

(19) DANMARK

(10) DK/EP 0583637 T3



Patentdirektoratet

(12) Oversættelse af
europæisk patentskrift



(45) Oversættelsen bekendtgjort den: 21 apr 1997

(51) Int.Cl.⁶ : C 07 C 263/06

(80) Dato for Den europæiske Patentmyndigheds
bekendtgørelse om meddelelse af
patentet: 12 mar 1997

(86) Europæisk ansøgning nr.: 93111624.8

(86) Europæisk indleveringsdag: 21 jul 1993

(87) Den europæiske ansøgnings
publiceringsdag: 23 feb 1994

(30) Prioritet: 13 aug 1992 AT 1631/92

(87) International ansøgning nr.:

(84) Designerede stater: AT BE CH DE ES FR GB GR
IT LI NL SE DK

(56) Fremdragne publikationer:
CH-A- 0 228 816
FR-A- 1 473 821
US-A- 3 936 484
US-A- 4 141 913

(73) Patenthaver: DSM Chemie Linz GmbH, St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz, AT

(72) Opfinder: Hackl, Kurt Alfred, Dipl.-Ing.Dr., AT
Falk, Heinz, Prof.Dr., AT

(74) Fuldmægtig i Danmark: Hofman-Bang & Boutard, Lehmann & Ree A/S, Hans Bekkevolds Alle 7, 2900 Hellerup,
DK

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af isocyanater ved dekomponering af N,N,N'-trisubstituerede
urinstoffer

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af isocyanater ved dekomponering af N,N,N'-trisubstituerede urinstoffer.

- 5 Isocyanater udgør en økonomisk betydningsfuld gruppe mellemprodukter, der blandt andet anvendes i kunststofindustrien, ved produktionen af lakker og ved plantebeskyttelsesmiddelfremstillingen.
- 10 Af denne grund kendes også et stort antal fremgangsmåder til fremstilling af isocyanater, der imidlertid viser flere ulemper. Ældre fremgangsmåder går således fx hovedsagelig ud fra phosgen eller phosgenfølgeprodukter, mens nyere fremgangsmåder, der undgår anvendelse af phosgen, 15 kun frembringer isocyanater i dårlige udbytter.

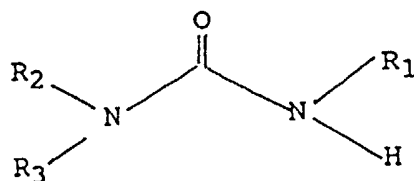
Der er også allerede beskrevet fremgangsmåder, der går ud fra substituerede urinstoffer, som dekomponeres termisk. I 20 det franske patentskrift 1 473 821 dekomponeres trisubstituerede urinstoffer til isocyanasyreestere og aminer ved temperaturer under 200 °C i et opløsningsmiddel med en dielektricitetskonstant under 40. Isocyanaterne opnås dog kun i et udbytte på ca. 60 %.

25 I US-patentskrift 3 936 484 foreslås en fremgangsmåde til termisk dekomponering af disubstituerede urinstoffer, især til fremstilling af toluolen-2,4-diisocyanat. Den opståede amin fjernes fortrinsvis fra reaktionsblandingen ved hjælp af en bærerogasstrøm, hvortil der kan tilsættes et yderligere opløsningsmiddel. 30

Ulemperne ved denne fremgangsmåde er imidlertid, at hovedsagelig kun den dannede amin kan udtages via toppen, og det egentlige produkt forbliver i sumpen og derefter skal 35 isoleres og renses, og at der kun opnås et godt udbytte ved tilsætning af et yderligere opløsningsmiddel.

Der har nu uventet vist sig en fremgangsmåde til fremstilling af isocyanater, der går ud fra visse N,N,N'-trisubstituerede urinstoffer, der forløber uden anvendelse af phosgen og tilvejebringer de ønskede isocyanater på simpel måde i højt udbytte og med høj renhed.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af isocyanater, kendetegnet ved, at N,N,N'-trisubstituerede urinstoffer med formlen



hvor R_1 betyder en ligekædet, forgrenet eller cyklisk (C_2 - C_{10})-alkylgruppe eller en benzylgruppe og R_2 og R_3 en ligekædet, forgrenet eller cyklisk (C_4 - C_{20})-alkylgruppe eller en benzylgruppe, dekomponeres i et under reaktionsbetingelser inert fortyndingsmiddel ved forhøjet temperatur i et letflygtigt isocyanat med formlen $R_1\text{NCO}$ og en tungtflygtig sekundær amin med formlen $R_2R_3\text{NH}$, hvis kogepunkt ligger over isocyanatets og over den anvendte reaktionstemperatur, hvorefter isocyanatet ved hjælp af en bærergasstrøm udtages via toppen.

Som udgangsforbindelser egner sig principielt alle N,N,N'-trisubstituerede urinstoffer, der ved termisk belastning dekomponerer til en letflygtig isocyanat og en tungtflygtig sekundær amin, hvis kogepunkt ligger over isocyanatets og over reaktionstemperaturen. Udgangsforbindelserne er derfor forbindelser med formlen I, hvor R_1 betyder en ligekædet, forgrenet eller cyklisk (C_2 - C_{10})-alkylgruppe eller en benzylgruppe og R_2 og R_3 en ligekædet, forgrenet eller cyklisk (C_4 - C_{20})-alkylgruppe eller en benzylgruppe. Eksempler på alkylgrupper er en ethyl-, n-propyl-, i-pro-

pyl-, n-butyl-, sek.-butyl-, tert.-butyl-, hexyl-, octyl-, decyl-, dodecyl-, tetradecyl-, hexadecyl-, octadecyl- eller cyclohexylrest.

5 Særligt foretrukne N,N,N'-trisubstituerede urinstoffer er derfor blandt andet N,N-dioctyl-N'-ethylurinstof, N,N-dioctyl-N'-propylurinstof, N,N-dicyclohexyl-N'-propylurinstof, N,N-dioctyl-N'-isopropylurinstof, N,N-dibenzyl-N'-butylurinstof, N,N-dioctyl-N'-butylurinstof, N,N-dioctyl-
10 N'-benzylurinstof og N,N-dioctyl-N'-cyclohexylurinstof.

Urinstofferne kan fx fremstilles via N-alkylering af urinstof, som beskrevet i EP-OS 0 471 983. Dekomponeringen kan ske i et under reaktionsbetingelser inert fortyndingsmiddel. I betragtning som inerte fortyndingsmidler kommer
15 højere kogende aliphatiske eller aromatiske carbonhydrider, såsom tetradecan, dodecan, hexadecan, octadecan, paraffin eller blandinger deraf. Amin, der opstår ved dekomponeringen af urinstoffet, kan imidlertid også anvendes som fortyndingsmiddel. Reaktionstemperaturen ligger
20 alt efter det anvendte urinstof mellem ca. 90 og 400 °C, fortrinsvis mellem 150 og 300 °C og særlig foretrukket mellem 210 og 280 °C. Isoleringen af isocyanaterne fra reaktionsblandingen sker ved hjælp af en inertgasstrøm, fx
25 ved hjælp af en nitrogen- eller argonstrøm. Isocyanaterne bliver derefter enten kondenseret i en kølefælde eller absorberet i et opløsningsmiddel. Som opløsningsmiddel for isocyanaterne egner sig aliphatiske eller aromatiske carbonhydrider, der i givet fald også kan være halogenerede,
30 såsom chloroform, methylenchlorid, trichlorethylen, toluen og ethere, såsom tetrahydrofuran. Opløsningsmidlet eller dele deraf kan allerede indføres som damp med inertgasstrømmen eller i reaktionsblandingen før begyndelsen af dekomponeringen.

35

Reaktionen kan om ønsket også gennemføres under reduceret tryk. Trykstyrrelsen indstilles til dette formål afhængig

af de valgte udgangsprodukter og de opståede slutprodukter på den ønskede værdi.

5 Reaktionstiden andrager, afhængigt af reaktionstemperaturen, reaktionstrykket og udgangsforbindelserne, mellem 15 og 120 minutter. Den sekundære amin, der ved dekomponeringen forbliver i sumpen, kan isoleres fra sumpen ved fx destillation under reduceret tryk og anvendes som udgangsforbindelse ved forskellige reaktioner. De ønskede
10 isocyanater opnås med høj renhed og i udbytter på indtil 99,9 %.

EKSEMPEL 1

15 Ethylisocyanat

5 g N,N-dioctyl-N'-ethylurinstof blev i et egnet apparatur, der ud over en termostyret reaktionsbeholder indeholder en indretning til indførsel og den mest gunstige
20 fordeling af inertgasstrømmen i reaktionsblandingen og en kolonne til lettelse af produktfraskillelsen (fx anvendtes en 30 cm vigreuxkolonne med spejloverflade), opvarmet i 50 g hexadecan og 2,5 g CHCl_3 i 30 minutter til ca. 250 °C.

25 Det dannede ethylisocyanat blev herunder ved hjælp af en nitrogenstrøm (ca. 2 l/h) fjernet fra reaktionsblandingen og kondenseret i en med flydende nitrogen afkølet kølefælde, som CHCl_3 -opløsning.

30 Udbytte: 97 %

EKSEMPEL 2Propylisocyanat

5 5 g N,N-dicyclohexyl-N'-propylurinstof blev i det i ek-
 sempel 1 beskrevne apparatur i 50 g hexadecan opvarmet i
 40 minutter til ca. 250 °C, og det dannede propylisocyanat
 blev ved hjælp af en nitrogenstrøm fjernet fra reaktions-
 10 blandingen og kondenseret i en med flydende nitrogen af-
 kølet kølefælde.

Udbytte 99,9 %

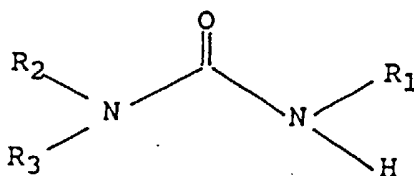
Følgende forbindelser blev fremstillet analogt:

15

	Produkt	Udgangsforsubstans	Opløsnings- middel
20	1 i-propylisocyanat	N,N-dioctyl-N'-iso- propylurinstof	Hexadecan
	2 Butylisocyanat	N,N-dioctyl-N'- butylurinstof	Hexadecan
	3		Paraffin
25			Octadecan
	4	N,N-dibenzyl-N'- butylurinstof	Hexadecan
	5 tert. butyliso- cyanat	N,N-dioctyl-N'-tert. butylurinstof	Hexadecan
30	6 Cyclohexyliso- cyanat	N,N-dioctyl-N'-cyclo- hexylurinstof	Hexadecan
	7 Benzylisocyanat	N,N-dioctyl-N'- benzylurinstof	Hexadecan

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af isocyanater,
k e n d e t e g n e t ved, at N,N,N'-trisubstituerede
5 urinstoffer med formelen



15 hvori R₁ betegner en ligekædet, forgrenet eller cyklisk (C₂-C₁₀)-alkylgruppe eller en benzylgruppe og R₂ og R₃ en ligekædet, forgrenet eller cyklisk (C₄ - C₂₀)-alkylgruppe eller en benzylgruppe, dekomponeres i et under reaktionsbetingelser inert fortyndingsmiddel ved forhøjet temperatur i et letflygtigt isocyanat med formelen R₁NCO og en tungtflygtig sekundær amin med formelen R₂R₃NH, hvis kogepunkt ligger over kogepunktet af isocyanatet og over den anvendte reaktionstemperatur, hvorefter isocyanatet ved hjælp af en bærer gasstrøm udtages via toppen.

25 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionstemperaturen er 150-300 °C, fortrinsvis 220-280 °C.

30 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at urinstofferne dekomponeres under reduceret tryk på fra 0,01 til 100 mbar.