



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93116231.9

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07C265 / 04

[43]公开日 1994 年 4 月 13 日

[22]申请日 93.8.12

[30]优先权

[32]92.8.13 [33]AT[31]A1631 / 92

[71]申请人 林茨化学有限公司

地址 奥地利林茨

[72]发明人 K·A·哈克尔

H·法尔克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 张元忠

C07C263 / 06

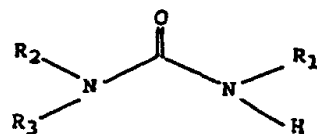
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 由N, N, N'-三取代脲分解制备异氰酸酯

[57]摘要

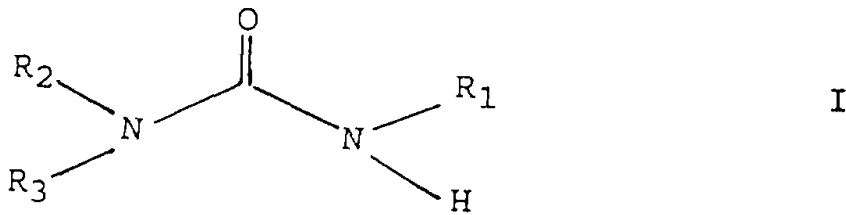
制备异氰酸酯的方法包括在惰性稀释剂中在升温条件下, 通式为 I 的 N, N, N'-三取代脲分解为高挥发性的异氰酸酯和低挥发性的仲胺, 该仲胺的沸点比异氰酸酯和反应温度高, 反应后, 通过载体气流从顶部移出异氰酸酯, 通式 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 相同或不同, 分别是直链的, 支链的或环状的 (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) 烷基, 该烷基可取代有或无 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) 烷氧基, 任意取代的苯基, 卤素或在反应条件下是惰性的其它基团, 或 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 一起为可任意含有其它杂原子的杂环非芳香环。



I

# 权 利 要 求 书

1. 制备异氰酸酯的方法，其特征在于在惰性稀释剂中在升温  
和反应条件下，通式为 I 的  $N,N,N'$ -三取代脲分解为通式为  
 $R_1NCO$  的高挥发性异氰酸酯和通式为  $R_2R_3NH$  的低挥发性的仲  
胺，该仲胺的沸点比异氰酸酯高和比反应温度高，反应完成后，  
通过载体气气流从顶部移出异氰酸酯，



通式  $R_1, R_2$  和  $R_3$  相同或不同，分别是直链的，支链的或环状  
的 ( $C_1-C_{24}$ ) 烷基，该烷基可取代有或无 ( $C_1-C_6$ ) 烷氧基，任意取  
代的苯基，卤素或在反应条件下是惰性的其它基团，或  $R_2$  和  $R_3$  一  
起为可任意含有其它杂原子的杂环 非芳香环。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在通式为 I 的  $N,N,N'$ -三取  
代脲中， $R_1$  是直链，支链的或环状的 ( $C_2-C_{10}$ ) 烷基或苯基，和  $R_2$   
和  $R_3$  是直链的，支链 和或环状的 ( $C_4-C_{20}$ ) 烷基或苯基。

3. 权利要求 1 的方法,其特征是反应温度为 150—300℃,最好是 220—280℃。

4. 权利要求 1 的方法,其特征是该脲素化合物在 0.01—100 毫巴压力下分解。

# 说 明 书

---

## 由 $N,N,N'$ -三取代脲分解制备异氰酸酯

本发明涉及由  $N,N,N'$ -三取代脲分解制备异氰酸酯的方法。

在特别是塑料工业,漆类生产中和植物保护剂的制备中,异氰酸酯代表一类经济上重要的中间体。

由于这一原因,有许多制备异氰酸酯的已知方法,尽管这些方法有各自的缺点。例如,主要用光气或光气衍生物作原料的较早方法,为了避免使用光气的更近代的方法,异氰酸酯的产率都较低。

另一些已知方法是用可被热解的取代脲作原料。

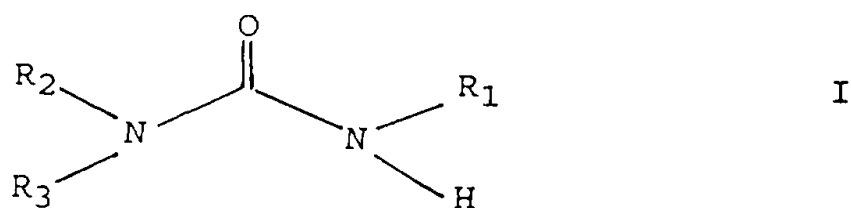
在法国专利 1,473,821 中,在  $200^{\circ}\text{C}$  以下和在介电常数小于 40 的溶剂中,三取代脲分解为异氰酸酯和胺。然而,异氰酸酯的产率仅仅约 60%。

美国专利 3936 484 提出二取代脲热解法,特别用于制备甲代亚苯的 2,4-二异氰酸酯。最好是用载体气流法从反应混合物中除去形成的胺,在该法中可加入另外的溶剂。

该方法的缺点是只能从顶部除去形成的胺,而产物仍留在底部,必须分离提纯 并且只有加另外溶剂的情况下才能获得好的产率。

意想不到地，找到了以特殊的  $N, N, N'$ —三取代脲而不是光气作原料制备异氰酸酯的方法，该方法简单，且产率和纯度都高。

本发明的制备异氰酸酯的方法的特征在于，使用通式为 I 的  $N, N, N'$ —三取代脲：



通式中  $R_1, R_2$  和  $R_3$  相同或不同，分别是直链的，支链的或环状的  $(C_1-C_{24})$ —烷基，该烷基可取代有或无  $(C_1-C_6)$  烷氧基，任意取代的苯基，卤素或在反应条件下是惰性的其它基团；或者  $R_2$  和  $R_3$  一起为杂环非芳香环，该环可任意地含有另外的杂原子，

在惰性稀释剂中在升温等反应条件下，分解为通式为  $R_1NCO$  的高挥发性的异氰酸酯和通式为  $R_2R_3NH$  的低挥发性仲胺，该仲胺的沸点在异氰酸酯的沸点以上和所选用的反应温度以上，通过载体气流从顶部除去异氰酸酯。

原则上，适宜的原料化合物是在热压下分解或高挥发性异氰酸酯和低挥发性仲胺的任何  $N, N, N'$ —三取代脲，该仲胺的沸点比该异氰酸酯的沸点高和比反应温度高。这样的化合物是通式 I 的化合

物,其中  $R_1$ ,  $R_2$  和  $R_3$  是相同的或不同的,分别是直链的,支链的或环状的( $C_1-C_{24}$ )-烷基,该烷基可取代有或无( $C_1-C_6$ )烷氧基,任意取代的苯基,卤素或在反应条件下是惰性的其它基团,例如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基,己基,辛基,癸基,十二烷基,十四烷基,十六烷基,十八烷基,环己基或苄基。

( $C_1-C_6$ )烷氧基的例子是甲氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基和己氧基。例如,苯基特别地可被( $C_1-C_4$ )烷基, $C_1-C_4$ 烷氧基,卤素,氨基或硝基取代。 $R_2$  和  $R_3$  也可一起形成可含另一杂原子的杂环非芳香环,例如吡咯烷,哌啶,哌嗪或吗啉。

可取的原料化合物是  $R_1$  为直链的,支链的或环状的( $C_2-C_{10}$ )烷基或苄基和  $R_2$  和  $R_3$  是直链的,支链的或环状的( $C_4-C_{20}$ )烷基或苄基的通式 I 化合物。

更可取为  $N,N,N'$ -三取代脲尤其是  $N,N$ -二辛基- $N'$ -乙基脲, $N,N$ -二辛基- $N'$ -丙基脲, $N,N$ -二环己基- $N'$ -丙基脲, $N,N$ -二辛基- $N'$ -异丙基脲, $N,N$ -二苄基- $N'$ -丁基脲, $N,N$ -二辛基- $N'$ -丁基脲, $N,N$ -二辛基- $N'$ -苄基脲和  $N,N$ -二辛基- $N'$ -环己基脲。

脲类化合物可通过例如脲的  $N$ -烷基化反应来制备,这在欧洲专利 0471 983 中已叙述。

分解反应可以在反应条件下在惰性稀释剂中进行,适宜的惰性稀释剂是沸点较高的脂肪族或芳香族烃,例如十四烷,十二烷,十六

烷,十八烷,石蜡烃或其混合物,不过,脲分解形成的胺也可用作稀释剂。反应温度为约90—400℃,更可取的温度范围是150—300℃,特别可取的温度是210—280℃,这取决于所用的脲化合物。异氰酸酯通过惰性气体气流从反应混合物中分离出,例如采用氮气或氩气流。异氰酸酯然后或者在冷阱中冷凝或者吸收于溶剂中。适宜的溶剂是脂肪烃或芳香烃,该烃也可被任意的卤化,例如氯仿,二氯甲烷,三氯乙烷和甲苯;醚类如四氢呋喃。溶剂或其一部分以蒸汽形式混入惰性气体气流,或在分解反应开始前混入反应混合物中。

如果需要,反应也可以在减压或升压下进行,根据所选原料和生成的最终产物调节压力到所要求的值。

反应时间是15—120分钟,这取决于反应温度,反应压力和原料化合物。分解反应后留在底部的仲胺可通过例如减压蒸馏从底部除去并用作各种反应的原料化合物。获得的异氰酸酯纯度高且产率达99.9%。

### 实例1

#### 异氰酸乙酯

在一套包括调温反应器,导入并理想地分散惰性气体气流于反应混合物中的装置和促进产物分离的柱子(如涂金属的30cm维格罗分馏柱)的设备中,在50g十六烷和2.5gCHCl<sub>3</sub>中于约250℃加热5gN,N—二辛基—N'—乙基脲30分钟。

在此期间,形成的异氰酸乙酯通过氮气气流(约2升/小时)从反

应混合物中移出并作为  $CHCl_3$  溶液冷凝于以液氮冷却的冷阱中。

产率:97%

## 实例 2

### 异氰酸丙酯

在实例 1 所述的设备中,在 50g 十六烷中的 5g  $N,N$ -二环己基- $N'$ -丙基脲在大约 250°C 下加热 40 分钟,以氮气气流从反应混合物中移出形成的异氰酸丙酯并冷凝于以液氮冷却的冷阱中。

产率:99.9%。

以下化合物以类似的方法制备:

产物	离析物	溶剂
1. 异氰酸异丙酯	$N,N$ -二辛基- $N'$ - 异丙基脲	十六烷
2. 异氰酸丁酯	$N,N$ -二辛基- $N'$ - 丁基脲	十六烷
3. 异氰酸丁酯	$N,N$ -二辛基- $N'$ - 丁基脲	石蜡烃 十八烷
4. 异氰酸丁酯	$N,N$ -二辛基- $N'$ - 丁基脲	十六烷
5. 异氰酸叔丁酯	$N,N$ -二辛基- $N'$ - 叔丁基脲	十六烷
6. 异氰酸环己酯	$N,N$ -二辛基- $N'$ -	十六烷



丁基脲

7. 异氰酸苄酯

$N,N$ -二辛基- $N'$ -

十六烷

苄基脲