



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 398 749 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1630/92

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C01C 3/14**

(22) Anmeldetag: 13. 8.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1994

(45) Ausgabetag: 25. 1.1995

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS2461676 US-PS3314754 EP-A 416236

(73) Patentinhaber:

CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H.  
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

HACKL KURT A. DIPL.ING. DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
MÜLLNER MARTIN DIPL.ING. DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).  
SCHULZ ERICH  
ANSFELDEN, OBERÖSTERREICH (AT).  
STERN GERHARD DIPL.ING. DR.  
SONNBERG I. M., OBERÖSTERREICH (AT).  
FALK HEINZ DR.  
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANSÄURE DURCH ZERSETZEN VON N,N-DISUBSTITUIERTEN HARNSTOFFEN

(57) Verfahren zur Herstellung von Isocyan Säure, dadurch gekennzeichnet, daß N,N-disubstituierte Harnstoffe bei erhöhter Temperatur in ein schwererflüchtiges, sekundäres Amin und in Isocyan Säure, die über Kopf abgezogen wird, zersetzt werden.

AT 398 749 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyan säure durch Zersetzen von N,N-disubstituierten Harnstoffen.

Isocyan säure stellt auf Grund ihrer hohen Reaktivität einen wertvollen C-1 Baustein für die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen dar.

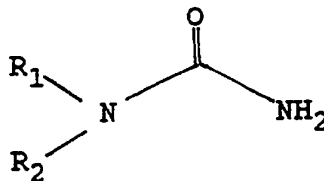
5 Ihre Herstellung kann nach EP-A-0 124 704 durch Erhitzen von geschmolzenem Harnstoff in einer Wirbelschicht erfolgen, wobei ein Isocyan säure-Ammoniak-Gemisch erhalten wird. Die Isolierung der Isocyan säure aus diesem Gemisch bereitet jedoch Schwierigkeiten, da sich beim Abkühlen des Ammoniak-Isocyan säuregemisches Ammoniumisocyanat bildet, das sehr leicht wieder zu Harnstoff isomerisiert.

10 Aus Chemical Abstracts Vol. 81 (1974) 172444m und Vol. 82 (1975) 173135u ist die thermische Zersetzung von Harnstoff unter Abtrennung von Ammoniak bekannt, wobei sich jedoch ein Feststoff, nämlich Cyanursäure, bildet, die bei 330 bis 600 °C zu Isocyan säure zersetzt werden muß. Die Zersetzung verläuft nur langsam und unvollständig. In EP-A-0416236 werden zwar verbesserte Abtrennungsverfahren für Ammoniak aus Isocyan säure-Ammoniak Gemischen durch Zugabe von tertiären Aminen oder Ethern beschrieben, Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es aber, ein neues, einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von Isocyan säure zu finden, bei dem Isocyan säure ohne nachträglichen Trennungsschritt in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten wird.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Isocyan säure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß N,N-disubstituierte Harnstoffe bei erhöhter Temperatur in ein schwererflüchtiges sekundäres Amin und in Isocyan säure, die über Kopf abgezogen wird, zersetzt werden.

20 Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Isocyan säure nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich prinzipiell alle N,N-disubstituierten Harnstoffe, die bei thermischer Belastung in Isocyan säure und in ein schwererflüchtiges sekundäres Amin zerfallen.

Bevorzugt werden N,N-disubstituierte Harnstoffe der Formel I



in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) Alkoxy oder mit Phenyl substituierten (C<sub>1</sub> - C<sub>24</sub>) Alkylrest oder einen unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) Alkyl, (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) Alkoxy oder mit Hydroxy, oder Halogen, wie Chlor oder Brom oder mit Nitro oder Amin substituierten Phenylrest bedeuten.

35 Alkylreste sind zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Cyclohexyl oder Cycloheptylreste. (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)Alkoxyradikale sind zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Hexoxy. Substituierte Phenylreste sind zum Beispiel Toly, Aminophenyl, Chlorphenylreste.

40 Besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen sind zum Beispiel N,N-Dibutylharnstoff, N,N-Dihexylharnstoff, N,N-Dioctylharnstoff, N,N-Didodecylharnstoff, N,N-Dihexadecylharnstoff, N,N-Dioctadecylharnstoff, N,N-Dicyclohexylharnstoff und N,N-Dibenzylharnstoff. Die substituierten Harnstoffe können zum Beispiel über N-Alkylierung von Harnstoff, wie in EP 0 471 983 beschrieben, hergestellt werden.

45 Die substituierten Harnstoffe können, ohne Verwendung eines Verdünnungsmittels, in flüssiger Form oder als Schmelze eingesetzt werden.

Die Zersetzung kann aber auch in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel erfolgen. Als solche kommen aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie etwa Dodecan, Hexadecan, Octadecan, Toluol und Xylole oder Ether wie z.B. Diethylenglycoldibutylether oder Paraffine oder Mischungen derselben in Betracht. Bevorzugt werden Hexadecan und Diethylenglycoldibutylether eingesetzt. Es kann aber auch das Amin, das bei der Zersetzung des Harnstoffes entsteht, als Verdünnungsmittel verwendet werden.

55 Es ist weiters möglich, dem Reaktionsgemisch zusätzlich ein Lösungsmittel für Isocyan säure zuzugeben, welches die Polymerisation der Isocyan säure verhindert oder durch Komplexbildung die Isocyan säure stabilisiert und dann nach beendeter Reaktion in der Kühlfalle gemeinsam mit der Isocyan säure kondensiert, wodurch eine klare, gut handhabbare Lösung reiner Isocyan säure erhalten wird. Lösungsmittel für die Isocyan säure sind beispielsweise aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls auch halogeniert sein können, wie etwa Chloroform, Methylenchlorid, Toluol und Xylole und Ether, wie etwa

Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Diethylether, tert. Butylmethylether, Diethoxyethan, Dimethoxyethan, Diethylenglycoldialkylether oder Triethylenglycolalkylether mit der Einschränkung, daß der Siedepunkt des Lösungsmittels nicht höher als die angewandte Reaktionstemperatur liegt. Bevorzugt wird jedoch Toluol oder ein Ether wie Diethylenglycoldibutylether, Diethylether, Diethoxyethan oder Dimethoxyethan zugesetzt.  
 5 Es wird dabei soviel Lösungsmittel zugegeben, sodaß in der Kühlfalle eine maximal 10%ige Lösung an Isocyanensäure erhalten wird.

Die Reaktionstemperatur liegt je nach eingesetztem Harnstoff etwa zwischen 90 bis 400 °C, bevorzugt etwa zwischen 150 bis 300 °C und besonders bevorzugt zwischen 180 bis 260 °C. Die Isolierung der entstehenden Isocyanensäure kann auf mehrere Arten erfolgen.

10 So genügt es zum Beispiel, die Isocyanensäure oder das Isocyanensäure-Lösungsmittelgemisch abzudestillieren und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle zu kondensieren oder in einem der vorgenannten, geeigneten Lösungsmittel, dessen Siedepunkt jedoch auch über der Reaktionstemperatur liegen kann, zu absorbieren.

Zur Verbesserung der Auftrennung von sekundärem Amin und Isocyanensäure kann auch eine Fraktionierkolonne verwendet werden, wodurch eventuell mitgeschlepptes Amin durch das kondensierende Verdünnungsmittel wieder in das Reaktionsgemisch zurückgewaschen wird, oder die Isocyanensäure wird mittels eines Inertgasstromes, etwa mittels eines Stickstoffstromes oder eines CO<sub>2</sub>-Stromes aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Die eben angeführten Maßnahmen zur Isolierung der Isocyanensäure können jede für sich, aber auch  
 20 kombiniert angewandt werden.

Die oben angeführten Verfahrensvariationen können sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, z.B. in einem Dünnschichtverdampfer oder in einer Füllkörperkolonne, durchgeführt werden.

Isocyanensäure wird dabei mit hohen Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten. Die so gewonnene Isocyanensäure kann dann rein oder als Lösung entweder bei Temperaturen von -80 °C bis -20 °C einige  
 25 Wochen gelagert werden oder bei Absorption in einem Lösungsmittel durch Zugabe des entsprechenden Reaktionspartners sofort weiterverarbeitet werden.

Das sekundäre Amin, das als zweites Produkt bei der Zersetzung entsteht, kann zum Beispiel durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt werden und als Ausgangsverbindung für verschiedene Reaktionen eingesetzt werden, oder der Sumpf, der neben dem sekundären Amin auch geringe Mengen an  
 30 unumgesetztem substituierten Harnstoff und gegebenenfalls ein Verdünnungsmittel enthält, kann direkt ohne weitere Aufarbeitung wieder zur Herstellung neuer substituiertes Harnstoffe, etwa nach EP 410.168, verwendet werden.

### **Beispiel 1**

35 Diskontinuierliche Herstellung von Isocyanensäure

In einer geeigneten Apparatur, bestehend aus einem Kolben mit Einleitungsmöglichkeiten für das Inertgas und das zusätzliche Lösungsmittel für die Isocyanensäure, einem Thermometer, einer aufgesetzten  
 40 beheizbaren 20 cm langen Vigreuxkolonne und einem absteigenden Kühler, wurde eine 2 %ige Lösung (1 g/49 g Verdünnungsmittel) von Dibenzylharnstoff in Hexadecan vorgelegt und unter Einleiten eines Stickstoffstromes (17 l/h) auf 200 °C aufgeheizt. Zusätzlich wurde Diethylether (80 ml/h) in den Sumpf zudosiert. Die entstehende Isocyanensäure und Diethylether wurde in einer mit Eiswasser gekühlten und mit Diethylether beschickten Gaswaschflasche absorbiert.

45 Zur Ausbeutebestimmung wurde die organische Phase aus der Gaswaschflasche mit Wasser extrahiert und der Gehalt an Isocyanensäure mit AgNO<sub>3</sub> potentiometrisch titriert oder die organische Phase wurde mit wäßriger NaOH extrahiert und der Überschuß an NaOH mit HCl rücktitriert.

Ausbeute: 86 %

Analog zu Beispiel 1 wurden folgende Beispiele durchgeführt:

50

55

Tabelle 1

| Harnstoff           | Verdünnungsmittel | Konz.d. Lösung (Gew.%) | T(°C) | N <sub>2</sub> -Fluss | Isocyan säurelösungsmittel | Ausbeute (%) |
|---------------------|-------------------|------------------------|-------|-----------------------|----------------------------|--------------|
| 2.Dibenzylharnstoff | Hexadecan         | 5                      | 250   | 7 l/h                 | Diethylether 40 ml/h       | 57           |
| 3.Dibenzylharnstoff | Hexadecan         | 10                     | 200   | 17 l/h                | Diethylether 80 ml/h       | 50           |
| 4.Dibenzylharnstoff | Hexadecan         | 5                      | 200   | 17 l/h                | Diethylether 40 ml/h       | 69           |
| 5.Dibenzylharnstoff | Hexadecan         | 5                      | 200   | 34 l/h                | -                          | 69           |
| 6.Dibenzylharnstoff | Hexadecan         | 5                      | 200   | 17 l/h                | Diethoxyethan 80 ml/h      | 80           |
| 7.Dioctylharnstoff  | Hexadecan         | 5                      | 200   | 17 l/h                | Diethylether 80 ml/h       | 65           |

**Beispiel 8**

Kontinuierliche Herstellung in einem Dünnschichtverdampfer

Während 1 Stunde wurde eine 5 Gew.%ige Lösung von Dioctyl harnstoff in Hexadecan in einen Dünnschichtverdampfer dosiert, der auf einer Temperatur von 230 °C gehalten wurden. Der Inertgasstrom im Dünnschichtverdampfer betrug 17 l/h N<sub>2</sub>. Die entstehende Isocyan säure wurde in einer mit Wasser (15 °C) gekühlten mit 50 ml Toluol beschickten Vorlage absorbiert.

Zur Ausbeutebestimmung wurde die Toluollösung mit Natronlauge extrahiert und der Gehalt an Isocyan säure durch Rücktitration mit Salzsäure bestimmt.

Ausbeute: 50 %

**Beispiel 9**

Kontinuierliche Herstellung in einer Füllkörperkolonne

Eine mit Raschigringen beschickte Füllkörperkolonne mit absteigendem Kühler wurde auf 250 °C beheizt und am Kopf mit einer 5 Gew%igen Lösung von Dioctylharnstoff in Hexadecan beaufschlagt (10 ml/h). In den Sumpf wurden 17 l/h N<sub>2</sub> eingeleitet. Das Strippergas und die entstehende Isocyan säure wurden im Kühler auf Raumtemperatur gekühlt und in einer mit Diethylether befüllten und mit Eiswasser gekühlten Gaswaschflasche absorbiert.

Die Ausbeutebestimmung erfolgte analog Beispiel 2.

Ausbeute: 86 %

**Beispiel 10**

Wurde analog Beispiel 9 durchgeführt.

5 Gew.%ige Lösung ans Dioctylharnstoff in Diethylenglycoldibutylether, 10 ml/h Belastung, 5 l/h N<sub>2</sub>, 200 °C Reaktionstemperatur.

Aubeute: 48 %

**Beispiel 11**

Wurde analog Beispiel 9 durchgeführt.

5 Gew.%ige Lösung and Dibenzylharnstoff in Diethylenglycoldibutylether, 20 ml/h Belastung, 80 ml/h Diethylether als Isocyan säurelösungsmittel, 17 l/h N<sub>2</sub>, 200 °C Reaktionstemperatur.

Ausbeute: 75 %

**Beispiel 12**

Wurde analog zu Beispiel 9 durchgeführt.

5 Gew.%ige Lösung an Dioctylharnstoff in Diethylenglycoldibutylether, 10 ml/h Belastung, 17 l/h N<sub>2</sub>, 80 ml/h Diethylglycoldibutylether als Isocansäurelösungsmittel, 240 °C Reaktionstemperatur.

Ausbeute: 80 %

**Beispiel 13**

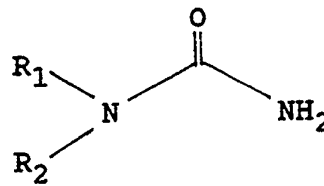
Wurde analog Beispiel 9 durchgeführt.

10 Gew.%ige Lösung an Diocylharnstoff in Diethylenglykoldibutylether, 20 ml/h Belastung, 80 ml/h  
 5 Diethylenglykoldibutylether als Isocansäurelösungsmittel, 17 l/h N<sub>2</sub>, 240 °C Reaktionstemperatur.  
 Ausbeute: 68 %

**Patentansprüche**

10 1. Verfahren zur Herstellung von Isocyan säure, **dadurch gekennzeichnet**, daß N,N-disubstituierte Harn-  
 stoffe bei erhöhter Temperatur in ein schwererflüchtiges, sekundäres Amin und in Isocyan säure, die  
 über Kopf abgezogen wird, zersetzt werden.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß N,N-disubstituierte Harnstoffe der Formel I



25 in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen,  
 unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) Alkoxy oder Phenyl substituierten (C<sub>1</sub> -C<sub>24</sub>) Alkylrest oder einen  
 unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub> -C<sub>6</sub>) Alkyl, (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) Alkoxy, Hydroxy, Halogen, Nitro oder Amin  
 substituierten Phenylrest bedeuten, eingesetzt werden.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß N,N-disubstituierte Harnstoffe der Formel I  
 in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub>) Alkylrest oder einen  
 Benzylrest bedeuten, eingesetzt werden.

35 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harnstoffzersetzung ohne Verdün-  
 nungsmittel oder in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel, gegebenenfalls in  
 Kombination mit einem Lösungsmittel für Isocyan säure und/oder einem Inertgasstrom durchgeführt  
 wird.

40 5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionstemperatur etwa 150 bis 300  
 °C, besonders bevorzugt 180 bis 260 °C, beträgt.

40

45

50

55