



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OSJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214684
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 127/00
//C 08 F 20/00

- (22) Přihlášeno 22 12 79
(21) (PV 9233-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 12 78
(P 28 56 384.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 03 81
(45) Vydáno 15 09 84

- (72)
Autor vynálezu KÜSTER ERICH dr., KREFELD, DAHMEN KURT dr., MÖNCHENGLADBACH
a BARTHELL EDUARD dr., KREFELD (NSR)
(73)
Majitel patentu CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE., KREFELD (NSR)

(54) Způsob výroby močoviny

1

Vynález se týká způsobu výroby nových akryloyl-, popřípadě methakryloylmočoviny. Tyto sloučeniny se získávají reakcí alkyl- nebo acylisokyanátů s amidy nenasycených karboxylových kyselin při teplotě asi 20 až 140 °C a tlaku 0,1 až 0,4 MPa v přítomnosti aromatických uhlovodíků nebo vysokovroucích etherů jako rozpouštědel, načež se vzniklé halogensubstituované močoviny nechávají reagovat s trialkylaminy při teplotě od asi 20 do 100 °C a tlaku 0,1 až 0,4 MPa v přítomnosti alifatických a aromatických uhlovodíků, alkoholů nebo ketonů, přednostně acetonu jako rozpouštědla.

S ohledem na to, že tyto sloučeniny obsahují dvojnou vazbu, lze je homo- a kopolymerovat za vzniku polymerů, kterých lze použít jako flokulačních, sedimentačních, odvodňovacích a retenčních prostředků.

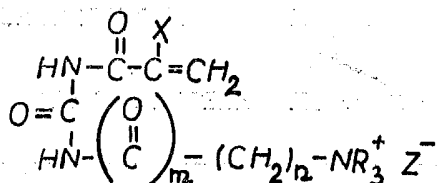
2

Vynález se týká způsobu výroby akryloyl a methakryloylmočovín obsahujících kvartérní skupiny. Nových močovinných derivátů lze použít pro výrobu polymerů.

Prakticky všechny kationtové polymery a monomery, ze kterých se tyto polymery vyrábějí odvozují svůj kationtový charakter od kvartérních amoniových skupin [literární přehled viz M. F. Hoover, J. Macromol. Sci. Chem. A 4 (6) (1970), str. 1327 až 1418]. Obvykle se nejprve připravuje terciární amin [například 2-(dimethylamino)ethylmethakrylát nebo N-(3-dimethylaminopropyl)akrylamid], který se pak pomocí vhodného reakčního činidla kvartérizuje.

Podle vynálezu se naproti tomu terciární amin přímo alkyluje olefinicky nenasycenou halogenovanou sloučeninou na kationtové monomery.

Předmětem vynálezu je způsob výroby močovín obecného vzorce I



(I)

kde

X představuje buď vodík nebo methylskupinu,

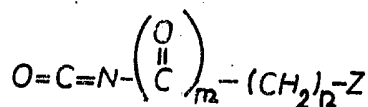
R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

m představuje číslo 0 nebo 1,

n představuje celé číslo od 1 do 4 a

Z představuje libovolný solitvorný anion, jako chlorid, bromid, jodid, sulfát, perchlorát, nitrát nebo acetát, přednostně halogenový ion.

Podle vynálezu se močoviny obecného vzorce I připravují tak, že se působí halogenalkylisokyanáty, popřípadě halogenacylisokyanáty obecného vzorce III

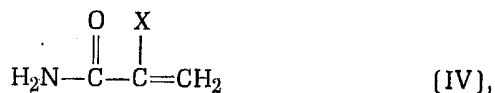


(III)

kde

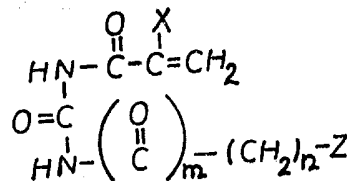
m a n mají shora uvedený význam a

Z představuje atom halogenu, přednostně chloru, bromu nebo jodu, na amidy α,β -nenasycených karboxylových kyselin obecného vzorce IV



kde

X má shora uvedený význam, při teplotě místnosti až 140 °C a tlaku od 0,1 do 0,4 MPa v přítomnosti aromatických uhlovodíků, jako benzenu, toluenu nebo xylynu nebo vysokovroucích etherů, jako 1,2-dimethoxyethenu nebo tetrahydrofuranu, jako rozpouštědel a v přítomnosti terciárního aminu, jako katalyzátoru, za vzniku halogensubstituovaných močovín obecného vzorce II



(II)

kde

X, m a n a Z mají shora uvedený význam, načež se na halogensubstituované močoviny obecného vzorce II působí trialkylaminem obecného vzorce

NR₃,

kde

R představuje alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku, při teplotě místnosti až 140 stupňů Celsia a tlaku od 0,1 do 0,4 MPa v přítomnosti alifatických a aromatických uhlovodíků, alkoholů a/nebo ketonů, přednostně acetonu, jako rozpouštědla, za vzniku kvartérních sloučenin obecného vzorce I.

Při adici isokyanátu obecného vzorce III na amidy α,β -nenasycených karboxylových kyselin obecného vzorce IV, tj. na akrylamid nebo methakrylamid přicházejí jako isokyanáty v úvahu prakticky všechny halogensubstituované alkyl- a acylisokyanáty, zejména ω -halogenalkyl- a -acylisokyanáty. Obzvlášť je třeba jmenovat 2-halogenethyl-, 3-halogenpropyl-, 4-halogenbutyl- a 2-halogenacetyl- a 3-halogenpropionylisokyanát.

To, že se reakce zdaří nebylo možno předem očekávat. Reakce amidů karboxylových kyselin s isokyanáty je sice popsána [B. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2880 (1884), P. F. Wiley, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1310 (1949)], rovněž je popsána reakce akrylamidu s arylisokyanáty v patentovém spisu NSR č. 888 316]. V uvedeném spise je však výslovně uvedeno, že reakce s alifatickými isokyanáty nebyla pozorována. Proto je hladký průběh této adiční reakce tak překvapující.

Adiční produkty se získají jednoduchým zahříváním obou reakčních složek s katalytickým množstvím terciárního aminu. Účelně se pracuje za přísady aromatického uhlovodíku nebo vysokovroucího etheru, jako ředidla, ze kterého po skončení reakční doby se močoviny většinou vysrážejí v krystalické formě.

Reakce s halogenalkylisokyanáty ($m = 0$) se přednostně provádí v aromatických uhlovodících, například benzenu, toluenu nebo xylynu při teplotě až 140 °C, zatímco v případě halogenacylisokyanátů ($m = 1$) vysokovroucího etheru, jako 1,2-dimethoxyethanu nebo tetrahydrofuranu. Reakce běží sama již při teplotě místnosti. Jako terciární aminy se hodí trialkylaminy, jako je trimethylamin, triethylamin, tripropylamin, tributylamin atd., nebo též heterocyklické aminy jako pyridin. Přednostně se používá trimethylaminu.

S ohledem na známou tendenci akryl- a methakrylamidu k polymeraci se doporučuje přidávat též inhibitory polymerace, jako je například hydrochinon, hydrochinonmonomethylether, fenothiazin atd.

Reakce halogensubstituovaných močovinn obecného vzorce II s trialkylaminy se provádí o sobě známými způsoby (J. Goerdeler v Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, sv. 11/2, str. 592 a další, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. vydání 1958). Kvarternizace se obvykle provádí v rozpouštědle. Jako rozpouštědel se používá přednostně alifatických a aromatických uhlovodíků, alkoholů a/nebo ketonů.

Reakční teplota leží obvykle v rozmezí od asi 20 do 100 °C a řídí se především druhem halogenového substituentu ve výchozí látce. Zatímco jódovaná sloučenina reaguje už při teplotě místnosti, chlorované a bromované sloučeniny vyžadují zvýšené teploty. Účelně se pracuje za tlaku až 0,4 MPa. Kvarterní sloučeniny se získají v pevné formě jako bílé ve vodě snadno rozpustné prášky.

Podle přednostního provedení se reakce provádí při 20 až 100 °C v acetonu, jako rozpouštědla za použití trimethylaminu, jako terciárního aminu.

Anion se neomezuje na třídu halogenidů. Jiné anionty lze snadno zavést vytěšňovacími reakcemi nebo iontovou výměnou, takže se například získají sulfáty, perchloráty, nitráty nebo acetáty.

Nenasycené deriváty močoviny obecného vzorce I lze polymerovat buď samotně, nebo spolu s jinými polymerovatelnými monomery. Polymerů lze použít jako flokulačních, sedimentačních, odvodňovacích a retenčních prostředků.

Vynález je blíže ilustrován následujícími příklady.

A) Příprava močovinn obecného vzorce II

Příklad 1

N-akryloyl-N'-(2-chlorethyl)močovina

Směs 71,1 g (1,0 mol) akrylamidu, 0,5 g triethylaminu, 0,5 g 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenolu a 250 ml benzenu se smísí se 110,8 g (1,05 molu) 2-chlorethylisokyanátu a směs se 10 hodin zahřívá v autoklávu na 110 °C. Jemná krystalická usazenina, která se vysráží po ochlazení se odfiltruje. Získá se 140 g látky, která se překrystaluje ze 700 ml acetonitrilu. Získá se 115 g (0,65 molu = 65 % teorie) bílých jehličkovitých krystalů o teplotě tání 156 až 158 stupňů Celsia.

Pro $C_6H_9ClN_2O_2$ (molekulová hmotnost 176,60)

vypočteno:

20,07 % Cl, 15,86 % N;

nalezeno:

19,80 % Cl, 15,90 % N.

1H -NMR-spektrum (v $CDCl_3$):

$\delta = 3,5-3,8$ (m, 4),

5,7-6,8 (m, 3),

9,5 (m, 1),

10,4 (m, 1).

Příklad 2

N-akryloyl-N'-(2-bromethyl)močovina

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1. Ze 165 g (1,1 molu) 2-bromethylisokyanátu se po 10 hodinách při 110 °C získá 184 g surového produktu, ze kterého se překrystalováním z 600 ml acetonitrilu získá 104 g (0,1 molu = 70 % teorie) bílých jehličkovitých krystalů o teplotě tání 157 až 159 °C.

Pro $C_6H_9BrN_2O_2$ (molekulová hmotnost 221,06)

vypočteno:

36,15 % Br, 12,67 % N;

nalezeno:

35,90 % Br, 12,90 % N.

1H -NMR-spektrum (v $CDCl_3$):

$\delta = 3,3-4,0$ (m, 4),

5,6-6,8 (m, 3),

9,0 (m, 1),

10,2 (m, 1).

Příklad 3

N-akryloyl-N'-(3-chlorpropyl)močovina

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1. Ze 131,6 g (1,1 molu) 3-chlorpropylisokyanátu se po 16 hodinách při 110 stupních Celsia získá 130 g surového produktu, ze kterého se po překrystalování z

400 ml acetonitrilu získá 86 g (0,45 molu) = 45 % teorie bílých jehličkovitých krystalů o teplotě tání = 105 až 107 °C.

Pro $C_7H_{11}ClN_2O_2$ (molekulová hmotnost 190,63)

vypočteno:

18,60 % Cl, 14,70 % N;

nalezeno:

18,33 % Cl, 14,49 % N.

1H -NMR-spektrum (v $CDCl_3$):

$\delta = 1,75-2,3$ (m, 2),
 3,25-3,8 (m, 4),
 5,7-6,8 (m, 3),
 8,8 (m, 1),
 10,55 (m, 1).

Příklad 4

N-(2-chlorethyl)-N'-methakryloylmočovina

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1. Z 85,1 g (1,0 molu) methakrylamidu a 110,8 g (1,05 molu) 2-chlorethylisokyanátu se po 10 hodinách při 110 °C získá 140 g surového produktu, ze kterého se po překrystalování z 350 ml acetonitrilu získá 105 g (0,55 molu = 55 % teorie) bílých jehličkovitých krystalů o teplotě tání 122 až 123 °C.

Pro $C_7H_{11}ClN_2O_2$ (molekulová hmotnost 190,63)

vypočteno:

18,60 % Cl, 14,70 % N;

nalezeno:

18,73 % Cl, 14,78 % N.

1H -NMR-spektrum (v $CDCl_3$):

$\delta = 2,05$ (d, 3),
 3,7 (d, 4),
 5,5-6,2 (m, 2),
 9,0 (m, 1),
 9,5 (m, 1).

Příklad 5

N-akryloyl-N'-(2-chloracetyl)močovina

K roztoku 71,1 g (1,0 molu) akrylamidu ve 150 ml 1,2-dimethoxyethanu se přikape 125,5 g (1,05 molu) 2-chloracetylisokyanátu při 25 až 30 °C a směs se ještě 24 hodin míchá. Filtrací se oddělí 140 g surového produktu, který se překrystaluje z 540 ml acetonitrilu. Výtěžek je 106 g (0,56 molu = 56 % teorie) bílých krystalů o teplotě tání 144 až 145 °C.

Pro $C_6H_7ClN_2O_3$ (molekulová hmotnost 190,59)

vypočteno:

18,60 % Cl, 24,70 % N;

nalezeno:

18,70 % Cl, 24,90 % N.

1H -NMR-spektrum (v d_6 -DMSO):

$\delta = 4,65$ (s, 2),
 5,8-6,7 (m, 3),
 11,1,
 11,35 (m, 1).

B) Výroba močovín obecného vzorce I

Příklad 6

Akryloylureylenethyltrimethylamoniumchlorid

Směs 35,3 g (0,2 molu) N-akryloyl-N'-(2-chlorethyl)močoviny a 0,2 g 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenolu ve 400 ml acetonu se ochladí na 0 °C a přidá se k ní 23,6 g (0,4 molu) kapalného trimethylaminu. Směs se zahřívá v autoklávu 20 hodin na 80 °C a odfiltruje se vysrážená usazenina. Po promytí acetonem a etherem se získá 33 g (0,14 molu = 70 % teorie) bílého krystalického prášku.

Pro $C_9H_{18}ClN_3O_2$ (molekulová hmotnost 235,71)

vypočteno:

15,04 % Cl, 17,83 % N;

nalezeno:

14,90 % Cl, 17,12 % N.

1H -NMR-spektrum (v D_2O):

$\delta = 3,25$ (s, 9),
 3,5-4,0 (m, 4),
 5,8-6,5 (m, 3).

Příklad 7

Methakryloylureylenethyltrimethylamoniumchlorid

Když se postupuje způsobem popsaným v příkladě 6, získá se z 38,1 g (0,2 molu) N-(2-chlorethyl)-N'-methakryloylmočoviny 34 g (0,14 molu = 68 % teorie) bílého krystalického prášku.

Pro $C_{10}H_{20}ClN_3O_2$ (molekulová hmotnost 249,74)

vypočteno:

14,20 % Cl, 16,83 % N;

nalezeno:

14,56 % Cl, 16,76 % N.

1H -NMR-spektrum (v D_2O):

$\delta = 1,95$ (d, 3),
 3,20 (s, 9),
 3,5-4,0 (m, 4),
 5,6-5,9 (m, 2).

Příklad 8

Akryloylureylenpropylentrimethylamoniumchlorid

Když se postupuje způsobem popsaným v příkladě 6, získá se z 38,1 g (0,2 molu) N-akryloyl-N'-(3-chlorpropyl)močoviny 47 g (0,19 molu = 94 % teorie) bílého krystalického prášku, který ještě obsahuje krystalický aceton.

Pro $C_{10}H_{20}ClN_3O_2$ (molekulová hmotnost 249,74)

vypočteno:

14,20 % Cl, 16,83 % N;

nalezeno:

12,87 % Cl, 14,59 % N.

1H -NMR-spektrum (v D_2O):

$\delta = 1,7-2,4$ (m, 2),

3,15 (s, 9),

3,1-3,8 (m, 4),

5,8-6,7 (m, 3).

Příklad 9

Akryloylureylenethylenentrimethylamoniumjodid

Směs 26,8 g (0,1 molu) N-akryloyl-N'-(2-jodethyl)močoviny a 0,2 g 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenolu ve 300 ml acetonu se ochladí na 0 °C a přidá se k ní 11,8 g (0,2 molu) kapalného trimethylaminu. Směs se míchá po dobu 24 hodin a pak se odfiltruje vzniklá usazenina. Po promytí acetonem a etherem se získá 30 g (0,092 molu = 92 % teorie) bílého krystalického prášku.

Pro $C_9H_{18}IN_3O_2$ (molekulová hmotnost 327,17)

vypočteno:

38,79 % I, 12,84 % N;

nalezeno:

39,24 % I, 12,55 % N.

1H -NMR-spektrum (v D_2O):

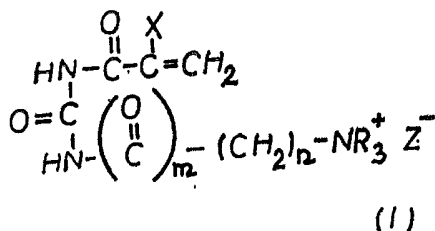
$\delta = 3,3$ (s, 9),

3,5-4,0 (m, 4),

5,9-6,7 (m, 3).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby močovín obecného vzorce I



kde

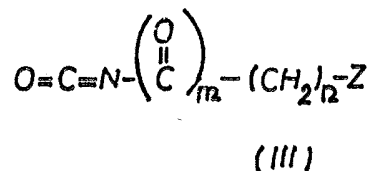
X představuje buď vodík, nebo methylskupinu,

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

m představuje číslo 0 nebo 1,

n představuje celé číslo od 1 do 4 a

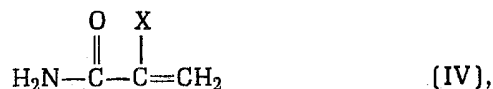
Z představuje libovolný solitvorný anion, jako chlorid, bromid, jodid, sulfát, perchlorát, nitrát nebo acetát, přednostně halogenidový ion, vyznačený tím, že se působí halogenalkylisokyanáty, popřípadě halogenacylisokyanáty obecného vzorce III



kde

m a n mají shora uvedený význam a

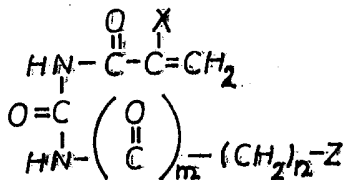
Z představuje atom halogenu, přednostně chloru, bromu nebo jódu, na amidy α,β -nenasycených karboxylových kyselin obecného vzorce IV



kde

X má shora uvedený význam, při teplotě místnosti až 140 °C a tlaku od 0,1 do 0,4 MPa v přítomnosti aromatických uhlovodí-

ků, jako benzenu, toluenu nebo xylenů nebo vysokovroucích etherů, jako 1,2-dimethoxyethanu nebo tetrahydrofuranu, jako rozpouštědel a v přítomnosti terciárního aminu, jako katalyzátoru, za vzniku halogensubstituovaných močoviny obecného vzorce II



(II)

kde

X, m, n a Z mají shora uvedený význam,

načež se na halogensubstituované močoviny obecného vzorce II působí trialkylaminem obecného vzorce



kde

R představuje alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku, při teplotě místnosti až 100 stupňů Celsia a tlaku od 0,1 do 0,4 MPa v přítomnosti alifatických a aromatických uhlovodíků, alkoholů a/nebo ketonů, přednostně acetonu, jako rozpouštědla, za vzniku sloučenin obecného vzorce I.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se halogensubstituované močoviny obecného vzorce II, získané v prvním stupni, nechají reagovat s trimethylaminem.