тем исключением, что время реакции составляет 15 часов, по линии 57 извлекают 430 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Выход относительно 4,4'-метилендианилина составляет 90,6%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,6-диметилфенола.

### Пример 33

Стадия (33-1). Получение диметилового эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (31-1) примера 31, за исключением того, что используют 957 г (10,6 моль) диметилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 396,5 г (2,0 моль) 4,4'-метилендианилина и 3,9 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и осуществляют нейтрализацию ионообменной смолой, и получают раствор, содержащий 34,2 мас.% диметилового эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты.

Стадия (33-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 724 г дистиллята, когда осуществляют дистилляцию низкокипящего компонента таким же способом, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (33-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,4 мас.% диметилкарбоната и 17,5 мас.% метанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 99,1 мас.% диметилового эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит диметилкарбонат в молярном отношении 0,002 к диметиловому эфиру N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты.

Стадия (33-3). Получение 4,4'-дифенилметандиизоцианата термическим разложением диметилового эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (33-2), добавляют 2714 г 2,4,6-триметилфенола и 63,4 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит диметилкарбонат в стехиометрическом отношении 0,0020 к 2,4,6-триметилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2 с использованием полученного раствора и тем исключением, что время реакции составляет 15 часов, по линии 57 извлекают 448 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Выход относительно 4,4'-метилендианилина составляет 89,7%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают соединений, которые предположительно образуются при денатурации 2,4,6-триметилфенола.

#### Пример 34

Стадия (34-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

В 10-л четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и трубкой для подачи газа, помещают 376,3 г (1,9 моль) 4,4'-метилендианилина, 250,8 г (4,2 моль) мочевины и 3684 г 3-метил-1-бутанола. Колбу погружают в масляную баню, предварительно нагретую до 155°C, и осуществляют взаимодействие, в то время как пропускают азот со скоростью 20 л/час через шаровой фильтр, достигающий дна реактора. Берут соответственно образцы реакционной жидкости и подвергают анализу ЯМР, и реакцию заканчивают в то время, когда 4,4'-метилендианилин более не обнаруживается. Раствор, содержащий аммиак, удаляют из верхней части реактора.

Колбу соединяют с роторным испарителем, к которому присоединена масляная баня, снабженная терморегулятором, вакуумный насос и регулятор вакуума, устанавливают температуру масляной бани 130°C, отгоняют низкокипящий компонент при давлении 0,02 кПа, и в колбе получают остаток после дистилляции.

Когда остаток после дистилляции анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 98,4 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит мочевины в молярном отношении 0,007 к бис(3-метилбутилового) эфиру N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты.

Стадия (34-2). Получение 4,4'-дифенилметандиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-(4,4'-метандиилдифенил)бискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (34-1), добавляют 2304 г 2,4-ди-трет-бутилфенола и 58,8 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор. Когда полученный раствор анализируют газовой хроматографией, находят, что раствор содержит мочевины в стехиометрическом отношении 0,0012 к 2,4-ди-трет-бутилфенолу.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (2-3) примера 2, с использованием полученного раствора и с тем исключением, что время реакции составляет 15 часов, по линии 57 извлекают 419 г раствора. В результате анализа <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Выход относительно 4,4'-метилендианилина составляет 88,2%. Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают бутенов, которые предположительно образуются при денатурации 2,4-ди-трет-бутилфенола.

### Пример 35

Гексаметилендиизоцианат получают в установке, показанной на фиг.4.

Стадия (35-1). Получение бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Бак с мешалкой 601 (внутренний объем 10 л) нагревают до 80°C. В бак с мешалкой 601 по линии 60 подают предварительно нагретый до 80°C бис(3-метилбутил)карбонат со скоростью 589 г/час при перекрытой линии 62, и одновременно по линии 61 подают смешанный раствор гексаметилендиамина, 3-метил-1-бутанола и метоксида натрия (28% раствор в метаноле) (соотношение в смеси: 50 частей гексаметилендиамина/50 частей 3-метил-1-бутанола/4,2 части метоксида натрия) со скоростью 128 г/час. Через 5 часов линию 62 открывают при перекрытой линии 63, реакционную жидкость подают в колонну с ионообменной смолой 613 с насадкой кислой ионообменной смолой на основе сульфоновой кислоты (амберлист-15 (шарики, Rohm and Haas Co.), из которой удалена влага, нагретой до 80°C наружной рубашкой, для нейтрализации метоксида натрия, и затем реакционную жидкость подают в резервуар 602 по линии 81. В линии 62 и линии 81 поддерживают температуру 80°C во избежание выпадения в осадок твердых веществ из реакционной жидкости.

Когда реакционную жидкость, поданную в резервуар 602, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что реакционная жидкость содержит 25,4 мас.% бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (35-2). Способ дистилляции низкокипящего компонента

Выпарной аппарат с тонкой пленкой 603 (площадь теплопроводящей поверхности  $0,2 \text{ м}^2$ , Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония) нагревают до  $150^\circ\text{C}$ , и устанавливают давление внутри аппарата примерно  $0,02 \text{ кПа}$ .

5 Раствор, хранящийся в резервуаре 602, подают в выпарной аппарат с тонкой пленкой 603 по линии 63 со скоростью  $717 \text{ г/час}$ , где низкокипящий компонент, содержащийся в растворе, отгоняется. Отогнанный низкокипящий компонент извлекают из выпарного аппарата с тонкой пленкой 603 по линии 64. С другой стороны, высококипящий компонент извлекают из выпарного аппарата с тонкой пленкой 603 по линии 65, в которой поддерживают температуру  $150^\circ\text{C}$ , и подают в бак с мешалкой 604, в котором поддерживают температуру  $120^\circ\text{C}$ . В то же время по линии 66 в бак с мешалкой 604 подают  $2,4\text{-ди-трет-амилфенол}$  со скоростью  $618 \text{ г/час}$ , и в бак с мешалкой 604 по линии 67 подают дилаурат дибутилолова со скоростью  $16,7 \text{ г/час}$ .

15 Смешанную жидкость, полученную в баке с мешалкой 604, подают в резервуар 605 по линии 68 при перекрытой линии 69 и хранят в резервуаре 605. Когда раствор, хранящийся в резервуаре 605, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что раствор содержит  $22,2 \text{ мас.}\%$  бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, при анализе газовой хроматографией, находят, что раствор содержит бис(3-метилбутил)карбонат в стехиометрическом отношении  $0,0024$  к  $2,4\text{-ди-трет-амилфенолу}$ .

20 Стадия (35-3). Способ получения гексаметилендиизоцианата термическим разложением бис(3-метилбутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

25 Раствор, хранящийся в резервуаре 605, по линии 69 подают в выпарной аппарат с тонкой пленкой 606 (площадь теплопроводящей поверхности  $0,2 \text{ м}^2$ , Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Япония), нагретый до  $200^\circ\text{C}$ , с установленным давлением внутри аппарата примерно  $1,3 \text{ кПа}$ , со скоростью  $818 \text{ г/час}$ . Газообразный компонент, содержащий гексаметилендиизоцианат, изоамиловый спирт и  $2,4\text{-ди-трет-амилфенол}$ , отводят по линии 73, подведенной к верхней части выпарного аппарата с тонкой пленкой 606. Газообразный компонент подают в дистилляционную колонну 607, где отделяют изоамиловый спирт, после чего часть высококипящего компонента возвращают в выпарной аппарат с тонкой пленкой 606 через линию 71 по линии 70, подведенной к днищу выпарного аппарата с тонкой пленкой 606. Газообразный компонент, содержащий гексаметилендиизоцианат и  $2,4\text{-ди-трет-амилфенол}$ , отводят по линии 77, подведенной к дистилляционной колонне 607, и подают в дистилляционную колонну 610. В дистилляционной колонне 610 осуществляют отделение гексаметилендиизоцианата. После осуществления реакции в течение  $12$  часов по линии 78 извлекают  $965 \text{ г}$  раствора, и в результате анализа  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР находят, что раствор содержит  $99 \text{ мас.}\%$  гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет  $90,6\%$ . Кроме того, после реакции не обнаруживают веществ, прилипших к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой. В низкокипящем компоненте не обнаруживают пентенов, которые предположительно образуются при денатурации  $2,4\text{-ди-трет-амилфенола}$ .

#### Сравнительный пример 1

50 Стадия (А-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют  $2012 \text{ г}$  ( $11,6 \text{ моль}$ ) дибутилкарбоната вместо бис(3-

метилбутил)карбоната, и используют 244,0 г (2,10 моль) гексаметилендиамина и 20,3 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 28,9 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (А-2). Дистилляция низкокипящего компонента

5 Получают 1527 г дистиллята, осуществляя такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (А-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 81,0 мас.% дибутилкарбоната  
10 и 19,1 мас.% н-бутанола. Кроме того, когда остаток после дистилляции, полученный в колбе, анализируют жидкостной хроматографией, находят, что остаток после дистилляции содержит 95,3 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда остаток после дистилляции анализируют газовой хроматографией, находят, что остаток после дистилляции  
15 содержит дибутилкарбонат в молярном отношении 0,006 к ди(н-бутиловому) эфиру N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (А-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

20 К остатку после дистилляции, полученному на стадии (А-2), добавляют 2430 г бензилбутилфталата (высококачественный реагент, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и 63,1 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, с использованием полученного раствора, с тем исключением, что время реакции составляет 13 часов, по  
25 линии 32 извлекают 208 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 59,0%. Кроме того, после реакции обнаруживают черное вещество, прилипшее к внутренней стороне выпарного  
30 аппарата с тонкой пленкой.

### **Сравнительный пример 2**

Стадия (В-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

35 Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1986 г (11,4 моль) дибутилкарбоната вместо бис(3-метилбутил)карбоната, и используют 228 г (1,90 моль) гексаметилендиамина и 18,3 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле), и получают раствор, содержащий 26,7 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

40 Стадия (В-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1606 г дистиллята, осуществляя такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (В-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,8 мас.% дибутилкарбоната  
45 и 17,1 мас.% н-бутанола.

Остаток после дистилляции, полученный в колбе, промывают 6,3 л н-гексана, и затем отфильтровывают белое твердое вещество. Когда полученное белое твердое вещество анализируют жидкостной хроматографией, находят, что белое твердое  
50 вещество содержит 99,8 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда белое твердое вещество анализируют газовой хроматографией, в белом твердом веществе не находят остаточного дибутилкарбоната.

Стадия (В-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (В-2), добавляют 2430 г бензилбутилфталата (высококачественный реагент, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и 63,1 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, с использованием полученного раствора, с тем исключением, что время реакции составляет 13 часов, по линии 32 извлекают 173 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 54,4%. Кроме того, после реакции обнаруживают черное вещество, прилипшее к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой.

### Сравнительный пример 3

Стадия (С-1). Получение ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

Осуществляют такой же способ, как на стадии (1-1) примера 1, за исключением того, что используют 1955 г (11,2 моль) дибутилкарбоната, 217,3 г (1,87 моль) гексаметилендиамина и 18,0 г метоксида натрия (28% раствор в метаноле, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония), и получают раствор, содержащий 26,7 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты.

Стадия (С-2). Дистилляция низкокипящего компонента

Получают 1600 г дистиллята, осуществляя такой же способ, как на стадии (1-2) примера 1, с использованием раствора, полученного на стадии (С-1), вместо раствора, полученного на стадии (1-1). При анализе газовой хроматографией находят, что дистиллят представляет собой раствор, содержащий 82,8 мас.% дибутилкарбоната и 17,1 мас.% н-бутанола.

Остаток после дистилляции, полученный в колбе, промывают 5,9 л н-гексана, и затем отфильтровывают белое твердое вещество. Когда полученное белое твердое вещество анализируют жидкостной хроматографией, находят, что белое твердое вещество содержит 99,8 мас.% ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты. Кроме того, когда белое твердое вещество анализируют газовой хроматографией, в белом твердом веществе не находят остаточного дибутилкарбоната.

Стадия (С-3). Получение гексаметилендиизоцианата термическим разложением ди(н-бутилового) эфира N,N'-гександиилбискарбаминовой кислоты

К остатку после дистилляции, полученному на стадии (С-2), добавляют 2430 г бензилбутилфталата (высококачественный реагент, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Япония) и 63,1 г дилаурата дибутилолова и получают гомогенный раствор.

Осуществляя такой же способ, как на стадии (1-3) примера 1, с использованием полученного раствора, за исключением того, что раствор хранят в течение 150 часов в сырьевом резервуаре 201, нагретом до 80°C, и время реакции составляет 13 часов, по линии 32 извлекают 159 г раствора. В результате анализа раствора <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР находят, что раствор содержит 99 мас.% гексаметилендиизоцианата. Выход относительно гексаметилендиамина составляет 50,7%. Кроме того, после реакции обнаруживают черное вещество, прилипшее к внутренней стороне выпарного аппарата с тонкой пленкой.

### Промышленная применимость

Так как способ получения изоцианата по настоящему изобретению позволяет

эффективно получать изоцианат без использования в высшей степени токсичного фосгена, способ получения изоцианата по настоящему изобретению является весьма применимым в промышленном масштабе и имеет коммерческую ценность.

5

### Формула изобретения

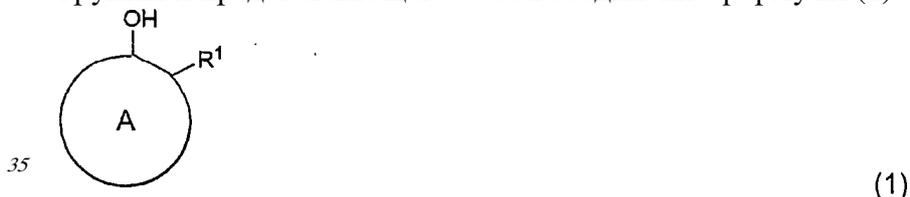
1. Способ получения изоцианата посредством подвергания эфира карбаминовой кислоты, представленного следующей формулой (3)



где  $R^3$  представляет собой группу, выбранную из линейной алкильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода; бис( $C_5$ - $C_6$ циклоалкил)алкильной группы, содержащей от 11 до 20 атомов углерода;  $C_5$ - $C_6$ -циклоалкилалкильной группы, содержащей от 6 до 20 атомов углерода, причем циклоалкильное кольцо может быть замещено 1-3 заместителями, выбранными из алкила, содержащего от 1 до 8 атомов углерода; и ароматической группы, содержащей от 6 до 20 атомов углерода и имеющей 1 или 2 бензольных кольца, причем бензольное кольцо может быть замещено 1-3 заместителями, выбранными из алкила, содержащего от 1 до 8 атомов углерода; при этом  $R^3$  имеет валентность  $n$ ,

$R^4$  представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, и  $n$  равен 2,

реакции термического разложения, где реакцию термического разложения осуществляют в присутствии ароматического гидроксисоединения, имеющего заместитель по меньшей мере в одном ортоположении относительно гидроксильной группы и представляющего собой соединение формулы (1)

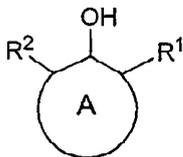


где кольцо А представляет собой бензольное кольцо, которое может содержать дополнительный заместитель  $R^2$  в другом ортоположении по отношению к гидроксигруппе;

$R^1$  представляет собой группу, отличную от атома водорода, представляющую собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; алкоксигруппу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; или фенилалкильную группу, содержащую от 7 до 20 атомов углерода;

дополнительный заместитель  $R^2$  выбирается из водорода или алкильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода; при этом кольцо А также может быть замещено еще одним дополнительным заместителем, выбранным из водорода, алкильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода; или фенилалкильной группы, содержащей от 7 до 20 атомов углерода.

2. Способ по п.1, в котором ароматическое гидроксисоединение представляет собой соединение, представленное следующей формулой (2)



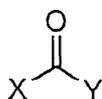
(2)

где А, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> имеют значения, указанные выше.

3. Способ по п.2, где в приведенной выше формуле (2) общее число атомов углерода, входящих в состав R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>, составляет от 2 до 20.

4. Способ по п.1, в котором эфир алифатической карбаминовой кислоты представляет собой соединение, представленное формулой (3), в которой R<sup>3</sup> представляет собой группу, выбранную из линейной алкильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкилалкильной группы, содержащей от 6 до 20 атомов углерода.

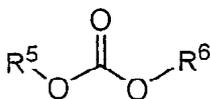
5. Способ по п.1, в котором реакцию разложения осуществляют в присутствии ароматического гидроксисоединения, имеющего заместитель, и дополнительно производного угольной кислоты, представляющего собой соединение следующей формулы (4)



(4)

где каждый из X и Y представляет собой независимо алкоксигруппу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или аминогруппу.

6. Способ по п.5, в котором производное угольной кислоты представляет собой эфир угольной кислоты, представленный следующей формулой (5)



(5)

где каждый из R<sup>5</sup> и R<sup>6</sup> представляет собой независимо алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода.

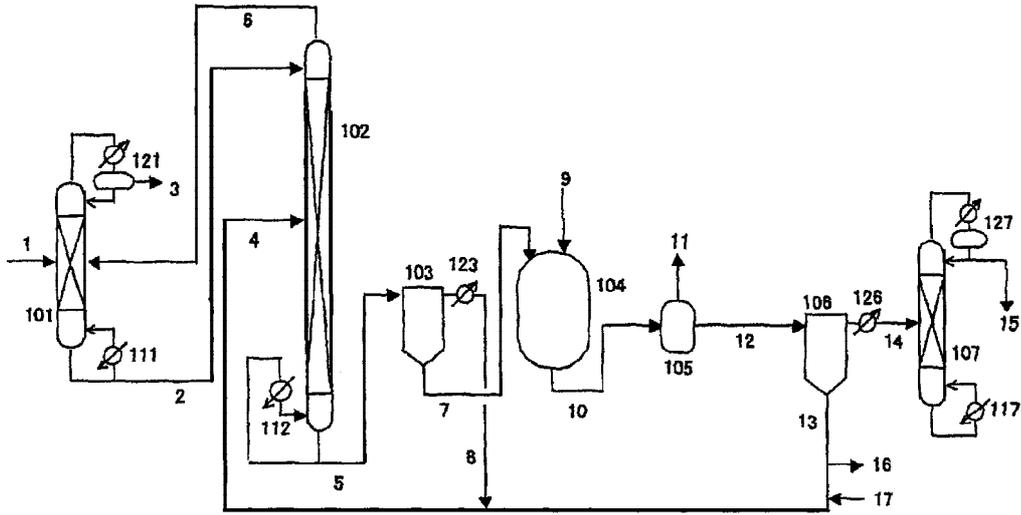
7. Способ по п.5, в котором производное угольной кислоты представляет собой мочевины.

8. Способ по п.1, в котором эфир карбаминовой кислоты подают в реактор, в котором осуществляют реакцию разложения, в форме смеси с ароматическим гидроксисоединением, имеющим заместитель.

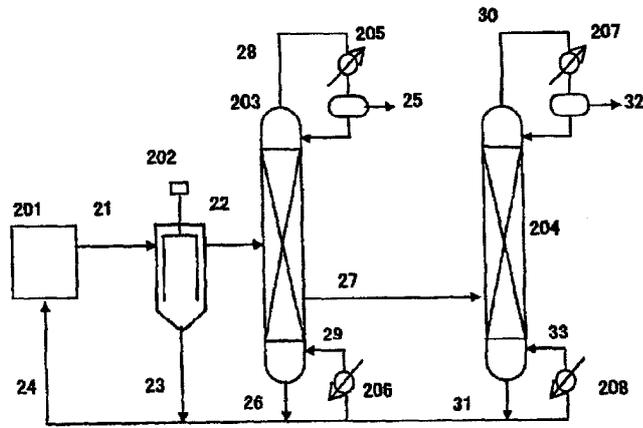
9. Способ по п.5, в котором эфир карбаминовой кислоты подают в реактор, в котором осуществляют реакцию разложения, в форме смеси с производным угольной кислоты.

10. Способ по п.9, в котором эфир карбаминовой кислоты подают в реактор, в котором осуществляют реакцию разложения, в форме смеси с производным угольной кислоты и ароматическим гидроксисоединением, имеющим заместитель.

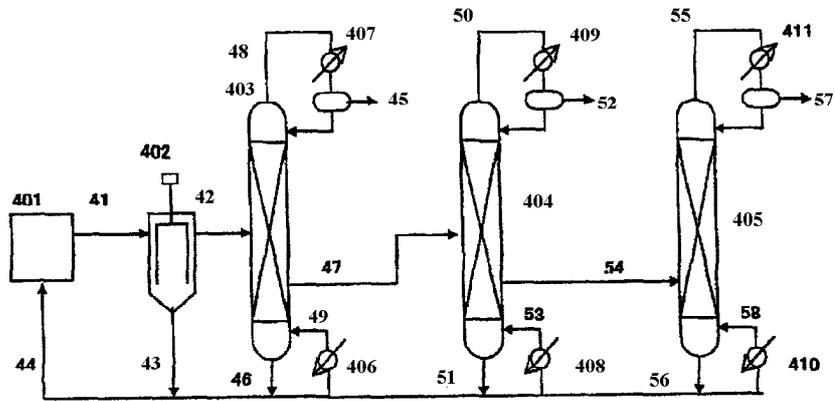
11. Способ по п.8 или 9, в котором низкокипящий компонент, образовавшийся при реакции разложения, извлекают из реактора в форме газообразного компонента, и весь раствор или часть раствора, содержащего эфир карбаминовой кислоты и/или ароматическое гидроксисоединение, имеющее заместитель, извлекают из донной части реактора.



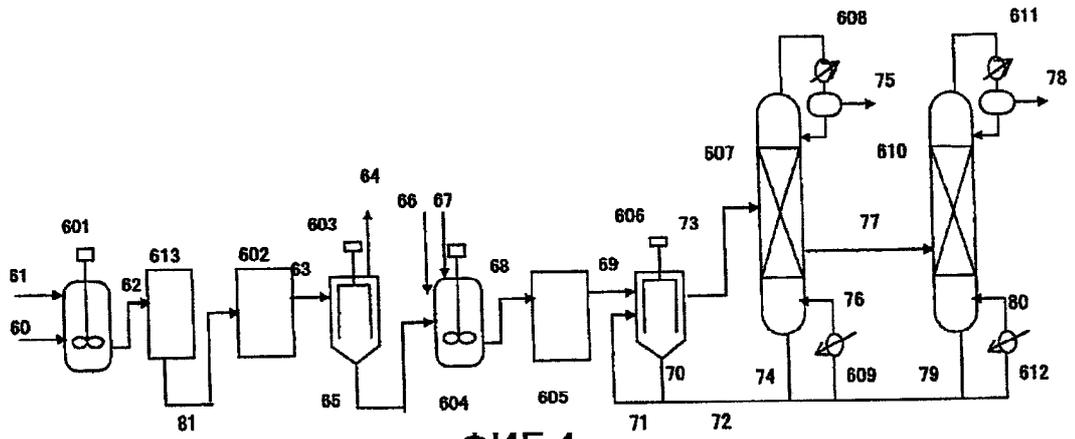
ФИГ.1



ФИГ.2



ФИГ.3



ФИГ.4