



(19)

REPUBLIKA SLOVENIJA

Urad RS za varstvo industrijske lastnine

(10) SI 9300427 A

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: 9300427

(51) MPK⁵: C07C 275/00, C07C 275/06,
C07C 273/18

(22) Datum prijave: 13.08.1993

(45) Datum objave: 31.03.1994

(30) Prednost: 13.08.1992 AT 631/92

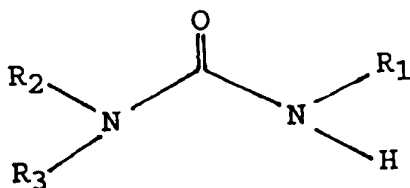
(72) Izumitelj: KURT ALFRED HACKEL, Anzengruberstrasse 3, 4020 Linz, AT;
HEINZ FALK, Leonfeldnerstrasse 150/13, 4040 Linz, AT

(73) Nosilec: Chemie Linz Gesellschaft m.b.h., St. Peter-Strasse 25, 4021 Linz, AT

(74) Zastopnik: PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14, p.p. 322, 61000 Ljubljana, SI

(54) POSTOPEK ZA PRIPARAVO IZOCIANATOV Z RAZKROJEM N,N,N-TRISUBSTITUIRANIH SEČNIN

(57) Postopek za pripravo izocianatov, pri katerem N,N,N'-trisubstituirane sečnine s formulo:

v kateri so R₁, R₂ in R₃ enaki ali različni in pomenijo raven, razvejen ali cikliččen, nesubstituiran ali s (C₁-C₆)alkoksi, v danem primeru substituiranim fe-nilom, halogenom ali z drugimi ostanki, inertnimi ob uporabljenih reakcijskih pogojih, substituiran (C₁-C₂₄)-alkilni ostanek ali R₂ in R₃ skupaj pomenita heterocikliččen nearomatski obroč, ki lahko v danem primeru vsebuje še nadaljnje heteroatome, razkrojimo v razredčilu, inertnem ob reakcijskih pogojih, pri zvišani temperaturi v lahko hlapen izocianat s formulo R₁NCO in v težko hlapen sekundarni amin s formulo R₂R₃NH, katerega vrelišče je nad vreliščem izocianata in nad uporabljeno reakcijsko temperaturo, nakar izocianat s pomočjo toka nosilnega plina odvedemo preko vrha.

SI 9300427 A

Chemie Linz Gesellschaft m.b.H.

Postopek za pripravo izocianatov z razkrojem N,N,N'-trisubstituiranih sečnin

Izum se nanaša na postopek za pripravo izocianatov z razkrojem N,N,N'-trisubstituiranih sečnin.

Izocianati predstavljajo gospodarsko pomembno skupino vmesnih produktov, ki jih uporabimo med drugim v industriji umetnih snovi, pri proizvodnji lakov in pri pripravi sredstev za zaščito rastlin.

Iz tega razloga so znani tudi številni postopki za pripravo izocianatov, ki pa imajo več hib. Tako izhajajo npr. starejši postopki v glavnem iz fosgena ali iz fosgena nastalih produktov, medtem ko z novejšimi postopki, pri katerih se izognejo uporabi fosgena, dobijo izocianate le v slabih dobitkih.

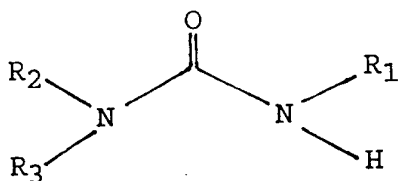
Opisani so bili že tudi postopki, ki izhajajo iz substituiranih sečnin, ki jih termično razkrojijo. V FR-PS 1,473,821 razkrojijo trisubstituirane sečnine v estre izocianske kisline in amine pri temperaturi pod 200°C v topilu z dielektrično konstanto pod 40. Izocianate pa dobijo le z dobitkom okoli 60 %. V US-PS 3,936,484 predlagajo postopek za termični razkroj disubstituiranih sečnin, zlasti za pripravo toluilen-2,4-

diizocianata. Prednostno nastajajoči amin odstranijo iz reakcijske zmesi s pomočjo toka nosilnega plina, ki mu je lahko dodano dodatno topilo.

Hibe tega postopka pa so, da lahko v glavnem preko vrha odvedejo le nastajajoči amin in dejanski produkt ostane na dnu ter ga je treba nato izolirati in čistiti, in da dosežejo dober dobitok le z dodatkom dodatnega topila.

Sedaj smo lahko nepričakovano našli postopek za pripravo izocianatov, ki izhaja iz določenih N,N,N'-trisubstituiranih sečnin, pri katerem ni treba uporabiti fosgena in pridemo do želenih izocianatov na enostaven način z visokim dobitkom in čistoto.

Predmet izuma je torej postopek za pripravo izocianatov, označen s tem, da N,N,N'-trisubstituirane sečnine s formulo I



v kateri so R_1 , R_2 in R_3 enaki ali različni in pomenijo raven, razvejen ali ciklični, nesubstituiran ali s (C_1 - C_6)alkoksi, v danem primeru substituiranim fenilom, halogenom ali z drugimi ostanki, inertnimi ob uporabljenih reakcijskih pogojih, substituiran (C_1 - C_{24})alkilni ostanek ali R_2 in R_3 skupaj pomenita heterociklični nearomatski obroč, ki lahko v danem primeru vsebuje še nadaljnje heteroatome, razkrojimo v razredčilu, inertnem ob reakcijskih pogojih, pri zvišani temperaturi v lahko hlapen izocianat s formulo $R_1\text{NCO}$ in v težko hlapen sekundarni amin s formulo $R_2R_3\text{NH}$, katerega vrelišče je nad vreliščem izocianata in nad uporabljeno reakcijsko temperaturo, nakar izocianat s pomočjo toka nosilnega plina odvedemo preko vrha.

Kot izhodne spojine so primerne načelno vse N,N,N'-trisubstituirane sečnine, ki pri termični obremenitvi razpadejo v lahko hlapen izocianat in v težko hlapen sekundarni amin, katerega vrelišče je nad vreliščem izocianata in nad reakcijsko temperaturo. To so spojine s formulo I, v kateri so R_1 , R_2 in R_3 enaki ali različni in pomenijo raven, razvejen ali ciklični, nesubstituiran ali s (C_1 - C_6)alkoksi, v danem

primeru substituiranim fenilom, halogenom ali z drugimi ostanki, inertnimi ob uporabljenih reakcijskih pogojih, substituirani (C_1 - C_{24})alkilni ostanek, kot npr. metilni, etilni, n-propilni, i-propilni, n-butilni, sek.butilni, terc.butilni, heksilni, oktilni, decilni, dodecilni, tetradecilni, heksadecilni, oktadecilni, cikloheksilni ali benzilni ostanek.

(C_1 - C_6)alkoksi ostanki so npr. metoksi, etoksi, propoksi, butoksi in heksoksi. Fenilni ostanek je lahko npr. med drugim substituiran s (C_1 - C_4)alkilom, (C_1 - C_4)alkoksi, halogenom, amino ali nitro. R_2 in R_3 lahko tudi skupaj tvorita heterociklični nearomatski obroč, ki lahko vsebuje še nadaljnje heteroatome, kot npr. piperidin, piperidin, piperazin ali morfolin.

Prednostne izhodne spojine so spojine s formulo I, v kateri pomenijo R_1 raven, razvejen ali ciklični (C_2 - C_{10})alkilni ostanek ali benzilni ostanek ter R_2 in R_3 raven, razvejen ali ciklični (C_4 - C_{20})alkilni ostanek ali benzilni ostanek.

Posebno prednostne N,N,N'-tristituirane sečnine so zato med drugim N,N-dioktil-N'-etilsečnina, N,N-dioktil-N'-propilsečnina, N,N-dicikloheksil-N'-propilsečnina, N,N-dioktil-N'-izopropilsečnina, N,N-dibenzil-N'-butilsečnina, N,N-dioktil-N'-butilsečnina, N,N-dioktil-N'-benzilsečnina in N,N-dioktil-N'-cikloheksilsečnina.

Sečnine lahko pripravimo npr. preko N-alkilirane sečnine, kot je opisano v EP 0 471 983.

Razkroj lahko poteče v razredčilu, inertnem ob reakcijskih pogojih. Kot inertna razredčila pridejo v poštev alifatski ali aromatski ogljikovodiki, kot npr. tetradekan, dodekan, heksadekan, oktadekan, parafin ali njihove zmesi z visokim vreliščem. Kot razredčilo pa lahko uporabimo tudi amin, ki nastane pri razkroju sečnine. Reakcijska temperatura je glede na uporabljeno sečnino približno med 90 do 400°C, prednostno med 150 in 300°C in zlasti prednostno med 210 in 280°. Izocianate izoliramo iz reakcijske zmesi s pomočjo toka inertnega plina, npr. s pomočjo toka dušika ali argona. Nato izocianate bodisi kondenziramo v hladilni pasti ali absorbiramo v topilu. Kot topila za izocianate so primerni alifatski ali aromatski ogljikovodiki, ki so lahko v danem primeru tudi halogenirani, kot npr. kloroform, metilenklorid, trikloretilen, toluol, in etri, kot npr. tetrahidrofuran. Topilo ali njegove dele lahko vnesemo že kot paro s tokom inertnega plina ali v reakcijsko zmes pred začetkom razkroja.

Reakcijo lahko po želji izvedemo tudi ob zmanjšanem ali zvišanem tlaku. Višino tlaka naravnamo pri tem glede na izbrane izhodne produkte in nastajajoče končne produkte na želeno vrednost.

Reakcijski čas znaša odvisno od reakcijske temperature, od reakcijskega tlaka in izhodnih spojin med 15 in 120 minut. Sekundarni amin, ki ostane pri razkroju na dnu, lahko npr. izoliramo z destilacijo ob zmanjšanem tlaku z dna in uporabimo kot izhodno spojino za različne reakcije. Zelene izocianate dobimo z visoko čistoto in z dobitki do 99,9 %.

Primer 1

Etilizocianat

5 g N,N-dioktil-N'-etilsečnine v primerni aparaturi, ki poleg termosttirane reakcijske posode vsebuje napravo za uvajanje in ugodno porazdeljevanje toka inertnega plina v reakcijski zmesi in kolono za olajšanje ločenja produktov (uporabimo npr. zrcalno 30 cm Vigreux-jevo kolono), v 50 g heksadekana in 2,5 g CHCl_3 segrevamo 30 minut na okoli 250°C.

Nastajajoči etilizocianat med tem odstranjujemo iz reakcijske zmesi s pomočjo toka dušika (okoli 2 l/h) in kondenziramo v hladilni pasti, hlajeni s tekočim dušikom, kot CHCl_3 raztopino.

Dobitek: 97 %.

Primer 2

Propilizocianat

5 g N,N-dicikloheksil-N'-propilsečnine segrevamo v aparaturi, opisani v primeru 1, v 50 g heksadekana 40 minut na okoli 250°C ter nastajajoči propilizocianat odstranjujemo s pomočjo toka dušika iz reakcijske zmesi in kondenziramo v hladilni pasti, hlajeni s tekočim dušikom.


Dobitek: 99,9 %.

Analogno pripravimo naslednje spojine:

Produkt	Edukt	Topilo
1 i-propilizocianat	N,N-dioktil-N'-izopropil sečnina	heksadekan
2 butilizocianat	N,N-dioktil-N'-butil- sečnina	heksadekan
3		parafin oktadekan
4	N,N-dibenzil-N'-butil- sečnina	heksadekan
5 terc.butilizocianat	N,N-dioktil-N'-terc.- butilsečnina	heksadekan
6 cikloheksilizocianat	N,N-dioktil-N'-cikloheksil- sečnina	heksadekan
7 benzilizocianat	N,N-dioktil-N'-benzil- sečnina	heksadekan

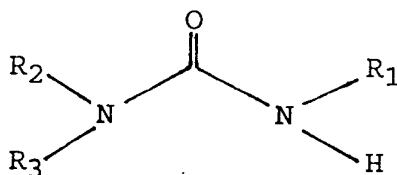
Za

Chemie Linz Gesellschaft m.b.H.:

BEZBRANKOV
2008


PATENTNI ZAHTEVKI

1. Postopek za pripravo izocianatov, označen s tem, da N,N,N'-trisubstituirane sečnine s formulo I



v kateri so R_1 , R_2 in R_3 enaki ali različni in pomenijo raven, razvejen ali cikliččen, nesubstituiran ali s (C_1 - C_6)alkoksi, v danem primeru substituiranim fenilom, halogenom ali z drugimi ostanki, inertnimi ob uporabljenih reakcijskih pogojih, substituiran (C_1 - C_{24})alkilni ostanek ali R_2 in R_3 skupaj pomenita heterocikliččen nearomatski obroč, ki lahko v danem primeru vsebuje še nadaljnje heteroatome, razkrojimo v razredčilu, inertnem ob reakcijskih pogojih, pri zvišani temperaturi v lahko hlapen izocianat s formulo $R_1\text{NCO}$ in v težko hlapen sekundarni amin s formulo $R_2R_3\text{NH}$, katerega vrelišče je nad vreliščem izocianata in nad uporabljeno reakcijsko temperaturo, nakar izocianat s pomočjo toka nosilnega plina odvedemo preko vrha.

2. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da uporabimo N,N,N'-trisubstituirane sečnine s formulo I, v kateri pomenijo R_1 raven, razvejen ali cikliččen (C_2 - C_{10})alkilni ostanek ali benzilni ostanek ter R_2 in R_3 raven, razvejen ali cikliččen (C_4 - C_{20})alkilni ostanek ali benzilni ostanek.
3. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da je reakcijska temperatura okoli 150 do 300°C, prednostno 220 do 280°C.
4. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da sečnine razkrojimo ob zmanjšanjem tlaku od okoli 0,01 do 100 mbarov.

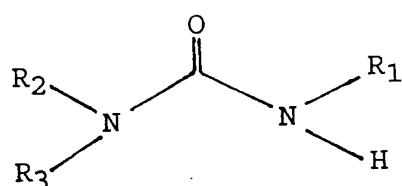
23005-VII-93-KA

Za
 Chemie Linz Gesellschaft m.b.H.:
PATENTNA PISARNA
 LJUBLJANA

POVZETEK

Postopek za pripravo izocianatov z razkrojem N,N,N'-trisubstituiranih sečnin

Postopek za pripravo izocianatov, pri katerem N,N,N'-trisubstituirane sečnine s formulo I



v kateri so R_1 , R_2 in R_3 enaki ali različni in pomenijo raven, razvejen ali ciklični, nesubstituiran ali s (C_1 - C_6)alkoksi, v danem primeru substituiranim fenilom, halogenom ali z drugimi ostanki, inertnimi ob uporabljenih reakcijskih pogojih, substituiran (C_1 - C_{24})alkilni ostanek ali R_2 in R_3 skupaj pomenita heterociklični nearomatski obroč, ki lahko v danem primeru vsebuje še nadaljnje heteroatome, razkrojimo v razredčilu, inertnem ob reakcijskih pogojih, pri zvišani temperaturi v lahko hlapen izocianat s formulo $R_1\text{NCO}$ in v težko hlapen sekundarni amin s formulo $R_2R_3\text{NH}$, katerega vrelišče je nad vreliščem izocianata in nad uporabljeno reakcijsko temperaturo, nakar izocianat s pomočjo toka nosilnega plina odvedemo preko vrha.