



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 218 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 93 02338

(22) A bejelentés napja: 1993. 08. 12.

(30) Elsőbbségi adatok:

1631/92 1992. 08. 13. AT

(51) Int. Cl.⁶

C 07 C 263/06

(40) A közzététel napja: 1994. 02. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1998. 01. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Falk, Heinz, Linz (AT)

dr. Hackl, Kurt Alfred, Linz (AT)

(73) Szabadalmas:

Chemie Linz GmbH., Linz (AT)

(74) Képvisező:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

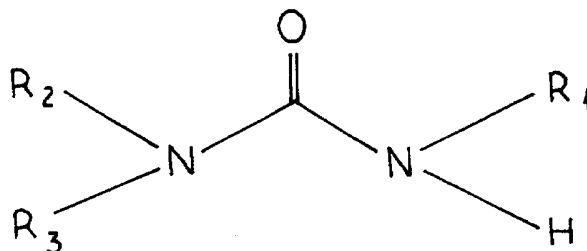
(54) Eljárás alkil-izocianátok előállítására N,N,N'-trisubsztituált karbamidok bontásával

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás R_1NCO általános képletű alkil-izocianátok előállítására, a képletben R_1 jelentése egyenes vagy elágazó láncú ciklusos 2–10 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport, triszubsztituált alkil-karbamidok termikus bontásával.

A találmány szerint eljárás során (I) általános képletű N,N,N'-trisubsztituált karbamidot – ahol R_1 jelentése a fenti és R_2 és R_3 jelentése egyenes vagy elágazó láncú

vagy ciklusos 4–20 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport, a reakciókörülmények között inert hígító-szerben 90–400 °C hőmérsékleten R_1NCO általános képletű, könnyen illó izocianáttá és R_2R_3NH általános képletű, nehezen illó, az izocianát forráspontja feletti és az alkalmazott reakcióhőmérséklet feletti forráspontú szekunder aminná bontanak el – a képletben – R_1 , R_2 , R_3 jelentése a fenti –, majd az izocianátot egy hordozó gázzal fejen leszívják.



(I)

A leírás terjedelme: 4 oldal (ezen belül 1 lap ábra)

HU 214 218 B

A találmány tárgya eljárás alkil-izocianátok előállítására N,N,N'-trisubsztituált alkil-karbamidok bontásával.

Az izocianátok a közbenső termékek egy gazdaságilag jelentős csoportját képezik, amelyek többek között a műanyagiparban, a lakkok gyártásánál és a növényvédő szerek előállításánál használhatók fel.

Ezekből nagyszámú eljárás ismeretes az izocianátok előállítására, amelynek azonban több hátránya van. Így például a régebbi eljárások főként foszgénből és foszgéntermékekből indulnak ki, míg az újabb, foszgént elkerülő eljárásokkal csak rossz kitermelések érhetők el.

Olyan eljárásokat is leírtak már, amelyek termikus bontással, szubsztituált karbamidokból indulnak ki. Az 1 473 821 számú francia szabadalmi leírás szerint triszubsztituált karbamidokat 200 °C alatti hőmérsékleten, 40 alatti dielektromos állandóval rendelkező oldószerben izociánsav-észterekké és aminokká bontanak el. Az izocianát kitermelés azonban mintegy 60% alatt van.

A 3 936 484 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás eljárást javasol diszubsztituált karbamidok, különösen toluilén-2,4-diizocianát előállítására. A képződött amin előnyösen egy további oldószerhez hozzáadott hordozó gázárammal távolítható el a reakcióelegyből.

Ennek az eljárásnak azonban az a hátránya, hogy csak a képződő amin hajtható le a fej-árammal, és a tulajdonképpeni termék az elegyben marad, azt ezt követően izolálni és tisztítani kell, továbbá, hogy csak egy további oldószer hozzáadása útján érhető el a jó kitermelés.

Nem várt módon egy olyan eljárást találtunk, alkil-izocianátok előállítására, amely bizonyos N,N,N'-trisubsztituált alkil-karbamidokból indul ki, nem igényel foszgént, és a kívánt izocianátok egyszerű módon, nagy kitermeléssel és nagy tisztaságban történő előállítását teszi lehetővé.

A találmány tárgya ennek megfelelően, eljárás R_1NCO általános képletű alkil-izocianátok előállítására, a képletben R_1 jelentése egyenes vagy elágazó láncú ciklusos 2–10 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport, triszubsztituált alkil-karbamidok termikus bontásával, amely abban áll, hogy (I) általános képletű N,N,N'-trisubsztituált karbamidot – ahol R_1 jelentése a fenti és R_2 és R_3 jelentése egyenes vagy elágazó láncú vagy ciklusos 4–20 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport, a reakciókörülmények között inert hígítószerekben 90–400 °C hőmérsékleten R_1NCO általános képletű, könnyen illó izocianát és R_2R_3NH általános képletű, az izocianát forráspontja feletti és az alkalmazott reakcióhőmérsékletnél (magasabb forráspontú, nehezen illó szekunder aminná bontunk el – a képletekben R_1 , R_2 , R_3 jelentése a fenti –, majd az izocianátot egy hordozó gázárammal fejen leszívadjuk.

Kiindulási anyagként elvileg minden N,N,N'-trisubsztituált karbamid megfelel, amely hőterhelés hatására egy könnyen illó izocianátra és egy nehezen illó olyan szekunder aminra esik szét, amelynek forráspontja magasabb, mint az izocianaté és magasabb, mint a reakcióhőmérséklet. Ezek azok az (I) általános képletű vegyületek, melyek képletében R_1 , R_2 és R_3 jelentése a fenti. A 4–20 szénatomos alkilcsoport, például az n-butil-, szek-butil-, terc-butil-, hexil-, oktíl-, decil-,

dodecil-, tetradecil-, hexadecil-, oktadecilcsoport, a ciklohexilcsoport vagy benzilcsoport.

Különösen előnyös N,N,N'-trisubsztituált karbamidok ezért többek között az N,N-dioktil-N'-etil-karbamid, N,N-dioktil-N'-propil-karbamid, N,N-diciklohexil-N'-propil-karbamid, N,N-dioktil-N'-izopropil-karbamid, N,N-dibenzil-N'-butil-karbamid, N,N-dioktil-N'-butil-karbamid, N,N-dioktil-N'-benzil-karbamid és az N,N-dioktil-N'-ciklohexil-karbamid.

10 A karbamidok például karbamid N-alkilezésével is előállíthatók, amint ezt a 0 471 983 számú európai szabadalmi leírás írja le.

15 Az elbontást egy, a reakciókörülmények között iners hígítószerekben végezhetjük. Iners hígítószerként magasabb forráspontú alifás vagy aromás szénhidrogének, mint tetradekán, dodekán, hexadekán, oktadekán, paraffin vagy ezek keverékei jönnek számításba. Hígítószerként használható azonban az az amin is, ami a karbamid bomlásánál képződik. A reakcióhőmérséklet a használt karbamidtól függően 90 °C és 400 °C, előnyösen 150 °C és 300 °C, különösen előnyösen 210 °C és 280 °C közötti lehet. Az izocianátok elkülönítése a reakcióelegyből egy iners gázárammal, mint nitrogén- vagy argongáz árammal történik. Ezután az izocianátokat vagy egy hűtőcsapdában kondenzáljuk vagy egy oldószerben adszorbeáltjuk. Az izocianátok oldószerként alifás vagy aromás, adott esetben halogénezett szénhidrogének, mint kloroform, metilén-diklorid, triklór-etilén, toluol, éter vagy tetrahidrofurán alkalmas. Az oldószer vagy annak egy 20 része az iners gázárammal gőz alakban alkalmazható vagy a hőbontás kezdete előtt vihető be a reakcióegybe.

25 A reakció kívánt esetben csökkentett vagy megemelt nyomáson is végezhető. A nyomás nagysága itt a választott kiindulási terméktől és a képződő végterméktől függően állítható be.

30 A reakcióidő a reakcióhőmérséklettől és nyomástól, valamint a kiindulási anyagoktól függően 15 és 120 perc között lehet. A bomlás folyamán az elegyben maradó szekunder amin például csökkentett nyomáson végzett desztillációval izolálható az elegyből, és különféle reakciók kiindulási anyagaként használhatók fel A kívánt izocianátokat nagy tisztaságban és 99,9%-ig terjedő kitermeléssel kapjuk meg.

45 1. példa

Etil-izocianát

50 5 g N,N-dioktil-N'-etil-karbamidot egy alkalmas berendezésben – amely egy termosztátba helyezett reakcióedényen kívül az iners gázáram bevezetésére és előnyös esetben annak reakcióegyben történő elosztására szolgáló eszközzel a termék elválasztására szolgáló kolonnával van ellátva (például egy tükörbevonattal ellátott 30 cm-es Vigreux-kolonnát használunk) – 50 g hexadekánban és 2,5 g kloroformban 30 percen át körülbelül 250 °C hőmérsékleten melegítettünk.

55 A képződött etil-izocianátot ezalatt egy körülbelül 2 liter/óra sebességű nitrogénárammal eltávolítottuk a reakcióelegyből, és azt egy folyékony nitrogénnel hűtött hűtőcsapdában kloroformos oldat alakjában kondenzáltuk.

60 Kitermelés: 97%.

2. példa

Propil-izocianát

5 g N,N-diciklohexil-N'-propil-karbamidot az 1. példában leírt berendezésben 50 g hexadékanban 40 percig körülbelül 250 °C hőmérsékleten melegítettünk, és a képződött propil-izocianátot nitrogénárammal távolítjuk el a reakcióelegyből és folyékony nitrogénnel hűtött hűtőcsapdában kondenzáltuk.

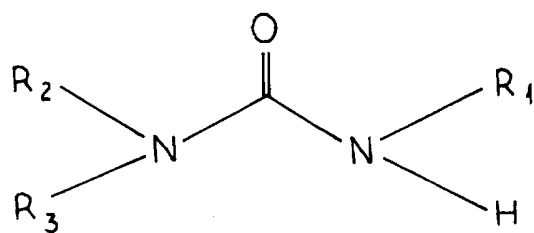
Kitermelés: 99,9%.

Analóg módon állítottuk elő a következő vegyületeket:

termék	kiindulási anyag	oldószer	
1. izopropil-izocianát	N,N-dioktil-N'-izopropil-karbamid	hexadékan	
2. butil-izocianát	N,N-dioktil-N'-butil-karbamid	hexadékan	15
3. butil-izocianát	N,N-dioktil-N'-butil-karbamid	paraffin- oktadékan	
4. butil-izocianát	N,N-dibenzil-N'-butil-karbamid	hexadékan	
5. terc-butil-izocianát	N,N-dioktil-N'-terc-butil-karbamid	hexadékan	20
6. ciklohexil-izocianát	N,N-dioktil-N'-ciklohexil-karbamid	hexadékan	
7. benzil-izocianát	N,N-dioktil-N'-benzil-karbamid	hexadékan	25

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás R_1NCO általános képletű alkil-izocianátok előállítására, a képletben R_1 jelentése egyenes vagy elágazó láncú ciklusos 2–10 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport, triszubsztituált alkil-karbamidok termikus bontásával, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű N,N,N'-triszubsztituált karbamidot – ahol R_1 jelentése a fenti és R_2 és R_3 jelentése egyenes vagy elágazó láncú vagy ciklusos 4–20 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport, a reakciókörülmények között inert hígítószemben 90–400 °C hőmérsékleten R_1NCO általános képletű, könnyen illó izocianáttá és R_2R_3NH általános képletű, nehezen illó, az izocianát forráspontja feletti és az alkalmazott reakcióhőmérséklet feletti forráspontú szekunder aminná bontanak el – a képletekben R_1 , R_2 , R_3 jelentése a fenti –, majd az izocianátot egy hordozó gázárammal fejen leszívadjuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 150 és 300 °C közötti, előnyösen 220 és 280 °C közötti hőmérsékletet alkalmazunk.
3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a karbamidokat 0,001–10,0 kPa csökkentett nyomáson bontjuk el.



(I)