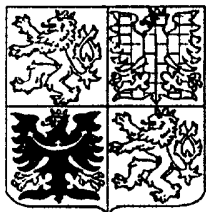


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 13.08.93

(32) 13.08.92

(31) 92/1631

(33) AT

(40) 16.03.94

(21) 1665-93

(13) A3

5(51)

C 07 C 265/04

C 07 C 265/10

C 07 C 265/12

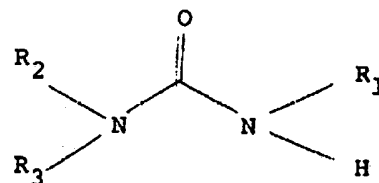
C 07 C 263/06

(71) Chemie Linz Gesellschaft m.b.H., Linz, AT;

(72) Hackl Kurt Alfred dipl. ing. dr., Linz, AT;  
Falk Heinz univ. prof. dr., Linz, AT;

(54) Způsob výroby isokyanátů rozkladem, N,N,N'-  
-trisubstituovaných derivátů močoviny

(57) Řešení se týká způsobu výroby isokyanátů, při němž se N,N,N'-trisubstituované deriváty močoviny obecného vzorce I, v němž R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> jsou stejné nebo různé a znamenají alkylový zbytek o 1 až 24 atomech uhlíku s přímým, rozvětveným nebo cyklickým řetězcem, nesubstituovaný nebo substituovaný alkoxykupinou o 1 až 6 atomech uhlíku, fenylovým zbytkem, popřípadě substituovaným, atomem halogenu nebo jinými zbytky, inertním za reakčních podmínek, nebo tvoří R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> společně heterocyklický ne-aromatický kruh, popřípadě obsahující ještě další heteroatomy, rozkládají v ředidle, inertním za reakčních podmínek při vyšší teplotě za vzniku snadno těkavého isokyanátu obecného vzorce R<sub>1</sub>NCO a nespadaťně těkavého sekundárního aminu obecného vzorce R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH, jehož teplota varu je vyšší, než teplota varu isokyanátu a než použitá reakční teplota, načež se isokyanát odvádí hlavou kolony při použití proudu nosného plynu.



(I)

Způsob výroby isokyanátů rozkladem N,N,N'-trissubstituovaných derivátů močoviny

Oblast vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby isokyanátů rozkladem N,N,N'-disubstituovaných derivátů močoviny.

Dosavadní stav techniky

Isokyanáty představují hospodářsky významnou skupinu meziproductů, které jsou použitelné mimo jiné v průmyslu plastických hmot, při výrobě nátěrů a při výrobě prostředků pro ochranu rostlin.

Je znám velký počet způsobů pro výrobu isokyanátů, tyto postupy však mají řadu nevýhod. Starší postupy vycházejí převážně z fosgenu nebo následných produktů, kdežto novější postupy již vylučují použití fosgenu, avšak je jimi možno získat isokyanáty jen v nízkých výtěžcích.

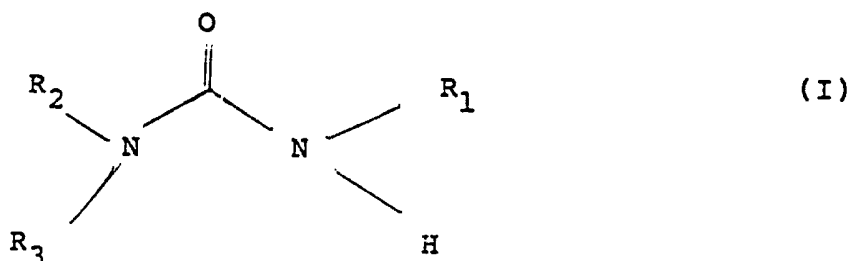
Byl také popsán postup, při němž se vychází ze substituovaných derivátů močoviny, které se tepelně rozloží. Ve francouzském patentovém spisu č. 1 473 821 se rozkládají trissubstituované deriváty močoviny v přítomnosti esteru kyseliny isokyanaté a aminu při teplotě nejvýše 200 °C v rozpouštědle s dielektrickou konstantou nižší než 40. Tímto způsobem je isokyanáty možno získat ve výtěžku pouze přibližně 60 %. V US patentovém spisu č. 3 936 484 se navrhuje způsob tepelného rozkladu disubstituovaných močoviny, zvláště pro výrobu toluylen-2,4-diisokyanátu. S výhodou se vznikající amin z reakční směsi odstraní použitím proudu nosného plynu, k němuž je možno přidat pomocné rozpouštědlo.

Nevýhody tohoto postupu spočívají v tom, že z hlavy kolony je možno odebírat v podstatě pouze vznikající amin-  
kdežto vlastní produkt zůstává ve spodku kolony, odkud je  
nutno jej izolovat a čistit, přičemž dobrých výtěžků je možno  
dosáhnout pouze při použití přídatného rozpouštědla.

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že při výrobě iso-  
kyanátů je možno vycházet z určitých N,N,N'-trissubstituo-  
vaných derivátů močoviny, postup je možno provádět bez po-  
užití fosgenu a požadované isokyanáty je možno získat jed-  
noduchým způsobem, s vysokou čistotou a v dobrém výtěžku.

#### Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří způsob výroby isokyanátů, kte-  
rý spočívá v tom, že se N,N,N'-trissubstituované deriváty  
močoviny obecného vzorce I



kde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> jsou stejné nebo různé a znamenají alkylový  
zbytek o 1 až 24 atomech uhlíku s přímým, rozvětve-  
ným nebo cyklickým řetězcem, nesubstituovaný nebo sub-  
stituovaný alkoxykupinou o 1 až 6 atomech uhlíku,  
fenylovým zbytkem, popřípadě substituovaným, atomem  
halogenu nebo jinými zbytky, inertními za reakčních

podmínek nebo tvoří

$R_2$  a  $R_3$  společně heterocyklický nearomatický kruh, popřípadě obsahující ještě další heteroatomy,

rozkládají v ředidle, inertním za reakčních podmínek při vyšší teplotě za vzniku snadno těkavého isokyanátu obecného vzorce  $R_1NCO$  a nesnadno těkavého sekundárního aminu obecného vzorce  $R_2R_3NH$ , jehož teplota varu je vyšší než teplota varu isokyanátu a než použitá reakční teplota, načež se isokyanát odvádí hlavou kolony při použití proudu nosného plynu.

Jako výchozí látky je možno zásadně použít všechny  $N,N,N'$ -trissubstituované močoviny, které se při vyšší teplotě rozkládají na snadno těkavý isokyanát a na nesnadno těkající sekundární amin, jehož teplota varu je vyšší než teplota varu výsledného isokyanátu a vyšší než použitá reakční teplota. Jde o sloučeniny obecného vzorce I, v nichž  $R_1$ ,  $R_2$  a  $R_3$  jsou stejné nebo různé a znamenají alkylový zbytek o 1 až 24 atomech uhlíku s přímým, rozvětveným nebo cyklickým řetězcem, nesubstituovaný nebo substituovaný alkoxykupinou o 1 až 6 atomech uhlíku, fenylovým zbytkem, popřípadě substituovaným, atomem halogenu nebo jiným zbytkem, inertním za reakčních podmínek, jde například o methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek.butyl, terc.butyl, hexyl, oktyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, okta-decyl, cyklohexyl nebo benzyl, popřípadě substituovaný svrchu uvedeným způsobem.

Alkoxylovým zbytkem o 1 až 6 atomech uhlíku je například methoxykupina, ethoxykupina, propoxykupina, butoxykupina a hexoxykupina. Fenylovým zbytkem může být například zbytek, substituovaný alkylovým zbytkem o 1 až 4 atomech uhlíku, alkoxykupinou o 1 až 4 atomech uhlíku, atomem halogenu, aminoskupinou nebo nitroskupinou.  $R_2$  a  $R_3$  mohou

také společně tvořit heterocyklický nearomatický kruh, popřípadě obsahující další heteroatomy, například piperolidinový, piperidinový, piperazinový nebo morfolinový kruh.

Výhodnými výchozími látkami jsou ty sloučeniny obecného vzorce I, v němž  $R_1$  znamená přímý, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek o 2 až 10 atomech uhlíku nebo benzylový zbytek a  $R_2$  a  $R_3$  znamenají přímý, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek o 4 až 20 atomech uhlíku nebo benzylový zbytek.

Zvláště výhodnými  $N,N,N'$ -trisubstituovanými deriváty močoviny jsou tedy mimo jiné  $N,N$ -dioktyl- $N'$ -ethylmočovina,  $N,N$ -dioktyl- $N'$ -propylmočovina,  $N,N$ -dicyklohexyl- $N'$ -propylmočovina,  $N,N$ -dioktyl- $N'$ -isopropylmočovina,  $N,N$ -dibenzyl- $N'$ -butylmočovina,  $N,N$ -dioktyl- $N'$ -butylmočovina,  $N,N$ -dioktyl- $N'$ -benzylmočovina a  $N,N$ -dioktyl- $N'$ -cyklohexylmočovina,

Uvedené deriváty močoviny je možno získat například  $N$ -alkylací močoviny, tak jak je popsána v evropském patentovém spisuč. 471 983.

Rozklad je možno provádět v ředidle, které je inertní za reakčních podmínek. Z inertních ředidel padají v úvahu alifatické nebo aromatické uhlovodíky s vyšší teplotou varu, například tetradekan, dodekan, hexadekan, oktadekan, parafin nebo směsi těchto látek. Jako ředidlo je však možno také použít amin, vznikající při rozkladu derivátu močoviny. Reakční teplota se pohybuje podle použitého derivátu v rozmezí 90 až 400, s výhodou 150 až 300 a zvláště 210 až 280 °C. Izolaci isokyanátu z reakční směsi je možno uskutečnit pomocí proudu inertního plynu, například proudu dusíku nebo argonu. Pak se isokyanáty kondenzují v chladiči nebo se absorbují do vhodného rozpouštědla. Vhodným rozpouštědlem pro

isokyanáty jsou alifatické nebo aromatické uhlovodíky, které jsou popřípadě ještě halogenované, například chloroform, methylenchlorid, trichlorethylen, toluen a ether, například tetrahydrofuran. Rozpouštědla nebo jeho část je možno přivádět ve formě par s proudem inertního plynu nebo je možno rozpouštědlo přidávat do reakční směsi před počátkem rozkladu.

Reakci je popřípadě možno uskutečnit také při sníženém nebo zvýšeném tlaku. Výška použitého tlaku závisí na zvolených výchozích látkách a na vznikajících výsledných produktech.

Doba reakce závisí především na reakční teplotě, použitém tlaku a výchozích látkách a pohybuje se v rozmezí 15 až 120 minut. Sekundární amin, který při rozkladu zůstává ve spodku kolony je možno izolovat například destilací za sníženého tlaku a použít jako výchozí látku pro různé jiné reakce. Požadované isokyanáty se získávají s vysokou čistotou a ve výtěžku až 99,9 %.

Praktické provedení způsobu podle vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

## Příklady provedení vynálezu

### Příklad 1

#### Ethylisokyanát

5 g N,N-dioktyl-N'-ethylmočoviny se zahřívá ve vhodném přístroji, který obsahuje kromě termostatické reakční nádoby zařízení k přivádění a vhodném rozdělení proudu inertního plynu v reakční směsi a kolonu pro snadné oddělení výsledného produktu, například Vigreuxovu kolonu, s výhodou pozrcadlenou, výchozí látka se zahřívá ve směsi 50 g hexadekanu a 2,5 g chloroformu 30 minut na teplotě 250 °C.

Vzniklý ethylisokyanát se odvádí v proudu dusíku přibližně 2 litry za hodinu z reakční směsi a pak se kondenzuje v chladiči, chlazeném kapalným dusíkem jako chloroformový roztok. Výtěžek je 97 %.

### Příklad 2

#### Propylisokyanát

5 g N,N-dicyklohexyl-N'-propylmočoviny se zahřívá v zařízení, popsaném v příkladu 1, v 50 g hexadekanu celkem 40 minut na teplotu přibližně 250 °C a vznikající propylisokyanát se z reakční směsi odvádí v proudu dusíku a pak se kondenzuje v chladiči, chlazeném kapalným dusíkem. Výtěžek výsledného produktu je 99,9 %.

Obdobným způsobem jako v předchozích příkladech je možno získat také produkty, které jsou uvedeny v následující tabulce včetně použitých výchozích látek a použitého rozpouštědla.

T a b u l k a

produkt	výchozí látka	rozpouštědlo
1 isopropylisokyanát	N,N-dioktyl-N'-isopro- pylmočovina	hexadekan
2 butylisokyanát	N,N-dioktyl-N'- -butylmočovina	hexadekan
3 - " -	- " -	parafin + oktadekan
4 - " -	N,N-dibenzyl-N'- butylmočovina	hexadekan
5 terc.butyliso- kyanát	N,N-dioktyl-N'- terc.butylmočovina	hexadekan
6 cyklohexyliso- kyanát	N,N-dioktyl-N'- cyklohexylmočovina	hexadekan
7 benzylisokyanát	N,N-dioktyl-N'- benzylmočovina	hexadekan

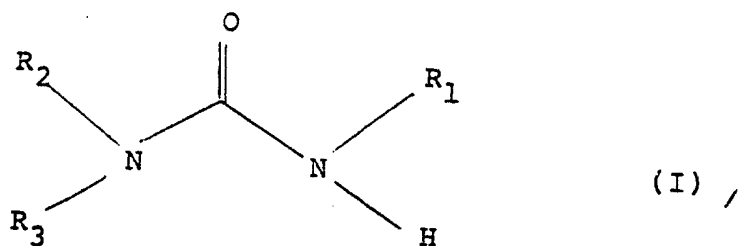
Zastupuje:

*Hejzová*  
Dr. IDENKA KOREZOVÁ



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby isokyanátů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se N,N,N'-trisubstituované deriváty močovinového obecného vzorce I



kde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> jsou stejné nebo různé a znamenají alkylový zbytek o 1 až 24 atomech uhlíku s přímým, rozvětveným nebo cyklickým řetězcem, nesubstituovaný nebo substituovaný alkokyskupinou o 1 až 6 atomech uhlíku, fenylovým zbytkem, popřípadě substituovaným, atomem halogenu nebo jinými zbytky, inertními za reakčních podmínek nebo tvoří

R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> společně heterocyklický nearomatický kruh, popřípadě obsahující ještě další heteroatomy, rozkládají v ředidle, inertním za reakčních podmínek při vyšší teplotě za vzniku snadno těkavého isokyanátu obecného vzorce R<sub>1</sub>NCO a nesnadno těkavého sekundárního aminu obecného vzorce R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH, jehož teplota varu je vyšší než teplota varu isokyanátu a než použitá reakční teplota, načež se isokyanát odvádí hlavou kolony při použití proudu nosného plynu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako výchozí látka užije N,N,N'-trissubstituovaný derivát močoviny obecného vzorce I, v němž R<sub>1</sub> znamená přímý, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek o 2 až 10 atomech uhlíku nebo benzylový zbytek a R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub> znamenají přímý, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek o 4 až 20 atomech uhlíku nebo benzylový zbytek.

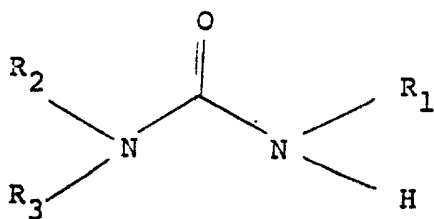
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí při teplotě 150 až 300, s výhodou 220 až 280 °C.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za sníženého tlaku 1 až 10 000 Pa.

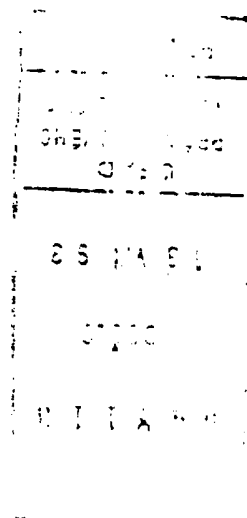
Zastupuje:

*Edenka Korejšová*  
DR. EDENKA KOREJŠOVÁ

Anotace PV



(I)



29.12.83 *[Handwritten signature]*