



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



N.º de publicación: **ES 2 097 949**

Int. Cl.⁶: C07C 263/06

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **93111624.8**

86 Fecha de presentación : **21.07.93**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 583 637**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.94**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de isocianatos por descomposición de ureas N,N,N'-trisustituidas.**

30 Prioridad: **13.08.92 AT 1631/92**

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.04.97

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.04.97

73 Titular/es: **DSM Chemie Linz GmbH**
St.-Peter-Strasse 25
4021 Linz, AT

72 Inventor/es: **Hackl, Kurt Alfred y**
Falk, Heinz

74 Agente: **Hernández Covarrubias, Arturo**

ES 2 097 949 T3

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

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de isocianatos por descomposición de ureas N,N,N'-trissubstituidas.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de isocianatos mediante la descomposición de ureas N,N,N'-trissubstituidas.

Los isocianatos representan un grupo económicamente significativo de productos intermedios, que, entre otras cosas, se emplean en la industria de los materiales sintéticos, en la producción de barnices y en la fabricación de agentes fitoprotectores.

Por este motivo se conoce también una pluralidad de procedimientos para la obtención de isocianatos, que presentan, sin embargo, varios inconvenientes. De este modo los procedimientos más antiguos parten, fundamentalmente, de fosgeno o de derivados del fosgeno, mientras que los procedimientos más recientes, que evitan el empleo de fosgeno, obtienen los isocianatos únicamente con malos rendimientos.

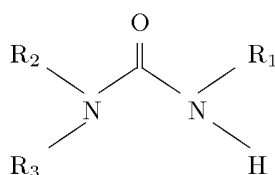
Se han descrito también ya procedimientos, que parten de ureas substituidas, que se descomponen térmicamente. En la memoria descriptiva de la patente francesa 1,473,821 se descomponen ureas trissubstituidas en ésteres del ácido isocianico y en aminas, a temperaturas situadas por debajo de 200°C en un disolvente con una constante dieléctrica situada por debajo de 40. Los isocianatos se obtienen, sin embargo, únicamente con un rendimiento del 60% aproximadamente.

La memoria descriptiva de la patente norteamericana US 3,936,484 propone un procedimiento para la descomposición térmica de ureas disubstituidas, especialmente para la obtención de toluileno-2,4-diisocianato. Preferentemente se elimina de la mezcla de la reacción la amina formada por medio de una corriente de gas portador, al que le puede agregar un disolvente adicional.

El inconveniente de este procedimiento consiste, sin embargo, en que únicamente puede eliminarse la amina formada, fundamentalmente, a través de la cabeza y el producto, propiamente dicho, queda en la cola y, a continuación, tiene que aislarse y purificarse, y en que únicamente se consigue un buen rendimiento mediante la adición de un disolvente adicional.

Se ha podido encontrar ahora, sorprendentemente, un procedimiento para la obtención de isocianatos que parte de determinadas ureas N,N,N'-trissubstituidas, que se desarrolla sin el empleo de fosgeno y que hace accesibles los isocianatos deseados de manera sencilla, con rendimiento y pureza elevados.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de isocianatos, caracterizado porque se descomponen ureas N,N,N'-trissubstituidas de la fórmula



en la que R₁ significa un resto alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclica (con 2 a 10 átomos de carbono) o un resto bencilo y R₂ y R₃ significan un resto alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclica (con 4 a 20 átomos de carbono) o significan un resto bencilo, en un diluyente inerte bajo las condiciones de la reacción, a temperatura elevada, en un isocianato fácilmente volátil de la fórmula R₁NCO y en una amina secundaria, difícilmente volátil, de la fórmula R₂R₃NH, cuyo punto de ebullición se encuentra por encima del punto de ebullición del isocianato y por encima de la temperatura de reacción empleado, separándose a través de la cabeza el isocianato por medio de una corriente de gas portador.

Como compuestos de partida son adecuadas, en principio, todas las ureas N,N,N'-trissubstituidas, que se descompongan, por sollicitación térmica, en un isocianato fácilmente volátil y en una amina secundaria difícilmente volátil, cuyo punto de ebullición se encuentra por encima del punto de ebullición del isocianato y por encima de la temperatura de reacción. Los compuestos de partida son, por lo tanto, compuestos de la fórmula I, en la que R₁ significa un resto alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclica (con 2 a 10 átomos de carbono) o un resto bencilo y R₂ y R₃ significan un resto alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclica (con 4 a 20 átomos de carbono) o un resto bencilo. Ejemplos de restos bencilo son un resto etilo, n-propilo, 1-propilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo o un resto ciclohexilo.

Ureas N,N,N'-trissubstituidas especialmente preferentes son, por lo tanto, entre otras, la N,N-dioctil-N'-etil-urea, la N,N-dioctil-N'-propilurea, la N,N-diciclohexil-N'-propilurea, la N,N-dioctil-N'-isopropilurea, la N,N-dibencil-N'-bitilurea, la N,N-dioctil-N'-butilurea, la N,N-dioctil-N'-bencilurea y la N,N-dioctil-N'-ciclohexilurea.

Las ureas pueden prepararse por ejemplo mediante la alquilación de urea, tal como se ha descrito en la EP-OS 0 471 983. La descomposición puede llevarse a cabo en un diluyente inerte bajo las condiciones de la reacción. Como diluyentes inertes entran en consideración hidrocarburos alifáticos o aromáticos de elevado punto de ebullición, tales como, por ejemplo, tetradecano, dodecano, hexadecano, octadecano, parafina o mezclas de los mismos. No obstante puede emplearse como diluyente la amina, que se forma en la descomposición de la urea. La temperatura de la reacción se encuentra, según la urea empleada, aproximadamente entre 90 y 400°C, preferentemente entre 150 y 300°C y, de forma especialmente preferente, entre 210 y 280°C. El aislamiento de los isocianatos a partir de la mezcla de la reacción se lleva a cabo por medio de una corriente de gas inerte, por ejemplo por medio de una corriente de nitrógeno o de argón. A continuación se condensan los isocianatos bien en una trampa fría o bien se absorben en un disolvente. Como disolvente para los isocianatos son adecuados los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, que en caso dado también pueden estar halogenados, tales como por ejemplo cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno y éteres como por

ejemplo tetrahidrofurano. El disolvente o partes del mismo pueden introducirse ya en forma de vapor con la corriente de gas inerte o en la mezcla de la reacción antes del inicio de la descomposición.

La reacción puede llevarse a cabo, en caso deseado, también bajo presión reducida. El nivel de presión se ajustará en este caso el valor deseado según los productos de partida elegidos y los productos finales formados.

El tiempo de reacción asciende, en función de la temperatura de reacción, de la presión de la reacción y de los compuestos de partida, entre 15 y 120 minutos. La amina secundaria, que queda en la cola en la descomposición, puede aislarse de la cola, por ejemplo, mediante destilación bajo presión reducida, y emplearse a modo de compuesto de partida para diversas reacciones. Los isocianatos deseados se obtienen con elevada pureza y con rendimientos de hasta el 99,9%.

Ejemplo 1

Etilisocianato.

Se calentaron 5 g de la N,N-dioctil-N'-etilurea, en una instalación adecuada, que contenía, además de un recipiente de reacción termostataado, un dispositivo para la introducción y, en caso dado, para la distribución de la corriente de gas inerte en la mezcla de la reacción y una columna para facilitar la separación del producto (por ejemplo se empleó una columna especular de 30 cm de Vigreux), en 50 g de hexadecano y 2,5 g de CHCl₃ durante 30 minutos aproximadamente a 250°C.

El etilisocianato formado se eliminó de la mezcla de la reacción durante esta operación, por medio de una corriente de nitrógeno (aproximadamente 2 l/h) y se condensó en una trampa fría,

refrigera con nitrógeno líquido, en forma de solución en CHCl₃.

Rendimiento: 97%.

Ejemplo 2

Propilisocianato.

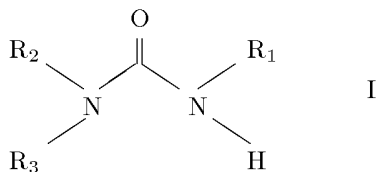
Se calentaron 5 g de la N,N-diciclohexil-N'-propilurea en la instalación descrita en el ejemplo 1, en 50 g de hexadecano durante 40 minutos aproximadamente a 250°C y se eliminó de la mezcla de la reacción el propilisocianato formado por medio de corriente de nitrógeno y se condensó en una trampa fría refrigerada con nitrógeno líquido. Rendimiento: 99,9%.

Los compuestos siguientes se prepararon de manera análoga:

Producto	Educto	Disolvente
1 i-Propilisocianato	N,N-Dioctil-N'-isopropilurea	Hexadecano
2 Butilisocianato	N,N-Dioctil-N'-butilurea	Hexadecano
3		Parafina Octadecano
4	N,N-Dibencil-N'-butilurea	Hexadecano
5 terc.-Butilisocianato	N,N-Dioctil-N'-terc.-butilurea	Hexadecano
6 Ciclohexilisocianato	N,N-Dioctil-N'-ciclohexilurea	Hexadecano
7 Bencilisocianato	N,N-dioctil-N'-bencilurea	Hexadecano

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de isocianatos, **caracterizado** porque se descomponen ureas N,N,N'-trisustituidas de la fórmula



en la que R₁ significa un resto alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclica (con 2 a 10 átomos de carbono) o un resto bencilo y R₂ y R₃ significan un resto alquilo de cadena lineal, ramificada

o cíclica (con 4 a 20 átomos de carbono) o significan un resto bencilo, en un diluyente inerte bajo las condiciones de la reacción, a temperatura elevada, en un isocianato fácilmente volátil de la fórmula R₁NCO y en una amina secundaria, difícilmente volátil, de la fórmula R₂R₃NH, cuyo punto de ebullición se encuentra por encima del punto de ebullición del isocianato y por encima de la temperatura de reacción empleado, separándose a través de la cabeza el isocianato por medio de una corriente de gas portador.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura de la reacción es de 150 a 300°C, preferentemente de 220 a 280°C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las ureas se descomponen bajo presión reducida de 0,01 hasta 100 mbares.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.