



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 398 762 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1631/92

(51) Int.Cl.⁶ : **C07C 263/06**
C07C 265/02

(22) Anmeldetag: 13. 8.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1994

(45) Ausgabetag: 25. 1.1995

(56) Entgegenhaltungen:

FR-PS1473821 US-PS3936484

(73) Patentinhaber:

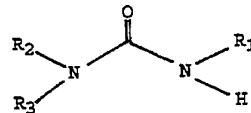
CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H.
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

HACKL KURT DIPL.ING. DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).
FALK HEINZ DR.
LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN DURCH ZERSETZUNG VON N,N,N'-TRISUBSTITUIERTEN HARNSTOFFEN

(57) Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß N,N,N'-trisubstituierte Harnstoffe I, in der R₁ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₂ - C₁₀) Alkylrest oder einen Benzylrest und R₂ und R₃ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₄ - C₂₀) Alkylrest oder einen Benzylrest bedeuten, in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei erhöhter Temperatur in ein leichtflüchtiges Isocyanat der Formel R₁NCO und in ein schwer flüchtiges sekundäres Amin der Formel R₂R₃NH, dessen Siedepunkt über dem des Isocyanates und über der angewandten Reaktionstemperatur liegt, zersetzt werden, wobei das Isocyanat mittels eines Trägergasstromes über Kopf abgezogen wird.



AT 398 762 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Zersetzen von N,N,N'-trisubstituierten Harnstoffen.

Isocyanate stellen eine wirtschaftlich bedeutende Gruppe von Zwischenprodukten dar, die unter anderem in der Kunststoffindustrie, in der Produktion von Lacken und in der Pflanzenschutzmittelherstellung eingesetzt werden.

Aus diesem Grund ist auch eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten bekannt, die aber mehrere Nachteile aufweisen. So gehen zum Beispiel ältere Verfahren hauptsächlich von Phosgen oder Phosgenfolgeprodukten aus, während neuere Verfahren, die den Einsatz von Phosgen vermeiden, Isocyanate nur in schlechten Ausbeuten erzielen.

Es wurden auch schon Verfahren beschrieben, die von substituierten Harnstoffen, die thermisch zersetzt werden, ausgehen.

In der FR-PS 1,473,821 werden trisubstituierte Harnstoffe in Isocyanat-ester und Amine, bei Temperaturen von unter 200 °C in einem Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante unter 40, zersetzt. Die Isocyanate werden jedoch nur in einer Ausbeute von etwa 60 % erhalten.

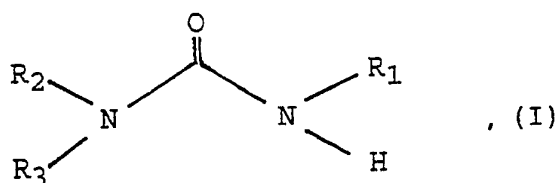
Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die lange Reaktionszeit von 6 bis 30 Stunden. Ausreichende Reinheit der Isocyanate wird nach FR-PS 1,473,821 nur gewährleistet, wenn die Temperatur 200 °C, besonders 250 °C nicht, überschreitet. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es die Reaktionszeiten deutlich zu verringern, die Ausbeuten zu steigern und hohe Reinheit zu erzielen.

Die US-PS 3,936,484 schlägt ein Verfahren zur thermischen Zersetzung disubstituierter Harnstoffe, insbesondere zur Herstellung von Toluylen-2,4-diisocyanat, vor. Bevorzugt wird das entstehende Amin mittels eines Trägergasstromes, dem ein zusätzliches Lösungsmittel zugesetzt werden kann, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Die Nachteile dieses Verfahrens sind jedoch, daß hauptsächlich nur das entstehende Amin über Kopf abgezogen werden kann und das eigentliche Produkt im Sumpf bleibt und anschließend isoliert und gereinigt werden muß, und daß nur durch Zugabe eines zusätzlichen Lösungsmittels eine gute Ausbeute erzielt wird.

Es konnte nun unerwarteterweise ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten gefunden werden, das von bestimmten N,N,N'-trisubstituierten Harnstoffen ausgeht, ohne den Einsatz von Phosgen auskommt und die gewünschten Isocyanate in einfacher Weise, hoher Ausbeute und Reinheit zugänglich macht.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß N,N,N'-trisubstituierte Harnstoffe der Formel



in der R₁ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₂ - C₁₀) Alkylrest oder einen Benzylrest und R₂ und R₃ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₄ - C₂₀) Alkylrest oder einen Benzylrest bedeuten, in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei erhöhter Temperatur in ein leichtflüchtiges Isocyanat der Formel R₁NCO und in ein schwer flüchtiges sekundäres Amin der Formel R₂R₃NH, dessen Siedepunkt über dem des Isocyanates und über der angewandten Reaktionstemperatur liegt, zersetzt werden, wobei das Isocyanat mittels eines Trägergasstromes über Kopf abgezogen wird.

Als Ausgangsverbindungen eignen sich prinzipiell alle N,N,N'-trisubstituierten Harnstoffe, die bei thermischer Belastung in ein leichtflüchtiges Isocyanat und in ein schwerflüchtiges sekundäres Amin zerfallen, dessen Siedepunkt über dem des Isocyanates und über der Reaktionstemperatur liegt. Die Ausgangsverbindungen sind daher Verbindungen der Formel I, in der R₁ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₂ - C₁₀) Alkylrest oder einen Benzylrest und R₂ und R₃ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₄ - C₂₀) Alkylrest oder einen Benzylrest bedeuten. Beispiele für Alkylreste sind ein Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.t Butyl, tert.t Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, oder ein Cyclohexylrest.

Besonders bevorzugte N,N,N'-trisubstituierte Harnstoffe sind daher unter anderem N,N-Dioctyl-N'-ethylharnstoff, N,N-Dioctyl-N'-propylharnstoff, N,N-Dicyclohexyl-N'-propylharnstoff, N,N-Dioctyl-N'-isopropylharnstoff, N,N-Dibenzyl-N'-butylharnstoff, N,N-Dioctyl-N'-butylharnstoff, N,N-Dioctyl-N'-benzylharnstoff und

N,N-Dioctyl-N'-cyclohexylharnstoff.

Die Harnstoffe können zum Beispiel über N-Alkylierung von Harnstoff, wie in EP-OS 0 471 983 beschrieben, hergestellt werden. Die Zersetzung kann in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel erfolgen. Als inerte Verdünnungsmittel kommen höhersiedende aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie etwa Tetradecan, Dodecan, Hexadecan, Octadecan, Paraffin oder Mischungen derselben in Betracht. Es kann aber auch das Amin, das bei der Zersetzung des Harnstoffes entsteht, als Verdünnungsmittel verwendet werden. Die Reaktionstemperatur liegt je nach verwendetem Harnstoff etwa zwischen 90 - 400 °C, bevorzugt zwischen 150 - 300 °C und besonders bevorzugt zwischen 210 - 280 °C. Die Isolierung der Isocyanate aus dem Reaktionsgemisch erfolgt mittels eines Inertgasstromes, etwa mittels eines Stickstoff- oder Argonstromes. Anschließend werden die Isocyanate entweder in einer Kühlfalle kondensiert oder in einem Lösungsmittel absorbiert. Als Lösungsmittel für die Isocyanate eignen sich aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls auch halogeniert sein können, wie etwa Chloroform, Methylenchlorid, Trichlorethylen, Toluol und Ether wie etwa Tetrahydrofuran. Das Lösungsmittel oder Teile davon können bereits als Dampf mit dem Inertgasstrom oder in die Reaktionsmischung vor Beginn der Zersetzung eingebracht werden.

Die Reaktion kann gewünschtenfalls auch unter reduziertem Druck durchgeführt werden. Die Druckhöhe wird dabei je nach gewählten Ausgangsprodukten und den entstehenden Endprodukten auf den gewünschten Wert eingestellt.

Die Reaktionszeit beträgt abhängig von der Reaktionstemperatur, dem Reaktionsdruck und den Ausgangsverbindungen zwischen 15 und 120 Minuten. Das sekundäre Amin, das bei der Zersetzung im Sumpf bleibt, kann zum Beispiel durch Destillation unter reduziertem Druck aus dem Sumpf isoliert werden und als Ausgangsverbindung für verschiedene Reaktionen eingesetzt werden. Die gewünschten Isocyanate werden in hoher Reinheit und in Ausbeuten bis zu 99,9 % erhalten.

Beispiel 1: Ethylisocyanat:

5 g N,N-Dioctyl-N'-ethylharnstoff wurden in einer geeigneten Apparatur, welche neben einem thermostatisierten Reaktionsgefäß eine Vorrichtung zum Einführen und günstigenfalls Verteilen des Inertgasstroms in der Reaktionsmischung und eine Kolonne zur Erleichterung der Produktabtrennung (z. B. wurde eine verspiegelte 30 cm-Vigreuxkolonne verwendet) enthält, in 50 g Hexadecan und 2,5 g CHCl₃ 30 Minuten lang auf etwa 250 °C erhitzt. Das entstehende Ethylisocyanat wurde währenddessen mittels eines Stickstoffstromes (ca. 2 l/h) aus dem Reaktionsgemisch entfernt und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle als CHCl₃-Lösung kondensiert.
Ausbeute: 97 %

Beispiel 2: Propylisocyanat

5 g N,N-Dicyclohexyl-N'-propylharnstoff wurden in der im Bsp. 1 beschriebenen Apparatur in 50 g Hexadecan 40 Minuten lang auf etwa 250 °C erhitzt und entstehendes Propylisocyanat mittels Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle kondensiert.
Ausbeute: 99,9 %

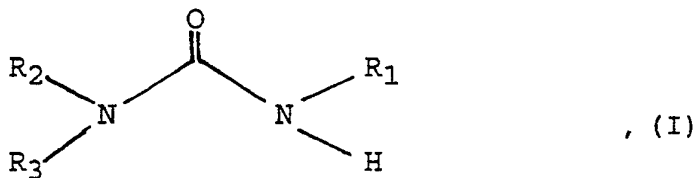
Folgende Verbindungen wurden analog hergestellt:		
Produkt	Edukt	Lösungsmittel
1 i-Propylisocyanat	N,N-Dioctyl-N'-isopropylharnstoff	Hexadecan
2 Butylisocyanat	N,N-Dioctyl-N'-butylharnstoff	Hexadecan
3		Paraffin Octadecan
4	N,N-Dibenzyl-N'-butylharnstoff	Hexadecan
5 tert. Butylisocyanat	N,N-Dioctyl-N'-tert. Butylharnstoff	Hexadecan
6 Cyclohexylisocyanat	N,N-Dioctyl-N'-cyclohexylharnstoff	Hexadecan
7 Benzylisocyanat	N,N-Dioctyl-N'-benzylharnstoff	Hexadecan

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß N,N,N'-trisubstituierte Harnstoffe der Formel

5

10



15

20

in der R₁ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₂ - C₁₀) Alkylrest oder einen Benzylrest und R₂ und R₃ einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C₄ - C₂₀) Alkylrest oder einen Benzylrest bedeuten, in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei erhöhter Temperatur in ein leichtflüchtiges Isocyanat der Formel R₁NCO und in ein schwer flüchtiges sekundäres Amin der Formel R₂R₃NH, dessen Siedepunkt über dem des Isocyanates und über der angewandten Reaktionstemperatur liegt, zersetzt werden, wobei das Isocyanat mittels eines Trägergasstromes über Kopf abgezogen wird.

25

30

35

40

45

50

55

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionstemperatur etwa 150 - 300 °C, bevorzugt 220 - 280 °C beträgt.