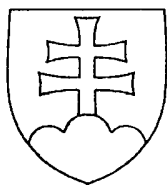


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21)

716-93

(22) 08.07.93

(31) A 1631/92

(32) 13.08.92

(33) AT

(43) 08.06.94

(86)

(13) A3

(51)

C 07 C 263/06,
C 07 C 275/06,
275/28

(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) Spôsob výroby izokyanátov rozkladom N, N, N - trisubstituovanej močoviny

(57) Spôsob výroby izokyanátov spočíva v rozklade N,N,N - trisubstituovaných derivátov močoviny všeobecného vzorca I, v ktorom R_1 , R_2 a R_3 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú alkylový zvyšok s 1 až 24 atómami uhlíka s priamym, rozvetveným alebo cyklickým reťazcom, nesubstituovaný alebo substituovaný alkoxykupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylovým zvyškom, popripade substituovaným, atómom halogénu alebo inými zvyškami, inertnými za reakčných podmienok, alebo tvorí R_2 a R_3 spoločne heterocyklický nearomatický kruh, popripade obsahujúci ešte ďalšie heteroatómy, v riedidle, inertnom za reakčných podmienok pri zvýšenej teplote za vzniku ľahko prchavého izokyanátu všeobecného vzorca R_1 NCO a ťažko prchavého sekundárneho amínu všeobecného vzorca R_2R_3NH , ktorého teplota varu je vyššia ako teplota varu izokyanátu a ako použitá reakčná teplota, na čo sa izokyanát odvádza hlavou kolóny s použitím prúdu nosného plynu.

Spôsob výroby izokyanátov

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby izokyanátov rozkladom N,N,N -disubstituovaných derivátov močoviny.

Doterajší stav techniky

Izokyanáty predstavujú hospodársky významnú skupinu medziproduktov, ktoré sú použiteľné okrem iného v priemysle plastických hmôt, pri výrobe náterov a pri výrobe prostriedkov na ochranu rastlín.

Je známy veľký počet spôsobov výroby izokyanátov, tieto postupy však majú rad nevýhod. Staršie postupy vychádzajú prevažne z fosgénu alebo nasledných produktov, zatiaľ čo nové postupy už vylučujú použitie fosgénu, avšak je s nimi možné získať izokyanáty len v nízkych výťažkoch.

Bol tiež opísaný postup, pri ktorom sa vychádza zo substituovaných derivátov močoviny, ktoré sa tepelne rozložia. Vo francúzskom patentovom spise č. 1 473 821 sa rozkladajú trisubstituované deriváty močoviny v prítomnosti esteru kyseliny izokyanatej a amínu pri teplote najviac 200 °C v rozpúšťadle s dielektrickou konštantou nižšou ako 40. Týmto spôsobom je možné izokyanáty získať vo výťažku iba približne 60 %. V US patentovom spise č. 3 936 484 sa navrhuje spôsob tepelného rozkladu disubstituovaných močovín, zvlášť na výrobu toluylen-2,4-diisokyanátu. S výhodou sa vznikajúci amín z reakčnej zmesi odstráni použitím prúdu nosného plynu, ku ktorému je možné pridať pomocné rozpúšťadlo.

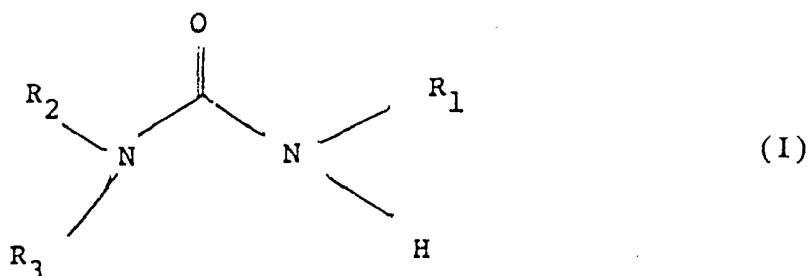
Nevýhody tohoto postupu spočívajú v tom, že z hlavy kolóny je možné odoberať v podstate len vznikajúci amín, zatiaľ čo vlastný produkt zostáva na spodku kolóny, odkiaľ je nutné ho izolovať a čistiť, pričom dobré výťažky sa môžu dosiahnuť len pri použití prídavného rozpúšťadla.

Teraz bolo neočakávane zistené, že pri výrobe izokyanátov je možné vychádzať z určitých N,N,N -trisubstituova-

ných derivátov močoviny, postup je možné realizovať bez použitia fosgénu a požadované izokyanáty je možné získať jednoduchým spôsobom, s vysokou čistotou a v dobrom výťažku.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvorí spôsob výroby izokyanátov, ktorý spočíva v tom, že sa N,N,N - trisubstituované deriváty močoviny všeobecného vzorca I



kde

R_1, R_2 a R_3 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú alkylový zvyšok s 1 až 24 atómami uhlíka s priamym, rozvetveným alebo cyklickým reťazcom, nesubstituovaný alebo substituovaný alkoxykupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylovým zvyškom, popřípade substituovaným, atómom halogénu alebo inými zvyškami, inertnými za reakčných podmienok alebo tvorí

R_2 a R_3 spoločne heterocyklický nearomatický kruh, prípadne obsahujúci ešte ďalšie heteroatómy,

rozkladajú v riedidle, inertnom za reakčných podmienok pri vyššej teplote za vzniku ľahko prchavého izokyanátu všeobecného vzorca $R_1\text{NCO}$ a ťažko prchavého sekundárneho amínu všeobecného vzorca $R_2R_3\text{NH}$, ktorého teplota varu je vyššia ako teplota varu izokyanátu a ako použitá reakčná teplota, načo sa izokyanát odvádza hlavou kolóny pri použití prúdu nosného plynu.

Ako východiskové látky je možné zásadne použiť všetky N,N,N - trisubstituované močoviny, ktoré sa pri vyššej teplo-

te rozkladajú na ľahko prchavý izokyanát a na ťažko prchavý sekundárny amín, ktorého teplota varu je vyššia ako teplota varu výsledného izokyanátu a vyššia ako použitá reakčná teplota. Ide o zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých R_1, R_2 a R_3 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú alkylový zvyšok s 1 až 24 atómami uhlíka s priamym, rozvetveným alebo cyklickým reťazcom, nesubstituovaný alebo substituovaný alkoxy skupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylovým zvyškom, prípadne substituovaným, atómom halogénu alebo iným zvyškom, inertným za reakčných podmienok, ide napríklad o metyl, etyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, sek.butyl, terc.butyl, hexyl, oktyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, oktadecyl, cyklohexyl alebo benzyl, prípadne substituovaný vyššie uvedeným spôsobom.

Alkoxylovým zvyškom s 1 až 6 atómami uhlíka je napríklad metoxy skupina, etoxy skupina, propoxy skupina, butoxy skupina a hexoxy skupina. Fenylovým zvyškom môže byť napríklad zvyšok, substituovaný alkylovým zvyškom s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, atómom halogénu, aminoskupinou alebo nitroskupinou. R_2 a R_3 môžu tiež spoločne tvoriť heterocyklický nearomatický kruh, prípadne obsahujúci ďalšie heteroatómy, napríklad pyrrolidinový, piperidínový, piperazínový alebo morfolínový kruh.

Východiskovými látkami sú tie zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorom R_1 znamená priamy, rozvetvený alebo cyklický alkylový zvyšok s 2 až 10 atómami uhlíka alebo benzylový zvyšok a R_2 a R_3 znamenajú priamy, rozvetvený alebo cyklický alkylový zvyšok s 4 až 20 atómami uhlíka alebo benzylový zvyšok.

Osobitne výhodnými N,N,N -trisubstituovanými derivátmi močoviny sú teda okrem iného N,N-dioktyl-N -etylmočovina, N,N-dioktyl-N -propylmočovina, N,N-dicyklohexyl-N -propylmočovina, N,N-dioktyl-N -izopropylmočovina, 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 možné získať napríklad N-alkyláciou močoviny, tak ako je opísaná v európskom paten-

tovom spise EP 0 471 983.

Rozklad je možné realizovať v riedidle, ktoré je inertné za reakčných podmienok. Z inertných riedidiel pripadajú do úvahy alifatické alebo aromatické uhľovodíky s vyššou teplotou varu, napríklad tetradekan, dodekan, hexadekan, oktadekan, parafín alebo zmesi týchto látok. Ako riedidlo je však možné tiež použiť amín, vznikajúci pri rozklade derivátu močoviny. Reakčná teplota sa pohybuje podľa použitého derivátu v rozmedzí 90 až 400, s výhodou 150 až 300 a zvlášť 210 až 280 °C. Izoláciu izokyanátu z reakčnej zmesi je možné uskutočniť pomocou prúdu inertného plynu, napríklad prúdu dusíka alebo argónu. Potom sa izokyanáty kondenzujú v chladiči alebo sa absorbujú do vhodného rozpúšťadla. Vhodným rozpúšťadlom pre izokyanáty sú alifatické alebo aromatické uhľovodíky, ktoré sú prípadne ešte halogénované, napríklad chloroform, metylénchlorid, trichloretylen, toluén a éter, napríklad tetrahydrofuran. Rozpúšťadlo alebo jeho časť je možné privádzať vo forme pár s prúdom inertného plynu alebo je možné rozpúšťadlo pridávať do reakčnej zmesi pred začiatkom rozkladu.

Reakciu je prípadne možné uskutočniť tiež pri zníženom tlaku. Výška použitého tlaku závisí na zvolených východiskových látkach a na vznikajúcich výsledných produktoch.

Doba reakcie závisí predovšetkým na reakčnej teplote, použitom tlaku a východiskových látkach a pohybuje sa v rozmedzí 15 až 120 minút. Sekundárny amín, ktorý pri rozklade zostáva v spodku kolóny je možné izolovať napríklad destiláciou za zníženého tlaku a použiť ako východiskovú látku na rôzne iné reakcie. Požadované izokyanáty sa získavajú s vysokou čistotou a vo výťažku až 99,9 %.

Praktická realizácia spôsobu podľa vynálezu bude osvetlená nasledujúcimi príkladmi, ktoré však nemajú slúžiť k obmedzeniu rozsahu vynálezu.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad 1

Etylizokyanát

5 g N,N-dioktyl-N -etylmočoviny sa zahrieva vo vhodnom prístroji, ktorý obsahuje okrem termostatickej reakčnej nádoby zariadenie na privádzanie a vhodné rozdelenie prúdu inertného plynu v reakčnej zmesi a kolónu na jednoduché oddelenie výsledného produktu, napríklad Vigreuxovú kolónu, s výhodou pozrkadlenú, východisková látka sa zahrieva v zmesi 50 g hexadekanu a 2,5 g chloroformu 30 minút pri teplote 250 °C.

Vniknutý etylizokyanát sa odvádza v prúde dusíka približne 2 litre za hodinu z reakčnej zmesi a potom sa kondenzuje v chladiči, chladenom kvapalným dusíkom ako chloroformový roztok. Výťažok je 97 %.

Príklad 2

Propylizokyanát

5 g N,N-dicyklohexyl-N -propylmočoviny sa zahrieva v zariadení, opísanom v príklade 1, v 50 g hexadekanu celkom 40 minút pri teplote približne 250 °C a vznikajúci propylizokyanát sa z reakčnej zmesi odvádza v prúde dusíka a potom sa kondenzuje v chladiči, chladenom kvapalným dusíkom. Výťažok výsledného produktu je 99,9 %.

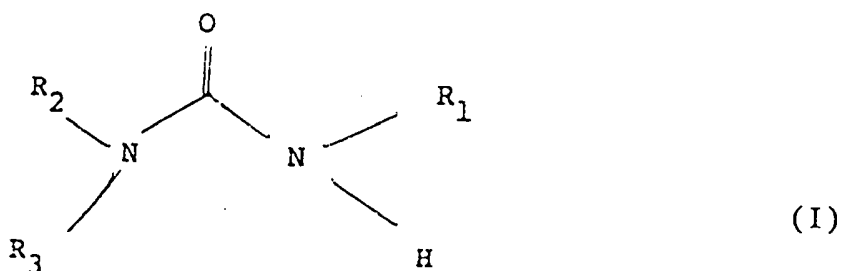
Obdobným spôsobom ako v predchádzajúcich príkladoch je možné získať tiež produkty, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke vrátane použitých východiskových látok a použitého rozpúšťadla.

T a b u l k a

produkt	východisková látka	rozpúšťadlo
1 izopropylizokyanát	N,N-dioktyl-N -izo- propylmočovina	hexadekan
2 butylizokyanát	N,N-dioktyl-N - -butylmočovina	hexadekan
3 butylizokyanát	N,N-dioktyl-N - -butylmočovina	parafín + oktadekan
4 butylizokyanát	N,N-dibenzyl-N - -butylmočovina	hexadekan
5 terc.butylizo- kyanát	N,N-dioktyl-N - -terc.butylmočovina	hexadekan
6 cyklohexylizo- kyanát	N,N-dioktyl-N - -cyklohexylmočovina	hexadekan
7 benzylizokyanát	N,N-dioktyl-N - -benzylmočovina	hexadekan

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby izoyanátov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa N,N,N -trisubstituované deriváty močoviny všeobecného vzorca I



kde

R_1, R_2 a R_3 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú alkylový zvyšok s 1 až 24 atómami uhlíka s priamym, rozvetveným alebo cyklickým reťazcom, nesubstituovaný alebo substituovaný alkoxykupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylovým zvyškom, poprípade substituovaným, atómom halogénu alebo inými zvyškami, inertnými za reakčných podmienok alebo tvorí

R_2 a R_3 spoločne heterocyklický nearomatický kruh, poprípade obsahujúci ešte ďalšie heteroatómy,

rozkladajú v riedidle, inertnom za reakčných podmienok pri zvýšenej teplote za vzniku ľahko prchavého izokyanátu všeobecného vzorca R_1NCO a ťažko prchavého sekundárneho amínu všeobecného vzorca R_2R_3NH , ktorého teplota varu je vyššia ako teplota varu izokyanátu a ako použitá reakčná teplota, na čo sa izokyanát odvádza hlavou kolóny s použitím prúdu nosného plynu.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako východisková látka použije N,N,N -trisubstituovaný derivát močoviny všeobecného vzorca I, v ktorom R_1 znamená priamy, rozvetvený alebo cyklický alkylový zvyšok s 2 až 10 atómami uhlíka alebo benzylový zvyšok a R_2 a R_3 znamenajú priamy, rozvetvený alebo cyklický alkylový zvyšok s 4 až 20 atómami uhlíka alebo benzylový zvyšok.

3. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia uskutočňuje pri teplote 150 až 300, s výhodou 220 až 280 °C.

4. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia uskutočňuje za zníženého tlaku 1 až 10 000 Pa.