



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102000900878552
Data Deposito	03/10/2000
Data Pubblicazione	03/04/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

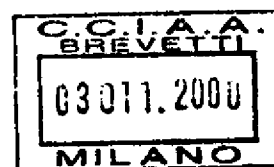
PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI URETANI AROMATICI.

MMS

"Procedimento per la preparazione di uretani aromatici"

ENI S.p.A. p.le E. Mattei 1, Roma

ENICHEM S.p.A. p.zza Boldrini 1, S. Donato Milanese (MI)



Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di uretani aromatici mediante reazione di un carbonato organico con un'ammina aromatica che utilizza un catalizzatore scelto tra i complessi dei metalli della serie dei lantanidi o del III gruppo della tavola periodica.

Gli uretani aromatici, o carbammati, costituiscono pregiati intermedi che trovano impiego nella sintesi di isocianati aromatici che vengono utilizzati per la preparazione di poliuretani.

E' noto preparare uretani aromatici mediante carbammoilazione di un carbonato con un'ammina aromatica in presenza di un catalizzatore scelto fra i sali, organici od inorganici, di un metallo quale Zn, Sn, Pb e Cu (US 3.763.217, US 4.268.683).

Vi è comunque nella tecnica l'esigenza di disporre di nuovi catalizzatori utili in questo settore.

Negli ultimi anni l'impiego in catalisi dei metalli del gruppo dei lantanidi (o terre rare) ha subito un incremento dovuto sia ad una più bassa tossicità, rispetto ai metalli sopra menzionati, che alla grande disponibilità

sui mercati.

Attualmente tali complessi sono utilizzati come catalizzatori di polimerizzazione, di reforming di idrocarburi, di ossidazione del CO e di riduzione della concentrazione di ossidi di azoto nei gas di scarico dei veicoli.

E' stato ora trovato che tali complessi possono essere utilizzati come catalizzatori di carbammoilazione in un processo per la sintesi di uretani aromatici da un carbonato ed un'ammina aromatica consentendo l'ottenimento di detti prodotti con buone rese e selettività.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di uretani aromatici che comprende il far reagire un carbonato organico, in quantità stechiometrica o superiore al valore stechiometrico, con un'ammina aromatica in presenza di un catalizzatore di carbammoilazione, caratterizzato dal fatto che detto catalizzatore è scelto tra i complessi dei metalli appartenenti alla serie dei lantanidi o del III gruppo della tavola periodica definibili mediante la formula generale (I):



dove:

- M rappresenta un metallo della serie dei lantanidi o del III gruppo della tavola periodica;

- 
- x è un numero intero compreso tra 1 e 4;
 - A è scelto tra:
 - (i) O_2CNR' dove R' rappresenta un radicale alchilico C_1-C_{12} con catena lineare o ramificata, un radicale cicloalchilico C_5-C_7 o un radicale arilico; detti catalizzatori possono essere preparati secondo il metodo descritto in Chem. Commun., 2053-2054, 1999.
 - (ii) OR'' dove R'' ha il significato riportato per R' ; tali catalizzatori possono essere utilizzati come tali od opportunamente trattati con CO_2 .
 - (iii) R''' che può essere un alogenuro, un carbossilato un alcolato, $-N(R_1)(R_2)$ ove R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro sono radicali alchilici C_1-C_5 ;
 - y è un numero intero compreso tra 3 e 12;
 - L è un solvente coordinante scelto tra tetraidrofurano (THF), diossano ed eteri alifatici; e
 - Z è un numero intero compreso tra 0 e 9.

Per metallo appartenente al III gruppo della tavola periodica si intende, come generalmente accettato nell'arte nota, un metallo appartenente al gruppo comprendente: lo Scandio (numero atomico 21), l'Ittrio (numero atomico 39), il Lantanio (numero atomico 57), e per metallo appartenente al gruppo dei lantanidi un metallo avente un numero atomico compreso tra quello del lantanio e quello del Lutezio secondo la definizione IUPAC

attualmente in uso.

Metalli preferiti sono il Neodimio e il Praesodimio.

Nei composti di formula (I) esempi di radicali alchilici C_1-C_{12} per R' sono metile, etile, propile, isopropile, butile, esile e dodecile. I radicali C_5-C_7 cicloalchile sono ciclopentile, cicloesile e cicloeptile ed i radicali arile sono fenile e naftalene.

Ammine aromatiche che possono essere impiegate nel procedimento sono quelle di formula (II),



dove n è un numero intero da 1 a 2, R rappresenta un radicale arilico, come i radicali monovalenti, bivalenti del benzene, toluene, naftalene, difenile, metilendifenile.

Il radicale arilico può contenere uno o più radicali alchilici da 1 a 4 atomi di carbonio.

Il radicale arilico può contenere, come sostituenti, atomi o radicali non reattivi con la funzione isocianato, come atomi di alogeno, gruppi alcossi, nitro, ciano, acile, acilossi, isocianato.

Esempi non limitativi di ammine aromatiche di formula (II) sono: 2,4-diamminotoluene, 2,6-diamminotoluene o miscele dei due isomeri, toluidina, 3,5-dicloroanilina, anilina, 4,4'-metilendianilina, 2,4'-metilendianilina, 2,2'-metilendianilina o miscele di isomeri.

Carbonati organici che possono essere impiegati nel procedimento sono gli alchil, aril o alchilaril esteri dell'acido carbonico. Il gruppo estereo può essere un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio fino a 12, preferibilmente fino a 6, oppure un gruppo arilico con un numero di atomi di carbonio sino a 12.

Esempi di carbonati organici particolarmente adatti sono il dimetil carbonato, il dietil carbonato, il dipropil carbonato, metil butil carbonato, metil fenil carbonato e il difenil carbonato. I carbonati organici possono essere preparati utilizzando metodiche note.

La reazione tra il carbonato organico e l'ammina (II), per produrre il carbammato aromatico desiderato, può essere condotta in un solvente organico in presenza del catalizzatore (I).

Solventi organici adatti agli scopi della presente invenzione vengono scelti tra tetraidrofurano, eteri alchilici, alcoli, fenoli o fenoli sostituiti o lo stesso carbonato organico.

La quantità di carbonato usata varia dallo stechiometrico rispetto ai gruppi amminici contenuti nelle molecole di formula (II) alla quantità in eccesso, quando il carbonato è utilizzato come solvente. Vantaggiosamente, si impiega un rapporto molare tra carbonato ed ammina compreso tra 30/1 e 1/1, preferibilmente tra 10/1 e 5/1.

[Handwritten signature]

La quantità di catalizzatore può variare da 15 a 0,01% in moli, preferibilmente da 8 a 0,1% in moli per mole di ammina (II).

La temperatura di reazione può variare da 100 a 250°C. Temperature inferiori al primo limite indicato possono essere utilizzate, ma sono svantaggiose a causa della bassa velocità di reazione, mentre temperature superiori al secondo limite indicato sono svantaggiose in quanto favoriscono la formazione di sottoprodotti di reazione. Preferibilmente sono utilizzate temperature dell'ordine di 140°-180°C.

La reazione viene condotta ad una pressione di esercizio o autogena del sistema, o comunque compresa fra 1 e 15 bar, preferibilmente fra 3 e 7 bar.

Il tempo di reazione è in funzione della temperatura e pressione, comunque sono risultati adeguati tempi di reazione compresi fra 30 minuti e 5 ore.

Il procedimento secondo la presente invenzione può essere condotto in discontinuo, in continuo o semicontinuo.

La reazione procede sino alla conversione completa, o sostanzialmente completa dei gruppi amminici per formare una miscela di uretano aromatico e alcool. Quest'ultimo viene allontanato in miscela con il carbonato organico in eccesso secondo tecniche convenzionali.

my

Si allontana successivamente il catalizzatore, utilizzando allo scopo qualunque tecnica nota ad ogni esperto del ramo. Quindi si procede all'isolamento e purificazione dell'uretano aromatico contenuto nella miscela mediante tecniche convenzionali.

Gli esempi sperimentali che seguono sono illustrativi e non limitativi della presente invenzione.

** *** **

Esempio 1

In una autoclave cilindrica in acciaio da 100 ml, vengono caricati, in atmosfera di argon, 6 g (65 mmoli) di anilina, 50 ml di dimetilcarbonato e 1.28 g di N,N-dietilcarbammato di afnio anidro $\text{Hf}(\text{OCONEt}_2)_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar. Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina	53%
- selettività fenilcarbammato	43%

Esempio 2

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 1.29 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di itterbio anidro $\text{Yb}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$.

11/1

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostatato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 47%
- selettività fenilcarbammato 63%

Esempio 3

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 1.29 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di olmio anidro $\text{Ho}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostatato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica (colonna RP-18, eluente acqua/acetonitrile 60/40, v/v, flusso 1,5 ml/minuto) utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 80%
- selettività fenilcarbammato 95%

Esempio 4

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 1.20 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di lutezio anidro $\text{Lu}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$.

My

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostatato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 32%
- selettività fenilcarbammato 94%

Esempio 5

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 1.17 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di lantanio anidro $\text{La}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostatato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 76%
- selettività fenilcarbammato 97%

Esempio 6

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore con 1.15 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di cerio anidro $\text{Ce}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$.
Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio

Muf

termostatato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 37%
- selettività fenilcarbammato 94%

Esempio 7

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 1.20 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di erbio anidro $\text{Er}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostatato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 70%
- selettività fenilcarbammato 96%

Esempio 8

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 1.15 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di neodimio anidro $\text{Nd}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$. Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostatato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300

/

rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 90%
- selettività fenilcarbammato 96%

Esempio 9

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 1.29 g (2 mmoli) di N,N - diisopropilcarbammato di praseodimio anidro $\text{Pr}(\text{OCON}^i\text{Pr}_2)_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento, il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 47%
- selettività fenilcarbammato 63%

Esempio 10

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 0.72 g (2 mmoli) di praseodimio tributossi $\text{Pr}(\text{O}^t\text{But})_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

10/1

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 40%
- selettività fenilcarbammato 90%

Esempio 11

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 0.725 g (2 mmoli) di neodimio tributossi $\text{Nd}(\text{O}^t\text{But})_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 61%
- selettività fenilcarbammato 92%

Esempio 12

Si opera come riportato nell'esempio 1, ma utilizzando come catalizzatore 0.62 g (2 mmoli) di ittrio tributossi $\text{Y}(\text{O}^t\text{But})_3$.

Quindi, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene

analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 52%
- selettività fenilcarbammato 90%

Esempio 13

In un'autoclave cilindrica in acciaio da 100 ml, vengono caricati, in atmosfera di argon, 6g (65 mmoli) di anilina, 0.725 g (2 mmoli) di neodimio tributossi, la miscela viene degasata e quindi saturata con CO₂. Si mantiene in agitazione per 12 ore.

Dopo aver aggiunto 50 ml di dimetilcarbonato, l'autoclave è immersa in un bagno ad olio a 160°C e mantenuta in agitazione per 2 ore.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene analizzato per via gascromatografica utilizzando uno standard interno:

- conversione anilina 85%
- selettività fenilcarbammato 86%

Esempio 14

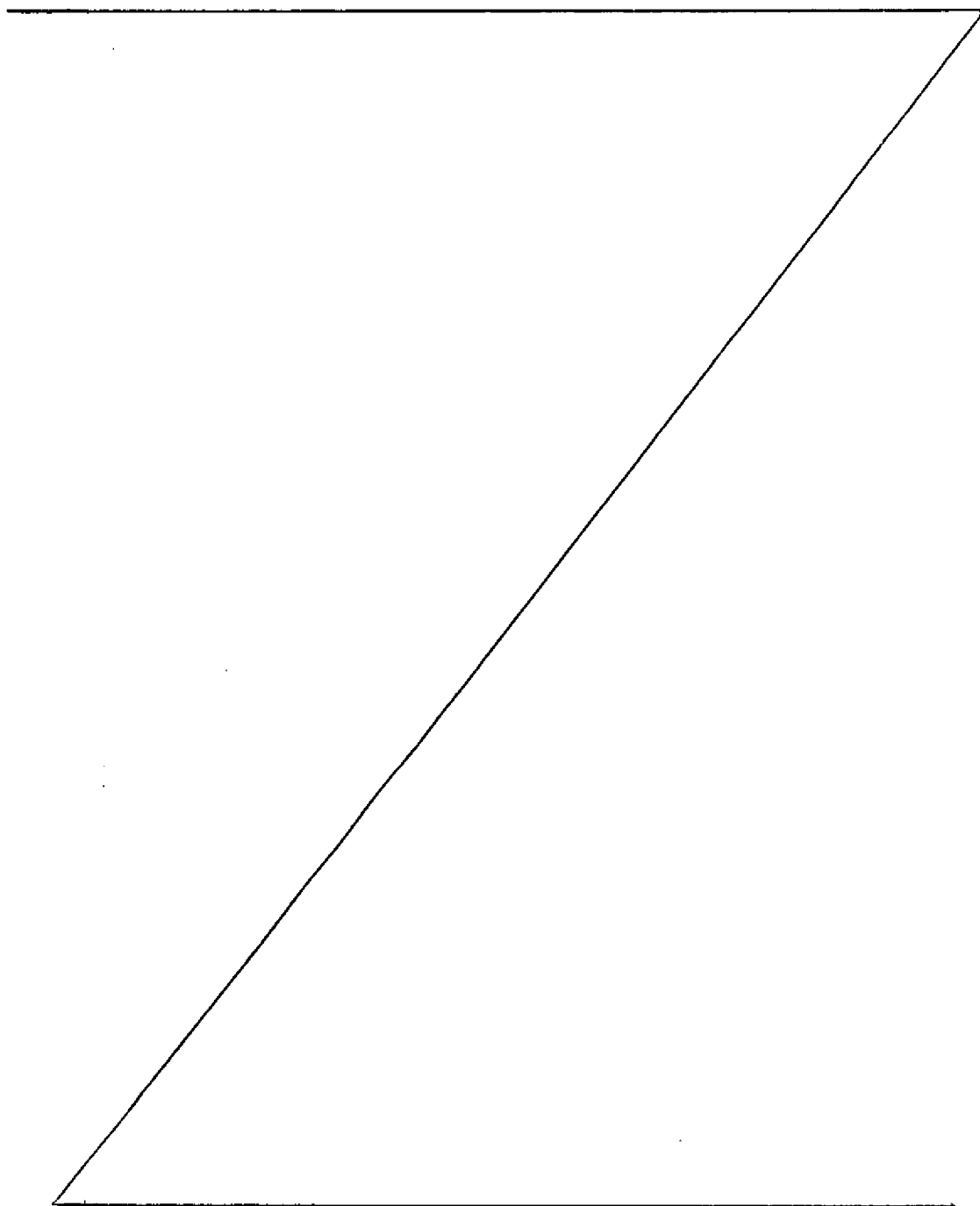
Si opera come riportato nell'esempio 9, sostituendo l'anilina con 1.83 g (15 mmoli) di 2,4 toluendiammina.

L'autoclave è immersa in un bagno ad olio termostato a 160°C ed agitata magneticamente a circa 300 rpm, per 2 ore. La pressione interna è di 8 bar.

Dopo raffreddamento il grezzo di reazione viene

analizzato via gascromatografica ottenendo i seguenti risultati.

- conversione anilina 99%
- selettività toluen monouretano 30%
- selettività toluen diuretano 70%



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di uretani aromatici che comprende il far reagire un carbonato organico, in quantità stechiometrica o superiore al valore stechiometrico, con un'ammina aromatica in presenza di un catalizzatore di carbammoilazione caratterizzato dal fatto che detto catalizzatore è scelto tra i complessi dei metalli della serie dei lantanidi o del III gruppo della tavola periodica.
2. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il catalizzatore di carbammoilazione è scelto tra i complessi dei metalli della serie dei lantanidi o del III gruppo della tavola periodica definibili mediante la formula generale (I):



dove:

- M rappresenta un metallo della serie dei lantanidi o del III gruppo della tavola periodica;

- x è un numero intero compreso tra 1 e 4;

- A è scelto tra:

(i) O_2CNR' dove R' rappresenta un radicale alchilico C_1-C_{12} con catena lineare o ramificata, un radicale cicloalchilico C_5-C_7 o un radicale arilico;

(ii) OR'' dove R'' ha il significato riportato per R' ;

e

- 
- (iii) R''' scelto tra un alogenuro, un carbossilato un alcolato, $-N(R_1)(R_2)$ ove R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro sono radicali alchilici C_1-C_5 ;
- y è un numero intero compreso tra 3 e 12;
 - L è un solvente coordinante scelto tra tetraidrofurano (THF), diossano ed eteri alifatici; e
 - Z è un numero intero compreso tra 0 e 9.
3. Il procedimento secondo la rivendicazione 2, dove il composto di formula (I) in cui A è OR'' può essere utilizzato come tale o pretrattato con CO_2 .
 4. Il procedimento secondo la rivendicazione 2, dove il metallo appartenente al gruppo dei lantanidi è un metallo avente un numero atomico compreso tra quello del Lantanio e quello del Lutezio.
 5. Il procedimento secondo la rivendicazione 2, dove il metallo appartenente al III gruppo della tavola periodica è scelto tra Scandio, Ittrio e Lantanio.
 6. Il procedimento secondo la rivendicazione 2, dove il metallo è Neodimio o Praesodimio.
 7. Il procedimento secondo la rivendicazione 2, dove nel composto di formula (I) R' è scelto tra metile, etile, propile, isopropile, butile, esile, dodecile, ciclopentile, cicloesile, cicloeptile, fenile e naftalene.
-

8. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove l'ammina aromatica è rappresentata dalla formula (II)



dove n è un numero intero da 1 a 2, R rappresenta un radicale arilico, come i radicali monovalenti, bivalenti del benzene, toluene, naftalene, difenile, metilen-difenile.

9. Il procedimento secondo la rivendicazione 8, dove il radicale arilico può contenere uno o più radicali alchilici da 1 a 4 atomi di carbonio.
10. Il procedimento secondo la rivendicazione 9, dove il radicale arilico può contenere, come sostituenti, atomi o radicali non reattivi con la funzione isocianato, come atomi di alogeno, gruppi alcossi, nitro, ciano, acile, acilossi, isocianato.
11. Il procedimento secondo la rivendicazione 8, dove le ammine aromatiche di formula (II) sono: 2,4-diamminotoluene, 2,6-diamminotoluene o miscele dei due isomeri, toluidina, 3,5-dicloroanilina, anilina, 4,4'-metilendianilina, 2,4'-metilendianilina, 2,2'-metilendianilina o miscele di isomeri.
12. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il carbonato organico è scelto tra gli alchil, aril o alchilaril esteri dell'acido carbonico.
13. Il procedimento secondo la rivendicazione 12, dove il

gruppo estereo è un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio fino a 12 oppure un gruppo arilico con un numero di atomi di carbonio fino a 12.

14. Il procedimento secondo la rivendicazione 13, dove il gruppo estereo è un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio fino a 6.
15. Il procedimento secondo la rivendicazione 12, dove il carbonato organico è scelto tra etilen carbonato, propilen carbonato, stirene carbonato, dimetil carbonato, dietil carbonato, dipropil carbonato, dibutil carbonato, diisopropil carbonato, diesil carbonato, metil butil carbonato, difenil carbonato e metil fenil carbonato.
16. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove nella reazione si utilizza un rapporto molare carbonato organico/ammina (II) compreso tra 30/1 e 1/1.
17. Il procedimento secondo la rivendicazione 16, dove il rapporto molare tra il carbonato e l'ammina è compreso tra 10/1 e 5/1.
18. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove la quantità di catalizzatore utilizzata nella reazione di carbammoilazione è compresa tra il 15 e 0,01% in moli per mole di ammina (II).
19. Il procedimento secondo la rivendicazione 18, dove la

quantità di catalizzatore è compresa tra 8 e 0,1% in moli per mole di ammina (II).

20. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove la reazione tra carbonato organico ed ammina aromatica (II) è condotta ad una temperatura compresa tra 100° e 250°C.
21. Il procedimento secondo la rivendicazione 20, dove la reazione è condotta ad una temperatura compresa tra 150° e 170°C.
22. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove la reazione tra carbonato organico ed ammina aromatica (II) è condotta alla pressione di esercizio o autogena del sistema.
23. Il procedimento secondo la rivendicazione 22, dove la pressione è compresa fra 1 e 15 bar.
24. Il procedimento secondo la rivendicazione 23, dove la pressione è compresa fra 3 e 7 bar.

 Il Mandatario Dr.  GENNARI

03 OTT. 2000

