



(12) ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ ΜΕΤΑΦΡΑΣΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ

(47) Ημ/νια Δημοσίωσης : 30.06.1997

(51) Int. Cl. (5):
C07C 263/06

(11) Αριθμός Δημοσίωσης : 3022795

(22) Ημ/νια Κατάθεσης : 13.03.1997

(30) Προτεραιότητα (εξ):
1631-92/13.08.92/AT

(71) Αρχικός (οί) Καταθέτης (εξ):
DSM CHEMIE LINZ GMBH
A-4021 LINZ ΑΥΣΤΡΙΑ

(72) Εφευρέτης (εξ):
FALK HEINZ, PROF. DR.
HACKL KURT ALFRED, DIPL.-ING..

(73) Δικαιούχος (οι):
DSM CHEMIE LINZ GMBH
A-4021 LINZ ΑΥΣΤΡΙΑ

(74) Πληρεξούσιος :
ΒΟΥΡΟΥ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΑ
10677 ΑΘΗΝΑ (ΑΤΤΙΚΗΣ)

(45) Ημ/νια Δημοσίωσης της Χορήγησης ΔΕ :
30.06.1997 ΕΔΒΙ 5/1997

(86) Αριθμός / Ημ/νια Κατάθεσης Ευρωπαϊκής
Αίτησης :
93111624.8 / 21.07.1993

(87) Αριθμός / Ημ/νια Δημοσίωσης Ευρωπαϊκής
Αίτησης :
0583637 / 12.03.1997

(54) Τίτλος (Αγγλικά)
Process for the preparation of isocyanates by decomposition of N,N,N'-trisubstituted ureas.

(54) Τίτλος (Ελληνικά)
ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΙΣΟΚΥΑΝΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΜΕ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ Ν,Ν,Ν'- ΤΡΙΣΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ
ΟΥΡΙΩΝ

(57) Περίληψη

Μέθοδος παρασκευής ισοκυανικών εστέρων, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι οι Ν,Ν,Ν'-τριυποκατεστημένες ουρίες του τύπου [*] στον οποίο τα R1, R2 και R3 είναι ίδια ή διαφορετικά και σημαίνουν ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C1-C24) μηυποκατεστημένη ή υποκατεστημένη με (C1-C6) αλκοξυ, ενδεχομένως υποκατεστημένο φαινύλιο, αλογόνο ή με άλλες αδρανείς ρίζες υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες αντίδρασης ή τα R2 και R3 από κοινού σημαίνουν ένα ετεροκυκλικό μη αρωματικό δακτύλιο, ο οποίος μπορεί ενδεχομένως να φέρει και άλλα ακόμη ετεροάτομα, αποσυντίθενται εντός αδρανούς αρωματικού υπό τις συνθήκες της αντίδρασης σε αυξημένη θερμοκρασία σε πτητικό ισοκυανικό εστέρα του τύπου R1NCO και μη πτητική δευτεροταγή αμίνη του τύπου R2R3NH, της οποίας το σημείο τήξεως είναι πάνω από το σημείο τήξης του ισοκυανικού εστέρα και πάνω από την εφαρμοζόμενη θερμοκρασία της αντίδρασης, όπου ο ισοκυανικός εστέρας αφαιρείται μέσω ρεύματος αερίου φορέα υπεράνω της κεφαλής.

(57) Abstract

GR 960403090 3022795

Η εφεύρεση αναφέρεται σε μέθοδο παρασκευής ισοκυανικών εστέρων μέσω αποσύνθεσης N,N,N'-τρισυποκατεστημένων ουριών.

Οι ισοκυανικοί εστέρες παριστάνουν μια οικονομικώς σημαντική ομάδα ενδιαμέσων προϊόντων, τα οποία μεταξύ άλλων 5 χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία πλαστικών, στην παραγωγή λακών και στην παρασκευή μέσων προστασίας των φυτών. Εξ αιτίας αυτού είναι επίσης γνωστό ένα πλήθος μεθόδων για την παρασκευή ισοκυανικών εστέρων, οι οποίες όμως εμφανίζουν πολλά μειονεκτήματα. Έτσι π.χ. οι παλαιότερες μέθοδοι 10 ξεκινούν κυρίως από φωσγένιο ή προϊόντα που προκύπτουν από φωσγένιο, ενώ οι νεώτερες μέθοδοι, οι οποίες αποφεύγουν τη χρήση φωσγενίου, επιτυγχάνουν ισοκυανικούς εστέρες με κακές μόνον αποδόσεις.

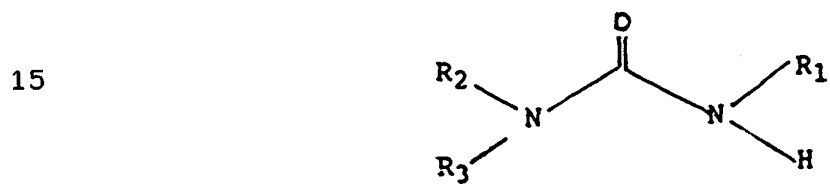
Έχουν ήδη περιγραφεί μέθοδοι, οι οποίες ξεκινούν από 15 υποκατεστημένες ουρίες, οι οποίες αποσυντίθενται θερμικώς. Στην περιγραφή γαλλικού διπλώματος 1.473.821 αποσυντίθενται τρισυποκατεστημένες ουρίες σε εστέρες ισοκυανικού οξέος και αμίνες, σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C εντός ενός διαλύτη με διηλεκτρική σταθερά κάτω του 40. Οι ισοκυανικοί εστέρες 20 λαμβάνονται εν τούτοις μόνο με απόδοση γύρω στο 60%. Η περιγραφή του αμερικανικού διπλώματος 3.936.484 προτείνει μια μέθοδο για τη θερμική αποσύνθεση δισυποκατεστημένων ουριών, ιδίως για την παρασκευή τολουόλενο-2,4-διισοκυανικού εστέρα. Κατά προτίμηση η προκύπτουσα αμίνη απομακρύνεται από 25 το μίγμα αντίδρασης μέσω ρεύματος αερίου φορέα, στο οποίο μπορεί να προστεθεί ένα πρόσθετο διαλυτικό μέσον.

Εν τούτοις, τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου κυρίως βρίσκονται στο ότι η προκύπτουσα αμίνη μπορεί να αφαιρεθεί

μόνο υπεράνω της κεφαλής και το καθ' αυτό προϊόν παραμένει στα κατάλοιπα και απομονώνεται στη συνέχεια και γι' αυτό πρέπει να καθαρισθεί, και ότι επιτυγχάνεται μια καλή απόδοση μόνο με την προσθήκη ενός προσθέτου διαλυτικού.

5 Αναπάντεχα, κατέστη σήμερα δυνατή η ανακάλυψη μιας μεθόδου για την παρασκευή ισοκυανικών εστέρων, η οποία ξεκινά από καθορισμένες N,N,N'-τρισυποκατεστημένες ουρίες, χωρίς τη χρήση φωσγενίου και καθιστά προσιτούς τους επιθυμητούς ισοκυανικούς εστέρες με απλό τρόπο, υψηλή
10 απόδοση και καθαρότητα.

Αντικείμενο της εφεύρεσης είναι συνεπώς μια μέθοδος για την παρασκευή ισοκυανικών εστέρων, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι οι N,N,N'-τρισυποκατεστημένες ουρίες του τύπου



στον οποίο σημαίνουν το R₁ μια ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C₂-C₁₀) ή μια ρίζα βενζυλίου και
20 τα R₂ και R₃ μια ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C₄-C₂₀) ή μια ρίζα βενζυλίου, αποσυντίθενται εντός αδρανούς υπό τις συνθήκες της αντίδρασης αραιωτικού σε αυξημένη θερμοκρασία σε πτητικό ισοκυανικό εστέρα του τύπου R₁NCO και σε μη πτητική δευτεροταγή αμίνη του τύπου
25 R₂R₃NH, της οποίας το σημείο τήξης βρίσκεται πάνω από εκείνο του ισοκυανικού εστέρα και πάνω από εκείνο της εφαρμοζόμενης θερμοκρασίας αντίδρασης, όπου ο ισοκυανικός εστέρας αφαιρείται υπεράνω της κεφαλής μέσω ρεύματος αερίου φορέα.

Ως πρώτες ύλες είναι κατάλληλες κατ' αρχήν όλες οι N,N,N'-τρισυποκατεστημένες ουρίες, οι οποίες κατά την θερμική επιβάρυνση αποσυντίθενται σε πτητικό ισοκυανικό εστέρα και μη πτητική δευτεροταγή αμίνη, της οποίας το σημείο τήξης είναι πάνω από εκείνο του ισοκυανικού εστέρα και πάνω από τη θερμοκρασία αντίδρασης. Οι πρώτες ύλες είναι συνεπώς ενώσεις του τύπου I, στον οποίο σημαίνουν το R₁ μια ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C₂-C₁₀) ή μια ρίζα βενζυλίου και τα R₂ και R₃ μια ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C₄-C₂₀) ή μια ρίζα βενζυλίου. Παραδείγματα για ρίζες αλκυλίου είναι μια ρίζα αιθυλίου, καν-προπυλίου, ισο-προπυλίου, καν-βουτυλίου, δευτ-βουτυλίου, τριτ-βουτυλίου, εξυλίου, οκτυλίου, δεκυλίου, δωδεκυλίου, δεκατετρυλίου, δεκαεξυλίου, δεκαοκτυλίου ή κυκλοεξυλίου.

Ιδιαίτερες προτιμώμενες N,N,N'-τρισυποκατεστημένες ουρίες είναι συνεπώς μεταξύ άλλων η N,N-διοκτυλ-N'-αιθυλουρία, N,N-διοκτυλ-N'-προπυλουρία, N,N-δικυκλοεξυλ-N'-προπυλουρία, N,N-διοκτυλ-N'-ισοπροπυλουρία, N,N-διβενζυλ-N'-βουτυλουρία, N,N-διοκτυλ-N'-βουτυλουρία, N,N-διοκτυλ-N'-βενζυλουρία και N,N-διοκτυλ-N'-κυκλοεξυλουρία.

Οι ουρίες μπορούν να παρασκευασθούν π.χ. με N-αλκυλίωση της ουρίας, όπως περιγράφεται στο EP-OS 0.471.983. Η αποσύνθεση μπορεί να λάβει χώρα σε ένα αδρανές υπό τις συνθήκες της αντίδρασης αραιωτικό. Ως αδρανή αραιωτικά χρησιμοποιούνται π.χ. υψηλότερου σημείου βρασμού αλειφατικοί ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως π.χ. δεκατετράνιο, δωδεκάνιο, δεκαεξάνιο, δεκαοκτάνιο, παραφίνη ή μίγματα

αυτών. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί ως αραιωτικό και η
αμίνη, η οποία προκύπτει κατά την αποσύνθεση της ουρίας. Η
θερμοκρασία της αντίδρασης βρίσκεται σύμφωνα με την
χρησιμοποιούμενη ουρία π.χ. μεταξύ 90 - 400°C, κατά
5 προτίμηση μεταξύ 150 - 300°C και ιδιαιτέρως προτιμώμενα
μεταξύ 210 - 280°C. Η απομόνωση των ισοκυανικών εστέρων από
το μίγμα αντίδρασης λαμβάνει χώρα μέσω ρεύματος αδρανούς
αερίου, όπως μέσω ρεύματος αζώτου ή αργού. Στη συνέχεια οι
ισοκυανικοί εστέρες είτε συμπυκνώνονται σε ψυχόμενη παγίδα
10 είτε απορροφώνται σε ένα διαλύτη. Ως διαλύτες για τους
ισοκυανικούς εστέρες είναι κατάλληλοι αλειφατικοί ή
αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ενδεχομένως μπορούν
επίσης να είναι αλογονωμένοι, όπως π.χ. χλωροφόρμιο,
μεθυλενοχλωρίδιο, τριχλωροαιθυλένιο, τολουόλιο και αιθέρες
15 όπως π.χ. τετραϋδροφουράνιο. Ο διαλύτης ή μέρη αυτού μπορούν
να εισαχθούν ήδη ως ατμός με το ρεύμα αδρανούς αερίου ή
εντός του μίγματος αντίδρασης πριν από την έναρξη της
αποσύνθεσης.

Η αντίδραση μπορεί, εφόσον επιθυμείται, να διεξαχθεί
20 και υπό ελαττωμένη πίεση. Το μέγεθος της πίεσης ρυθμίζεται
εκάστοτε στην επιθυμητή τιμή ανάλογα προς τις επιλεγόμενες
πρώτες ύλες και τα προκύπτοντα τελικά προϊόντα.

Ο χρόνος αντίδρασης ανέρχεται σε εξάρτηση από τη
θερμοκρασία αντίδρασης, την πίεση αντίδρασης και τις πρώτες
25 ύλες μεταξύ 15 και 120 λεπτών. Η δευτεροταγής αμίνη, η
οποία κατά την αποσύνθεση παραμένει στα κατάλοιπα, μπορεί να
απομονωθεί π.χ. με απόσταξη από τα κατάλοιπα υπό ελαττωμένη
πίεση και να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για διάφορες

αντιδράσεις. Οι επιθυμητοί ισοκυανικοί εστέρες λαμβάνονται με υψηλότερη καθαρότητα και σε αποδόσεις μέχρι 99,9%.

Παράδειγμα 1:

5 Αιθυλισοκυανικός εστέρας

5 g N,N-διοκτυλ-N'-αιθυλουρίας θερμαίνονται επί 30 λεπτά και στους 250°C περίπου σε κατάλληλη συσκευή, η οποία εκτός από ένα θερμοστατικό δοχείο αντίδρασης περιέχει μια διάταξη για την εισαγωγή και ευνοϊκώς την κατανομή του 10 ρεύματος αδρανούς αερίου στο μίγμα αντίδρασης και μια στήλη για την διευκόλυνση του διαχωρισμού των προϊόντων (π.χ. χρησιμοποιείται στήλη Vigreux των 30 εκ. που φέρει κάτοπτρο), εντός 50 g δεκαεξανίου και 2,5 g CHCl₃. Ο προκύπτων αιθυλισοκυανικός εστέρας μέσα σε αυτό τον χρόνο 15 διαχωρίζεται μέσω ρεύματος αζώτου (περίπου 2 l/h) από το μίγμα αντίδρασης και συμπυκνώνεται σε ψυχόμενη παγίδα με υγρό άζωτο ως χλωροφορμικό διάλυμα.

Απόδοση: 97%.

20 Παράδειγμα 2:

Προπυλισοκυανικός εστέρας

5 g N,N-δικυκλοεξυλ-N'-προπυλουρίας θερμαίνονται επί 40 λεπτά στους 250°C περίπου στη συσκευή που περιγράφεται στο παράδειγμα 1 εντός 50 g δεκαεξανίου και ο προκύπτων 25 προπυλισοκυανικός εστέρας απομακρύνεται μέσω ρεύματος αζώτου από το μίγμα αντίδρασης και συμπυκνώνεται σε παγίδα που ψύχεται με υγρό άζωτο.

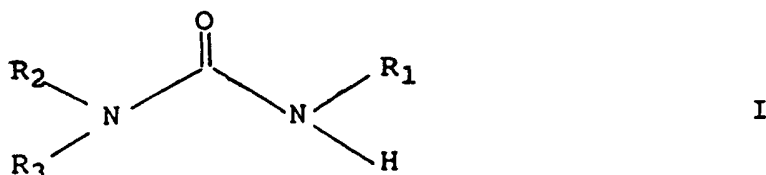
Απόδοση: 99,9%.

Αναλόγως παρασκευάζονται οι ακόλουθες ενώσεις:

	Προϊόν	Εκχύλισμα	Διαλύτης
5	1 ισο-προπυλισοκυανικός εστέρας	N,N-διοκτυλ-N'- ισοπροπυλουρία	δεκαεξάνιο
	2 βουτυλισοκυανικός εστέρας	N,N-διοκτυλ-N'- βουτυλουρία	δεκαεξάνιο
10	3		παραφίνη δεκαοκτάνιο
	4	N,N-διβενζυλ-N'- βουτυλουρία	δεκαεξάνιο
15	5 τριτ-βουτυλισοκυανικός εστέρας	N,N-διοκτυλ-N'- τριτ-βουτυλουρία	δεκαεξάνιο
	6 κυκλοεξυλισοκυανικός εστέρας	N,N-διοκτυλ-N'- κυκλοεξυλουρία	δεκαεξάνιο
20	7 βενζυλισοκυανικός εστέρας	N,N-διοκτυλ-N'- βενζυλουρία	δεκαεξάνιο
25			

Αξιώσεις

1. Μέθοδος παρασκευής ισοκυανικών εστέρων, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι οι N,N,N'-τριουποκατεστημένες ουρίες του τύπου



10 στον οποίο σημαίνουν το R₁ μια ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C₂-C₁₀) ή μια ρίζα βενζυλίου και τα R₂ και R₃ μια ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C₄-C₂₀) ή μια ρίζα βενζυλίου, αποσυντίθενται εντός αδρανούς υπό τις συνθήκες της αντίδρασης αραιωτικού σε 15 αυξημένη θερμοκρασία σε πτητικό ισοκυανικό εστέρα του τύπου R₁NCO και σε μη πτητική δευτεροταγή αμίνη του τύπου R₂R₃NH, της οποίας το σημείο τήξης βρίσκεται πάνω από εκείνο του ισοκυανικού εστέρα και πάνω από εκείνο της εφαρμοζόμενης θερμοκρασίας αντίδρασης, όπου ο ισοκυανικός εστέρας 20 αφαιρείται υπεράνω της κεφαλής μέσω ρεύματος αερίου φορέα.

2. Μέθοδος κατά την αξίωση 1, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι η θερμοκρασία της αντίδρασης ανέρχεται στους 150 - 300°C, κατά προτίμηση 220 - 280°C.

25

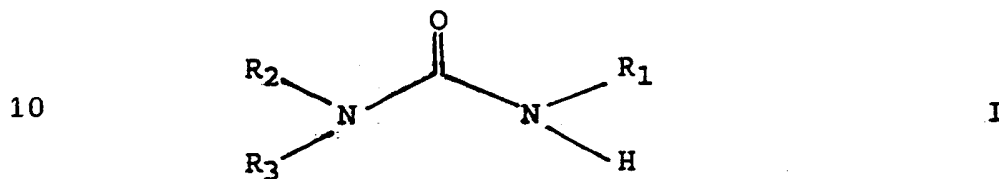
3. Μέθοδος κατά την αξίωση 1, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι οι ουρίες μπορούν να αποσυντεθούν υπό ελαττωμένη πίεση 0,01 έως 100 mbar.

Μέθοδος παρασκευής ισοκυανικών εστέρων με αποσύνθεση
των N,N,N'-τρισυποκατεστημένων ουριών

Περίληψη

5

Μέθοδος παρασκευής ισοκυανικών εστέρων, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι οι N,N,N'-τρισυποκατεστημένες ουρίες του τύπου



στον οποίο τα R₁, R₂ και R₃ είναι ίδια ή διαφορετικά και σημαίνουν ευθεία, διακλαδισμένη ή κυκλική ρίζα αλκυλίου (C₁-C₂₄) μη υποκατεστημένη ή υποκατεστημένη με (C₁-
15 C₆)αλκοξυ, ενδεχομένως υποκατεστημένο φαινύλιο, αλογόνο ή με άλλες αδρανείς ρίζες υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες αντίδρασης ή τα R₂ και R₃ από κοινού σημαίνουν ένα ετερο-κυκλικό μη αρωματικό δακτύλιο, ο οποίος μπορεί ενδεχομένως να φέρει και άλλα ακόμη ετεροάτομα, αποσυντίθενται εντός
20 αδρανούς αραιωτικού υπό τις συνθήκες της αντίδρασης σε αυξημένη θερμοκρασία σε πτητικό ισοκυανικό εστέρα του τύπου R₁NCO και μη πτητική δευτεροταγή αμίνη του τύπου R₂R₃NH, της οποίας το σημείο τήξεως είναι πάνω από το σημείο τήξης του ισοκυανικού εστέρα και πάνω από την εφαρμοζόμενη
25 θερμοκρασία της αντίδρασης, όπου ο ισοκυανικός εστέρας αφαιρείται μέσω ρεύματος αερίου φορέα υπεράνω της κεφαλής.

Ο μεταφράσας δικηγόρος

ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΑ ΔΗΜ. ΒΟΥΡΟΥ
ΔΙΚΗΓΟΡΟΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΗΛ. 3811291