



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93116230.0

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

C07C265 / 02

[43]公开日 1994年7月20日

[22]申请日 93.8.12

[30]优先权

[32]92.8.13 [33]AT[31]A1630 / 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·F·哈克尔 M·穆勒

E·舒尔茨 G·思特恩

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-二取代脲分解制备异氰酸的方法

[57]摘要

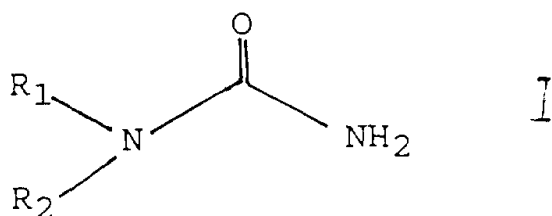
一种制备异氰酸的方法,其特征是在升温下分解N, N-二取代脲为低挥发性仲胺和异氰酸,所需产物从顶部移出。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种制备异氰酸的方法,其特征是在升温下分解  $N,N$ -二取代脲分解为低挥发性仲胺和异氰酸,产物从顶部移出。

2. 权利要求 1 的方法,其特征是所用的  $N,N$ -二取代脲的通式如下:



式中  $R_1$  和  $R_2$  可以相同或不同,它们是直链的、支链的或环状的( $C_1-C_{24}$ )烷基,该烷基可以取代有或无( $C_1-C_6$ )烷氧基或苯基, $R_1$  和  $R_2$  可以是苯基,该苯基可以取代有或无( $C_1-C_6$ )烷基, ( $C_1-C_6$ )烷氧基,羟基,卤素,硝基或氨基。

3. 权利要求 1 的方法,其特征是所用的  $N,N$ -二取代脲是  $R_1$  和  $R_2$  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。

4. 权利要求 1 的方法,其特征是脲的分解反应在有或无稀释剂存在下进行,该稀释剂在反应条件下是惰性的,可以与异氰酸的溶剂和/或与惰性气流一起使用。

5. 权利要求 1 的方法,其特征是反应温度为约 150—300℃,最好是 180°—260℃。

# 说 明 书

---

## 由 $N,N$ -二取代脲分解制备异氰酸的方法

本发明涉及由  $N,N$ -二取代脲分解制备异氰酸的方法。

由于异氰酸的高反应活性，其在大量化合物的合成中是一种有价值的  $C-1$  结构单位。

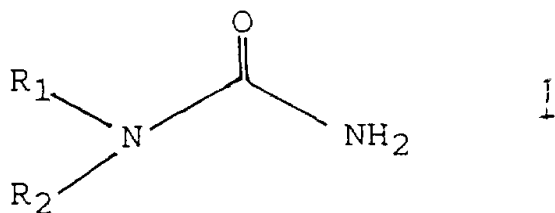
按照  $EP-A-0\ 124\ 704$  的方法，在流化床中加热熔融脲得到异氰酸和氨的混合物。然而，从此混合物中分离异氰酸非常困难，因为当氨/异酸混合物冷却时，形成极易再异构化成脲的异氰酸铵。

脲消去氨的热解作用从化学文摘  $Vol. 81(1974)172444m$  和  $Vol. 82(1975)173135u$  中已知，但生成的固体即三聚氰酸必须在  $330-600^{\circ}C$  分解成异氰酸。分解过程非常慢且不完全。虽然， $EP-A-0416236$  叙述了一种通过加叔胺或醚从异氰酸/氨混合物中分离氨的改进方法，但，本发明找到了一种制备异氰酸的新方法，该方法容易进行，异氰酸的纯度高和产率高，且不需要分离步骤。

因此，本发明涉及一种异氰酸的制备方法，其特征是在升温条件下  $N,N$ -二取代脲分解成低挥发性的仲胺和异氰酸，并从顶部移出异氰酸。

原则上, 适宜于本发明制备异氰酸方法的原料化合物是在热压下可分解成异氰酸和低挥发性仲胺的任何  $N,N$ -二取代脲。

优选的  $N,N$ -二取代脲可用通式 I 代表,



式中  $R_1$  和  $R_2$  是相同的或不同的, 分别为取代有或无 ( $C_1-C_6$ ) 烷氧基或苯基的直链的, 支链的或环状的 ( $C_1-C_{24}$ ) 烷基, 或取代有或无 ( $C_1-C_6$ ) 烷基, ( $C_1-C_6$ ) 烷氧基, 羟基, 卤素如氯或溴, 硝基或氨基的苯基。

烷基的例子是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 仲丁基, 叔丁基, 己基, 辛基, 癸基, 十二烷基, 十六烷基, 十八烷基, 环己基或环庚基。  
 ( $C_1-C_6$ ) 烷氧基的例子是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基或己氧基。  
 取代的苯基的例子是甲苯基, 氨基苯基或氧苯基。

特别可取的原料化合物的例子是  $N,N$ -二丁基脲,  $N,N$ -二己基脲,  $N,N$ -二辛基脲,  $N,N$ -二十二烷基脲,  $N,N$ -二十六烷基脲,  $N,N$ -二十八烷基脲,  $N,N$ -二环己基脲和  $N,N$ -二苄基脲。取代的脲可以从例如像欧洲专利 0471983 所述的脲的  $N$ -烷基

化来制备。

取代的脲可以在不用稀释剂情况下以液态形式或熔融态形式使用。

分解反应也可以在反应条件下是惰性的稀释剂中进行。适宜的稀释剂是脂肪族或芳香族烃例如十二烷,十六烷,十八烷,甲苯和二甲苯,醚类和二甘醇二丁醚,石蜡或其混合物。最好使用十六烷和二甘醇二丁醚。

不过,脲分解生成的胺也可用作稀释剂。

另一种可能性是向反应混合物中加一种异氰酸的溶剂,以阻止异氰酸聚合或通过配位作用稳定异氰酸,反应完成后,与异氰酸一起在冷阱中冷凝,得到容易处理的纯异氰酸的清澈溶液。异氰酸酯溶剂的例子是可任意卤化的脂肪烃或芳香烃,例如氯仿,二氯甲烷,甲苯和二甲苯,醚类如四氢呋喃,二氧六环,二异丙醚,乙醚,叔丁基甲基醚,二乙氧基乙烷,二甲氧基乙烷,二甘醇二烷基醚或三甘醇烷基醚,限制所用溶剂的沸点不比反应温度高。最可取的溶剂是甲苯或醚如二甘醇二丁醚,乙醚,二乙氧基乙烷或二甲氧基乙烷。所加溶剂的量是使冷阱中所得异氰酸溶液的浓度最高为10%。

反应温度是大约90—400℃,以大约150—300℃为好,最可选的温度是180—260℃,这取决于所用的脲化合物。

生成的异氰酸可用几种方法分离。例如彻底蒸出异氰酸或异氰酸/溶剂混合物并在冷阱中以液氮冷凝或吸收于上述的某种溶剂

中，这种溶剂的沸点可以高于反应温度。

也可以利用分馏柱改进仲胺和异氰酸的分离，任何夹带的胺由冷凝的稀释剂洗入反应混合物，或者利用惰性气体气流如氮气流或 $\text{CO}_2$ 气流从反应混合物中移出异氰酸。

上述分离异氰酸的方法可以单独应用或者与其它方法结合应用。

上述各种方法可以分批地或连续地进行，例如在薄膜蒸发器中或在填充柱中进行。

由该方法获得的异氰酸产率和纯度都高。所获得的异氰酸可以以纯形式或溶液形式在 $-80^\circ\text{C}$ — $-20^\circ\text{C}$ 温度下贮存数周，或者以溶剂吸收并加适宜的反应剂而立即进一步处理。

作为分解作用的第二产物而生成的仲胺可以通过例如减压蒸馏来提纯，并作为各种反应的原料化合物，或者不仅含有仲胺而且含少量未反应的取代脲的底部产物，无需进一步处理而直接用作制备新的取代脲的稀释剂，例如欧洲专利 410168。

### 实例 1

#### 异氰酸的分批制备

在一套装有惰性气体和异氰酸的附加溶剂导入管、温度计、20cm 维格罗分馏柱和普通冷凝器的烧瓶中，加 2% 的二苄基脲在十六烷中的溶液（1g/49g 稀释剂），在  $200^\circ\text{C}$  并同时导入氮气（17 升/小时）下加热该溶液，附加乙醚以 80 毫升/小时导入瓶底。

形成的异氰酸和乙醚吸收于充满乙醚并以冰水冷却的洗气瓶中。

为了测定产率,来自洗气瓶的有机相同用水提取,异氰酸含量用  $\text{AgNO}_3$  电位滴定,或者有机相用  $\text{NaOH}$  水溶液提取并用  $\text{HCl}$  回滴过量的  $\text{NaOH}$ 。

产率:86%。

以下实例依类似于实例 1 的方法进行。



表 1

取代脲	稀释剂	溶液浓度 (重量%)	T (°C)	N <sub>2</sub> 气流	异氰酸溶剂	产率 (%)
2. 二苄基脲	十六烷	5	250	7 升/小时	乙醚(40 ml/h)	57
3. 二苄基脲	十六烷	10	200	17 升/小时	乙醚(80 ml/h)	50
4. 二苄基脲	十六烷	5	200	17 升/小时	乙醚(40 ml/h)	69
5. 二苄基脲	十六烷	5	200	34 升/小时	—	69
6. 二苄基脲	十六烷	5	200	17 升/小时	乙醚(80 ml/h)	80
7. 二辛基脲	十六烷	5	200	17 升/小时	乙醚(80 ml/h)	65

## 实例 8

在薄膜蒸发器中连续制备

将定量的 5% (重量) 二辛基脲的十六烷溶液于 1 小时内加入薄膜蒸发器并维持在 230°C 下。在薄膜蒸发器中氮气的流速为 17 升/小时。生成的异氰酸吸收于用水 (15°C) 冷却的并装有 50ml 甲苯的接收瓶中。

为了测定产率, 用 NaOH 溶液提取甲苯溶液并用盐酸回滴来测定异氰酸含量。

产率: 50%。

## 实例 9

在填充柱中连续制备

装有腊希环和普通冷凝器的填充柱被加热到 250°C 并从顶部以 10ml/h 速度导入 5% (重量) 二辛基脲的十六烷溶液。以 17 升/小时速度从底部导入氮气。洗提气和生成的异氰酸在冷凝器中冷却至室温并在装有乙醚和水冷却的洗汽瓶中吸收。

以类似实例 8 方法测定产率。

产率: 86%。

## 实例 10

方法类似于实例 9。

使用 5% (重量) 二辛基脲的二甘醇二丁醚溶液, 进料速度为

10ml/h 度, 氮气流速为 5 升/小时, 反应温度为 200°C。

产率: 48%。

#### 实例 11

方法类似于实例 9。

使用 5%(重量) 二苄基脲的二甘醇二丁醚溶液, 进料速度为 20ml/h, 异氰酸的溶剂—乙醚的进料速度为 80ml/h, 氮气流速为 17 升/小时, 反应温度为 200°C。

产率: 75%。

#### 实例 12

方法类似于实例 9。

使用 5%(重量) 二辛基脲的二甘醇二丁醚溶液, 进料速度为 10ml/h, 氮气流速为 17 升/小时, 异氰酸溶剂—二甘醇二丁醚的速度为 80ml/h, 反应温度为 240°C。

#### 实例 13

方法类似于实例 9

用 5%(重量) 二苄基脲的二甘醇二丁醚溶液, 进料速度为 20ml/h, 异氰酸溶剂—二甘醇二丁醚的速度为 80ml/h, 氮气流速为 17 升/小时, 反应温度为 240°C。

产率: 68%