



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 42 33 534 A 1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 C 263/06**  
C 07 C 265/04  
C 07 C 265/10

21 Aktenzeichen: P 42 33 534.5  
22 Anmeldetag: 6. 10. 92  
43 Offenlegungstag: 7. 4. 94

DE 42 33 534 A 1

71 Anmelder:  
Chemie Linz (Deutschland) GmbH, 65185  
Wiesbaden, DE

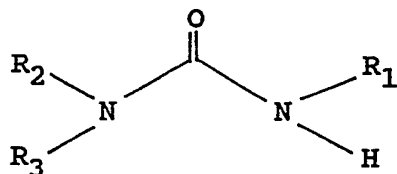
72 Erfinder:  
Hackl, Kurt, Dipl.-Ing. Dr., Linz, AT; Falk, Heinz, Univ.  
Prof. Dr., Linz, AT

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	24 08 069 C2
US	51 66 414
SU	15 55 325
SU	4 36 489

54 Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Zersetzen von N,N,N'-trisubstituierten Harnstoffen

57 Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß N,N,N'-trisubstituierte Harnstoffe der Formel



in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Halogen oder mit anderen unter den angewandten Reaktionsbedingungen inerten Resten substituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) Alkylrest oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gemeinsam einen heterocyclischen nichtaromatischen Ring, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthalten kann, bedeuten, in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei erhöhter Temperatur in ein leichtflüchtiges Isocyanat der Formel R<sub>1</sub>NCO und ein schwer flüchtiges sekundäres Amin der Formel R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH, dessen Siedepunkt über dem Siedepunkt des Isocyanates und über der angewandten Reaktionstemperatur liegt, zersetzt werden, worauf das Isocyanat mittels eines Trägergasstromes über Kopf abgezogen wird.

DE 42 33 534 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Beschreibung

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

5 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.

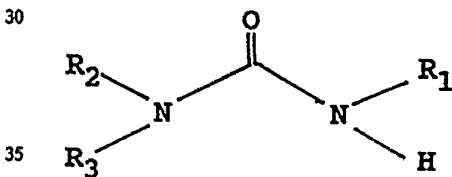
15 In der französischen Patentschrift 1,473,821 werden trisubstituierte Harnstoffe in Isocyanatäureester und Amine, bei Temperaturen von unter 200°C in einem Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante unter 40, zersetzt. Die Isocyanate werden jedoch nur in einer Ausbeute von etwa 60% erhalten.

Die US-Patentschrift 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.

25 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 I



in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Halogen oder mit anderen unter den angewandten Reaktionsbedingungen inerten Resten substituierten (C<sub>1</sub>–C<sub>24</sub>) Alkylrest oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gemeinsam einen heterocyclischen nichtaromatischen Ring, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthalten kann, bedeuten, in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei erhöhter Temperatur in ein leichtflüchtiges Isocyanat der Formel R<sub>1</sub>NCO und in ein schwer flüchtiges sekundäres Amin der Formel R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH, dessen Siedepunkt über dem des Isocyanates und über der angewandten Reaktionstemperatur liegt, zersetzt werden, worauf das Isocyanat mittels eines Trägergasstromes über Kopf abgezogen wird.

45 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. Es sind dies Verbindungen der Formel I, in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Halogen oder mit anderen unter den angewandten Reaktionsbedingungen inerten Resten substituierten (C<sub>1</sub>–C<sub>24</sub>) Alkylrest wie etwa einen Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Cyclohexyl- oder Benzylrest, bedeuten.

(C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) Alkoxyradikale sind zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und Hexoxy. Der Phenylrest kann zum Beispiel unter anderem mit (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) Alkyl, (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) Alkoxy, Halogen, Amino oder Nitro substituiert sein. R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> können auch gemeinsam einen heterocyclischen, nicht aromatischen Ring, der noch weitere Heteroatome enthalten kann, wie etwa Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin, bilden.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen sind Verbindungen der Formel I, in der R<sub>1</sub> einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>) Alkylrest oder einen Benzylrest und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C<sub>4</sub>–C<sub>20</sub>) Alkylrest oder einen Benzylrest bedeuten.

55 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.

65 Die Harnstoffe können zum Beispiel über N-Alkylierung von Harnstoff, wie in EP 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 Tetra-

decan, 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 oder erhöhtem 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 Inertgasstromes 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  $\text{CHCl}_3$  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  $\text{CHCl}_3$ -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.

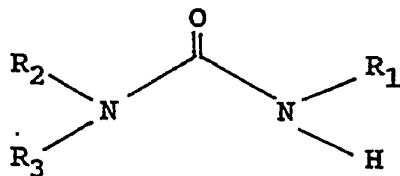
Ausbeute: 99,9%.

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
4	N,N-Dibenzyl-N'-butylharnstoff	Octadecan
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



I

in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder mit (C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>) Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Halogen oder mit anderen unter den angewandten Reaktionsbedingungen inerten Resten substituierten (C<sub>1</sub>–C<sub>24</sub>) Alkylrest oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gemeinsam einen heterocyclischen nichtaromatischen Ring, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthalten kann, bedeuten, in einem unter Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei erhöhter Temperatur in ein leichtflüchtiges Isocyanat der Formel R<sub>1</sub>NCO und ein schwer flüchtiges sekundäres Amin der Formel R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH, dessen Siedepunkt über dem Siedepunkt des Isocyanates und über der angewandten Reaktionstemperatur liegt, zersetzt werden, worauf das Isocyanat mittels eines Trägergasstromes über Kopf abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß N,N,N'-trisubstituierte Harnstoffe der Formel I in der R<sub>1</sub> einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>) Alkylrest oder einen Benzylrest und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen (C<sub>4</sub>–C<sub>20</sub>) Alkylrest oder einen Benzylrest bedeuten, eingesetzt werden.

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

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoffe unter reduziertem Druck von etwa 0,01 bis 100 mbar zersetzt werden.