

## KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

## K I V O N A T

## Javított eljárás izocianátok előállítására

A találmány tárgyát izocianátok előállítására szolgáló eljárás képezi, egy közömbös oldószerben a megfelelő primer aminnak foszfénnel való reakciójával, amit az jellemez, hogy a reakcióelegyben a primer amin és a képződött izocianát összmenyiségére vonatkoztatva a reakcióelegyhez katalizátorként 0,01-50 mól%



általános képletű foszfin-oxidot adnak, amely képletben az  $R^1-R^3$  szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, egyenes vagy elágazó szénláncú cikloalkilcsoport, szubsztituálatlan vagy egy vagy több alkilcsoporttal szubsztituált arilcsoport.

L. L.

2128/04

S. B. G. & K.  
Szabadalmi Ügyvivői Iroda  
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.  
Telefon: 461-1000, Fax: 461-1099

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

78:479:BE RAZ  
A1

## Javított eljárás izocianátok előállítására

A találmány tárgya eljárás izocianátok előállítására a megfelelő primer amin foszgénnel egy inert oldószerben való reagáltatásával.

Az izocianátok ipari méretekben előállított termékek, amelyeknek a poliuretán-műanyagok területén számos alkalmazásuk van. Bizonyos izocianátokat azonban gyógyszer-hatóanyagok előállításánál is alkalmaznak.

Az izocianátok szintézise, aminoknak foszgénnel való reakciójával régóta ismert. Elvileg erre a célra a szakirodalom két eljárást ír le, amelyek közül az egyiket légköri nyomáson, a másikat pedig túlnyomáson hajtják végre. A túlnyomáson végzett foszgénezés azonban hátrányos, mivel ehhez a megnövekedett rizikófaktor, vagyis a foszgén kiszabadulásának a veszélye miatt a készülékeken fokozott technikai ráfordítások szükségesek.

A szulfonil-izocianátokra az US 3,371,114 és az US 3,484,466 számú szabadalmi iratokból ismert egy légköri nyomáson végzett előállítási eljárás, amelynél egy szulfonil-amidnak és egy izocianátnak, mint katalizátornak egy oldószerrel képzett oldatát egy közömbös oldószerben foszgénnel reagáltatják. Ennél az eljárásnál azonban intermediereként a megfelelő szulfonil-karbamid képződik, ami foszgénnel reagálva a kívánt szulfonil-izocianáttá alakul át.

Alkil- és aril-izocianátokat szokásosan, például az alábbi szakirodalmi forrásban ismertetett foszgénezési eljárással, két fázisban, légköri nyomáson a megfelelő aminokból állítanak elő:



Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. kiadás, 2000 electronic release, az „ISOCYANATES, ORGANIC — Production” fejezet. Az első fázisban, vagyis a hideg foszgzézésnél az amint erősen hígított oldatban, alacsony hőmérsékleten foszgzénfeleggel a megfelelő karbaminsav-kloriddá alakítják át, amiből a második fázisban, emelt hőmérsékleten, vagyis a meleg foszgzézés során az izocianát képződik. Az alifás és cikloalifás primer aminokat, az aromás aminokhoz képesti nagyobb bázikusságuk alapján nehezebb foszgzézeni, és ezeknél több melléktermék is képződik. Ennél az eljárásnál a két fázisban való foszgzézésen kívül főleg a nehezen oldódó karbaminsav-kloridból és amin-hidrokloridból az intermediereként keletkező szilárdanyag-szuszpenzió képződése a hátrányos, ami a reakcióközeg egy újabb erős hígítását teszi szükségessé, hogy a készülék részeiben a lerakódásokat és a dugulásokat elkerüljék. Emiatt a szilárdanyag-kiválás miatt ezt az eljárást légköri nyomáson nem lehet folyamatosan végrehajtani. Továbbá ennél az eljárásnál melléktermékként egy szimmetrikusan N,N'-diszubsztituált karbamidot kapunk, aminek a képződését csak a drasztikusan csökkentett tér-/időkihasználtság megnövekedett költségei árán szoríthatjuk vissza.

A hideg/meleg foszgzézéshez az alifás és cikloalifás aminokat gyakran sóik formájában alkalmazzák. Ezek a sók azonban a reakcióközegben rosszul oldódnak, így pótlólagos reakciólépések és nagyon hosszú reakcióidők válnak szükségessé.

Továbbá az US 3,440,268 és az US 3,492,331 számú szabadalmi iratok szerint a primer aminoknak a foszgzénnel való reakcióját N,N-diszubsztituált formamidnak, N-alkil-laktámnak, N,N-diszub-



sztituált N'-aril-formamidinnek és N,N,N',N'-tetraszubsztituált N''-aril-guanidinnek mint katalizátornak a jelenlétében hajtják végre. A primer aminoknak a foszgénnel való reakciójához katalizátorként ismertek a tercier aminok, a tetrametil-karbamid és a karbonil-diimidazol (lásd H. Ulrich, „Chemistry & Technology of Isocyanates”, Wiley & Sons, 1996, 328-330. oldal) valamint az N,N'-diaza-biciklo [2,2,2]oktán (lásd CS 262 295). A megnevezett vegyületeket részben ekvimoláris mennyiségben kell a reakcióelegyhez adni, és ezek az adott reakciófeltételek között katalizátor-hidroklorid-adduktként nehezen oldódó sókat képeznek. Továbbá a felhasznált aminból és a képződött sósavgázból nehezen oldódó amin-hidroklorid képződik.

A WO 01/17951 számú nemzetközi nyilvánosságra hozatali irat szerint az izocianátoknak a megfelelő primer aminok foszgénezésével való előállítására a reakciót egy monoizocianát jelenlétében hajtják végre, amit a reakció megkezdése előtt egy közömbös oldószerben foszgéneznek. Hátránya ennek az eljárásnak az, hogy a felhasználni kívánt előnyösen kis molekulatömegű izocianátok toxikusak, és ezekhez nagyfokú biztonsági előkészületek szükségesek.

A találmány célkitűzése ezért az volt, hogy az izocianátok előállítására olyan eljárást találjunk, amelynek nincsenek meg ezek a hátrányai, amelyet folyamatosan vagy akár szakaszosan is végre lehet hajtani, amelyben nehezen oldódó komponensek egyáltalán nem vagy csak lényegtelen mennyiségben keletkeznek, amelyet erősen toxikus katalizátor jelenléte nélkül lehet végrehajtani, amely az átalakuláshoz csak egy reakciólépést tesz szükség-



gessé, és amely közepes hőmérsékleten és nyomáson nagyfokú konverziót, nagy szelektivitást és nagyfokú tér-/időkihasználtságot eredményez.

Ennek megfelelően találtunk eljárást az izocianátok előállítására, egy közömbös oldószerben a megfelelő primer aminnak foszfénnel való reakciójával, amit az jellemez, hogy a reakcióelegyben a primer amin és a képződött izocianát összmenyiségére vonatkoztatva 0,01-50 mól% foszfin-oxidot adunk a reakcióelegyhez.

A találmány szerinti eljáráshoz az



általános képletű foszfin-oxidokat alkalmazzuk, amely képletben az  $\text{R}^1\text{-R}^3$  szubsztituensek egymástól függetlenül széntartalmú szerves csoportokat jelentenek, amelyek adott esetben össze lehetnek kötve egymással.

Széntartalmú szerves csoport alatt értünk egy szubsztituálatlan vagy szubsztituált alifás, aromás vagy aralifás csoportot. Ezek egy vagy több heteroatomot, így oxigén-, nitrogén-, kén- vagy foszforatomot, így például  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{N}=\text{}$  képletű vagy  $-\text{NR}-$ ,  $-\text{SiR}_2-$ ,  $-\text{PR}-$  és/vagy  $-\text{PR}_2$  általános képletű csoportot tartalmazhatnak és/vagy ezeket egy vagy több funkciós csoport — amelyek például oxigén-, nitrogén-, kén- és/vagy halogénatomot tartalmaznak — így például fluor-, klór-, bróm-, jódatom és/vagy cianocsoport szubsztituálhatja (ezekben az  $\text{R}$  jelentése szintén széntartalmú szerves csoport). A széntartalmú szerves csoportok egy-, két- vagy akár háromértékű csoportok is lehetnek.

Egyértékű csoportokként az  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  és  $\text{R}^3$  szubsztituensek je-



lentése egymástól függetlenül az alábbi lehet:

- egyenes vagy elágazó szénláncú, aciklusos vagy ciklusos, szubsztituálatlan vagy szubsztituált 1-30 alifás szénatomot tartalmazó alkilcsoport, amelyben egy vagy több metiléncsoportot heteroatomok, így oxigén- vagy kénatom vagy heteroatomot tartalmazó csoportok, így a  $\text{-CO-}$  képletű vagy az  $\text{-NR-}$  vagy  $\text{-SiR}_2\text{-}$  általános képletű csoportok helyettesíthetnek, és amelyeket például arilcsoportok vagy funkciós csoportok egyszer vagy többször szubsztituálhatnak; vagy
- szubsztituálatlan vagy szubsztituált 3-30 szénatomos aromás csoport, amely egy gyűrűből vagy két vagy három kondenzált gyűrűből áll, amelyekben egy vagy több gyűrűtagot heteroatomok, így például nitrogénatomok helyettesíthetnek, és amelyeket egy vagy több csoport, így például alkil-, arilcsoportok vagy funkciós csoportok szubsztituálhatnak.

Kétértékű csoportokként az  $\text{R}^1$  és  $\text{R}^2$  szubsztituens együtt vagy az  $\text{R}^2$  és  $\text{R}^3$  szubsztituens együtt vagy az  $\text{R}^1$  és  $\text{R}^3$  szubsztituens együtt előnyösen az alábbiakat jelenti:

- egyenes vagy elágazó szénláncú, aciklusos vagy ciklusos, szubsztituálatlan vagy szubsztituált 4-20 szénatomos, az alkilénláncban 4-10 szénatomos alkiléncsoport („kétértékű alkilcsoport”), amelyben a metiléncsoportokat heterocsoportok, így például  $\text{-CO-}$ ,  $\text{-O-}$  képletű vagy  $\text{-SiR}_2\text{-}$  vagy  $\text{-NR-}$  általános képletű csoportok helyettesíthetik, és amelyet például arilcsoportok egyszer vagy többször szubsztituálhatnak.

A találmány szerinti eljárásban különösen előnyösen olyan (I) általános képletű foszfin-oxidokat alkalmazunk, amelyek kép-



letében az  $R^1$ ,  $R^2$  és  $R^3$  szubsztituensek jelentései egymástól függetlenül az alábbiak lehetnek:

- egyenes vagy elágazó szénláncú 1-20 szénatomos alkilcsoport, így például metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, szek-butil-, izobutil-, terc-butil-, pentil-, 1-metil-butil-, 1-etil-propil-, 1,1-dimetil-propil-, hexil-, 1-metil-pentil-, 1-etil-butil-, 1,1-dimetil-butil-, 1-etil-1-metil-propil- vagy 1-metil-1-metoxi-etilcsoport;
- egyenes vagy elágazó szénláncú 5-20 szénatomos cikloalkilcsoport, így például ciklopentil-, ciklohexil- vagy ciklooktilcsoport; vagy
- szubsztituálatlan vagy egy vagy több 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált 6-20 szénatomos aril- vagy 3-20 szénatomos heteroarilcsoport, így például a fenil-, o-, m- és p-tolil-, 2,6- és 2,4-dimetil-fenil-, 2,4,6-trimetil-fenil-, 2-, 3- és 4-metoxi-fenil-, 2-, 3- és 4-piridil-, 3-, 4- és 5-piridazinil-, 2-, 4- és 5-pirimidinil-, 2-pirazinil-, 1,3,5-triazin-2-il-, 1- és 2-naftil-, 2- és 8-kinolil- vagy az 1- és 8-izokinolilcsoport.

A találmány szerinti eljárásban egészen különösen előnyösen olyan (I) általános képletű foszfin-oxidokat alkalmazunk, amelyek képletében az  $R^1$ ,  $R^2$  és  $R^3$  szubsztituensek jelentései egymástól függetlenül az alábbiak lehetnek:

- egyenes vagy elágazó szénláncú 1-10 szénatomos alkilcsoport;
- egyenes vagy elágazó szénláncú 5-10 szénatomos cikloalkilcsoport; vagy
- szubsztituálatlan vagy egy vagy több 1-4 szénatomos alkilcso-

porttal szubsztituált 6-12 szénatomos arilcsoport.

A találmány szerinti eljárásban főleg trifenil-foszfin-oxidot, alkilrészenként 6-8 szénatomos trialkil-foszfin-oxidot vagy a keverékeiket alkalmazzuk. Az egymástól különböző, alkilrészenként 6-8 szénatomos trialkil-foszfin-oxidok keverékét például a Cytec Industries cégtől Cyanex® 923 kereskedelmi névvel ellátott termékként szerezhethetjük be.

A foszfin-oxidot a reakcióelegyben a primer amin és a képződött izocianát összmennyiségére vonatkoztatva a katalitikus 0,01 mólszázaléktól az 50 mólszázaléig terjedő mennyiségben adjuk a reakcióelegyhez. A primer amin és a képződött izocianát összmennyiségének a kiszámításánál a még reagálatlan kiindulási vegyület (a primer amin) és a már képződött termék (az izocianát) valamint az adott esetben jelenlevő köztitermékek mólnyi mennyiségeit adjuk össze. A találmány szerinti eljárásnál a reakcióelegyben a primer amin és a képződött izocianát összmennyiségére vonatkoztatva előnyösen 0,01-25 mól%, különösen előnyösen 0,5-20 mól% és egészen különösen előnyösen 1-15 mól% foszfin-oxidot adunk a reakcióelegyhez.

A találmány szerinti eljárásnál a foszfin-oxid általában egy közömbös oldószerben van jelen. Közömbös oldószer alatt olyan oldószert értünk, amely az alkalmazott primer aminnal, a foszgénnel, a képződött izocianáttal és az alkalmazott foszfin-oxiddal szemben kémiaailag közömbös. A „kémiaailag közömbös” alatt azt értjük, hogy az oldószer a választott reakciófeltételek között a megnevezett anyagokkal kémiaailag nem reagál. Oldószerként előnyösen alkalmazzuk az aromás és az alifás szénhidro-





géneket, főleg az egyszer vagy többször szubsztituált aromás szénhidrogéneket, így például a toluolt, az o-, m- és p-xilolt, etil-benzolt, klór-benzolt vagy az o-, m- és p-diklór-benzolt. Egészen különösen előnyös oldószer az o-, m- és p-xilol, a klór-benzol, az o-, m- és p-diklór-benzol és keverékeik.

Végül a reakciót általában a foszgén bevezetésével kezdjük el. A foszgént folyadékként vagy gázként vezethetjük a reakcióelegybe. A reakciótérfogatra vonatkoztatva általában az elméletileg szükséges foszgénmennyiségnek előbb csak a 10-50%-át vezetjük be a reakcióelegybe.

Ezután elkezdjük bevezetni a primer amint a foszfin-oxidnak egy közömbös oldószerrel készült és foszgénezett kiindulási oldatába. Ennek során a reakció menetének és a hozzáadott amin mennyiségének megfelelően a foszgént tovább vezetjük be a reakcióelegybe.

A találmány szerinti eljáráshoz a



általános képletű primer amint alkalmazzuk, amely képletben  $\text{R}^4$  jelentése a fentiekben definiált széntartalmú szerves csoport.

Az  $\text{R}^4$  csoport előnyösen az alábbiakat jelenti:

- egyenes vagy elágazó szénláncú, aciklusos vagy ciklusos, szubsztituálatlan vagy szubsztituált 1-30 alifás szénatomot tartalmazó alkilcsoport, amelyben egy vagy több metiléncsoportot heteroatomok, így oxigén- vagy kénatom vagy heteroatomot tartalmazó csoportok, így -CO- képletű vagy -NR- vagy -SiR<sub>2</sub>- általános képletű csoportok helyettesíthetnek, és amelyet például arilcsoportok vagy funkciós csoportok egyszer vagy többször



szubsztituálhatnak, a hidrox-, merkapt- és a karboxicsop-  
tot kivéve; vagy

- szubsztituálatlan vagy szubsztituált 3-30 szénatomos aromás csoport, amely egy gyűrűből vagy két vagy három kondenzált gyűrűből áll, amelyekben egy vagy több gyűrűtagot heteroatomok, így például nitrogénatomok helyettesíthetnek, és amelyet egy vagy több csoport, így például alkil-, arilcsoportok vagy funkciós csoportok szubsztituálhatnak, a hidrox-, merkapt- és a karboxicsop-  
tot kivéve.

Az  $R^4$  csoportot főleg egy vagy több további aminocsoport szubsztituálhatja, így a primer aminok fogalma explicite a két vagy több aminocsoportot tartalmazó oligoaminok fogalmát is magában foglalja. Primer aminként különösen előnyösek a mindig 1-20 szénatomos egy aminocsoportot tartalmazó monoaminok és a két aminocsoportot tartalmazó diaminok.

Az  $R^4$  szubsztituensnek alkalmas aciklusos és adott esetben szubsztituált alkilcsoportokként nevezzük meg például az alábbiakat: metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, szek-butil-, izobutil-, terc-butil-, pentil-, 1-metil-butil-, 1-etil-propil-, 1,1-dimetil-propil-, hexil-, 1-metil-pentil-, 1-etil-butil-, 1,1-dimetil-butil-, 1-etil-1-metil-propil-, oktil-, decil-, 2-amino-etil-, 3-amino-propil-, 4-amino-butil-, 5-amino-pentil-, 6-amino-hexil-, 8-amino-oktil-, benzil-, 1-fenil-etil-, 1-fenil-propil- vagy 1-fenil-butilcsoport.

Az  $R^4$  szubsztituensre ciklusos és adott esetben szubsztituált cikloalkilcsoportokként nevezzük meg például az alábbiakat: a ciklopentil-, ciklohexil-, ciklooktil- vagy a 3-(amino-metil)-



-3,5,5-trimetil-ciklohexilcsoport.

Az  $R^4$  szubsztituensre aromás és heteroaromás és adott esetben szubsztituált csoportokként nevezzük meg például a fenil-, az o-, m- és p-tolil- és az amino-tolilcsoportot.

Hangsúlyoznunk kell, hogy primer aminokként egy, az aminocsoporthoz kötődő aszimmetrikus szénatommal rendelkező enantiomertiszta, optikailag aktív vegyületeket vagy keverékeiket is alkalmazhatjuk. A találmány szerinti eljárás a reakció és a reakcióelegy feldolgozása során előnyösen csak kismérvű, általában 2%-osnál kisebb mértékű racemizálódást okoz.

A találmány szerinti eljáráshoz primer aminokként különösen előnyösen alkalmazzuk az alábbiakat: 1,6-diamino-hexán, ciklohexil-amin, izoforon-diamin, 3-(amino-metil)-3,5,5-trimetil-ciklohexil-amin, anilin, diamino-toluolok, difenil-metán-4,4'-diamin, R-(+)- és S-(-)-fenetil-amin.

A bevitt foszgén összmenyisége és a foszgénezní kívánt primer aminocsoportok molaránya általában 1-től 10-ig, előnyösen 1-től 5-ig, különösen előnyösen 1-től 2-ig, de főleg 1,2-től 1,8-ig terjed.

A jelenlévő primer amin és a képződött izocianát összmenyiségére vonatkoztatva a közömbös oldószer mennyisége általában 100-2000 tömeg%, előnyösen 300-1000 tömeg%.

A találmány szerinti eljárást általában 20-200 °C, előnyösen 20-150 °C és különösen előnyösen 50-100 °C hőmérsékleten hajtjuk végre. A találmány szerinti eljáráshoz alkalmazott abszolút nyomás általában 0,05-0,5 MPa, előnyösen 0,08-0,12 MPa.

Miután a kívánt mennyiségű foszgént és amint beadtuk, utóre-

akció céljából a kapott reakcióelegyet az adott reakciófeltételek között még egy bizonyos ideig, általában 0,5-6 órán át tartjuk. Ahhoz, hogy a foszgén feleslegét és a szén-dioxidot vagy a sósavgázt mint reakcióterméket a reakcióelegyből eltávolíthassuk illetve koncentrációjukat a reakcióelegyben lecsökkenthessük általában intenzív átkeverés közben a reakcióelegyen közömbös gázt buborékoltatunk át.

A találmány szerinti eljárást elvileg folyamatosan vagy szakaszosan hajthatjuk végre, amelyek közül a folyamatos eljárás az előnyös. Az eljárást egy tetszőleges, a foszgénés reakcióhoz alkalmas készülékben hajthatjuk végre. Alkalmas reaktorként nevezük meg például a keverős duplikátort.

A reakcióelegyet általában ismert módszerekkel dolgozzuk fel. A kívánt izocianátot előnyösen frakcionált desztillációval különítjük el. Ennek során a katalizátorként alkalmazott foszfin-oxidot előnyösen desztillációval nyerjük vissza, és ezt folyamatos eljárás esetében folyamatosan visszavezetjük.

Az izocianátok szakaszos előállítására egy általános kivitelességi forma szerint egy reaktorban, például egy keverős duplikátorban a foszfin-oxidnak egy közömbös oldószerrel készült oldatába foszgént vezetünk be. A reakcióelegyet ezután a kívánt hőmérsékletűre állítjuk be, és elkezdjük az amin bevezetését. Ennek során a reakció menetének és a hozzáadott amin mennyiségének megfelelően a foszgént tovább vezetjük be a reakcióelegybe. Miután a kívánt mennyiségű foszgént bevezettük, utóreakció céljából a reakcióelegyet folyamatos keverés közben a beállított hőmérsékleten még egy ideig tartjuk. Az utóreakció során a még a reak-

cióelegyben levő foszgén a maradék aminnal reagál. Ahhoz, hogy a foszgén feleslegét és a szén-dioxidot vagy sósavgázt mint reakcióterméket a reakcióelegyből eltávolíthassuk illetve a reakcióelegyben a koncentrációjukat lecsökkenthessük, intenzív átkeverés közben a reakcióelegyen közömbös gázt buborékoltatunk át. A kapott reakcióelegyet ezután feldolgozzuk. A feldolgozás általában desztillációval, adott esetben vákuum alatt történik. Magas forráspontú izocianátok esetében más tisztítási eljárások, így például a kristályosítás is lehetséges.

Az izocianátok folyamatos előállítására egy általános kiviteli forma szerint egy reaktorban, például egy keverős duplikátorban a foszfin-oxidnak egy közömbös oldószerrel készült oldatába foszgént vezetünk be. A reakcióelegyet ezután a kívánt hőmérsékletűre állítjuk be, és elkezdjük az amin folyamatos bevezetését. A foszgént folyamatosan vezetjük be a reakció menetének és a bevitt amin mennyiségének megfelelően. Miután a reaktor tartalma messzemenően izocianáttá alakult át, az amin és a foszgén mennyiségét úgy egyenlítjük ki, hogy a két komponenst lényegében sztöchiometrikus arányban vezetjük be a reaktorba. A bevitt mennyiségnek megfelelő reakcióelegy-térfogatot például egy szintszabályzón vagy egy túlfolyón át engedjük ki a reaktorból. A kivett reakcióelegyet az utóreakcióhoz egy, a reaktorhoz kapcsolt tartályba, például egy keverős duplikátorba engedjük be. Miután ez a tartály is feltöltődött a kifolyó reakcióelegyet adott esetben a szén-dioxidtól és a sósavgáztól mint melléktermékektől a fentiekben leírt módon közömbös gáz bevezetésével megszabadítjuk és a feldolgozóba visszük. A feldolgozás például



desztillációval történhet.

A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi az izocianátok folyamatos vagy szakaszos előállítását a primer aminok foszgénezésével. Ez az ismert katalizátornélküli eljárásokkal szemben a tulajdonképpeni reakciót csak egy lépésben hajtja végre, közepes hőmérsékleten és nyomáson, és ez a primer amin nagyfokú átalakulását, nagy szelektivitást és jó tér-/időkihasználtságot valósít meg. Az ismert katalizátornélküli és katalizátor jelenlétében végzett eljárásokkal szemben a találmány szerinti eljárás egyáltalán nem hajlamos vagy csak lényegtelen mértékben hajlamos a nehezen oldódó komponensek képződésére. Ezáltal a reaktorrészekben a lerakódások és a dugulások kialakulásának a veszélye minimális lesz, ami döntő biztonsági tényező a toxikus foszgénnel végzett műveleteknél. Továbbá a nehezen oldódó komponenseknek az elmaradt vagy csak lényegtelen mértékű képződése lehetővé teszi a folyamatos eljárást, és ennek szignifikáns előnyei vannak a reakcióelegy feldolgozásánál.

A találmány szerinti eljáráshoz használt foszfin-oxidok általában nem vagy csak enyhén toxikusak, ami jelentős előny, az alifás monoizocianátoknak a WO 01/17951 számú nemzetközi nyilvánosságra hozatali iratban leírt alkalmazásával szemben.

### **Példák**

#### **A kísérleti berendezés**

A kísérleti berendezés egy keverővel, termosztáttal és a foszgégáz bevezetésére szolgáló csővel ellátott 1 l-es üvegreaktorból és egy kéttagú hűtő-kaszkádsorból állt. A kéttagú hűtő-kaszkádsor pedig egy intenzív hűtőből, aminek a köpenyét  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -



ra temperáltuk, és egy szénsavas hűtőből állt, aminek a köpenyét  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra temperáltuk. A kísérleteket légköri nyomáson hajtottuk végre.

### **1. összehasonlító példa:**

Az üvegreaktorban 500 g klór-benzolba szobahőmérsékleten 40 g foszgént vezetünk be. Ezután a reakcióelegyet  $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük fel, mire erős foszgénvisszafolyás áll be. Ezután a reakcióelegybe intenzív keverés közben,  $77\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 3 órán belül beadjuk összesen 99,2 g (1 mol) ciklohexil-aminnak 200 g klór-benzollal készült oldatát, és ezzel egyidejűleg a reakcióelegybe további 92 g foszgént vezetünk be. A beadagolás befejeződése után a reakcióelegyet utóreakció céljából foszgénbevezetés nélkül  $77\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on egy órán át állni hagyjuk, majd a maradék, reagálatlan foszgént a reakcióelegyből  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on nitrogéngáz bevezetésével hajtjuk ki. A kapott reakcióelegy szuszpenzió, amiből kiszűrjük a kapott szilárdanyagot. Így 15 g szilárdanyagot nyerünk, ami IR-spektroszkópiás analízis szerint főleg amin-hidroklorid. A szűrletet desztillációval dolgozzuk fel. Az oldószer eltávolítása és a bepárlási maradék frakcionált desztillációja után 88,8 g (0,710 mol) ciklohexil-izocianátot nyerünk, ami 71,0%-os kitermelésnek felel meg.

### **2. (találmány szerinti) példa:**

Az üvegreaktorban 500 g klór-benzol és 7 g (0,025 mol) tri-fenil-foszfin-oxid elegyébe szobahőmérsékleten 47 g foszgént vezetünk be. Ezután a reakcióelegyet  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük fel, mire erős foszgénvisszafolyás áll be. Ezután a reakcióelegybe intenzív keverés közben,  $78\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 3 órán belül beadjuk összesen



99,2 g (1 mol) ciklohexil-aminnak 200 g klór-benzollal készült oldatát, és ezzel egyidejűleg a reakcióelegybe további 116 g foszgént vezetünk be. A beadagolás befejeződése után a reakcióelegyet utóreakció céljából foszgénbevezetés nélkül 78-80 °C-on egy órán át állni hagyjuk, majd a maradék, reagálatlan foszgént a reakcióelegyből 40 °C-on nitrogéngáz bevezetésével hajtjuk ki. A kapott reakcióelegy hígfolyós szuszpenzió, amiből kiszűrjük a kapott szilárdanyagot. Így 1,9 g szilárdanyagot nyerünk. A szűrletet desztillációval dolgozzuk fel. Az oldószer eltávolítása és a bepárlási maradék frakcionált desztillációja után 84,6 g (0,677 mol) ciklohexil-izocianátot nyerünk, ami 67,7%-os kitermelésnek felel meg.

### **3. (találmány szerinti) példa:**

Az üvegreaktorban 500 g klór-benzol és 8,7 g (0,025 mol) Cyanex® 923 (a Cytec Industries cég kereskedelmi forgalomban levő terméke; különböző, alkilrészenként 6-8 szénatomos trialkil-foszfin-oxidok keveréke, ahol az átlagos móltömeg: 348 g/mol) elegyébe szobahőmérsékleten 53 g foszgént vezetünk be. Ezután a reakcióelegyet 80 °C-ra melegítjük fel, mire erős foszgénvisszafolyás áll be. Ezután a reakcióelegybe intenzív keverés közben, 77-80 °C-on 3 órán belül beadjuk összesen 99,2 g (1 mol) ciklohexil-aminnak 200 g klór-benzollal készült oldatát, és ezzel egyidejűleg a reakcióelegybe további 113 g foszgént vezetünk be. A beadagolás befejeződése után a reakcióelegyet utóreakció céljából foszgénbevezetés nélkül 77-80 °C-on egy órán át állni hagyjuk, majd a maradék, reagálatlan foszgént a reakcióelegyből 40 °C-on nitrogéngáz bevezetésével hajtjuk ki. A kapott reakció-



elegy híg folyós szuszpenzió, amiből kiszűrjük a kapott szilárdanyagot. Így néhány milligramm szilárdanyagot nyerünk. A szűrletet desztillációval dolgozzuk fel. Az oldószer eltávolítása és a bepárlási maradék frakcionált desztillációja után 82,8 g (0,662 mol) ciklohexil-izocianátot nyerünk, ami 66,2%-os kitermelésnek felel meg.

A találmány szerinti 2. példánál a trifenil-foszfin-oxidnak mint katalizátornak az alkalmazásánál mintegy 13-szor kevesebb szilárdanyag képződik, mint a katalizátor alkalmazása nélküli 1. összehasonlító példánál. Így lényegesen kevesebb szilárdanyagot kell eltávolítanunk. A találmány szerinti 3. példánál az alkil-részenként 6-8 szénatomos trialkil-foszfin-oxidok keverékének (Cyanex® 923) mint katalizátornak az alkalmazásánál csak nyomnyi mennyiségű szilárdanyag képződik.

A szignifikánsan alacsonyabb szilárdanyag-hányad miatt a találmány szerinti eljárást lényegesen egyszerűbben, biztonságosabban és problémamentesebben hajthatjuk végre. Főleg a készülékrészekben a lerakódások és a dugulások veszélye minimalizálódik, ami döntő biztonsági előny a toxikus foszfénnel végzett műveleteknél, és ez folyamatos előállítási eljárást tesz lehetővé.

A folyamatos előállítási eljárás alkalmazásának a lehetősége révén az eddig ismert, a szilárdanyag-kiválás miatt szükséges szakaszos eljárásokkal szemben lényegesen jobb tér-/időkihasználtságot érünk el. A reagálatlan amint visszavezethetjük a reaktorba, és így a kitermelés magasabb mint az eddig ismert eljárásoknál.

### Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás izocianátok előállítására a megfelelő primer aminok foszfénnel inert oldószerben való reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy a reakcióelegyben a primer amin és a képződött izocianát összmenyiségére vonatkoztatva a reakcióelegyhez 0,01-50 mól% foszfin-oxidot adunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakcióelegyben a primer amin és a képződött izocianát összmenyiségére vonatkoztatva a reakcióelegyhez 0,01-25 mól% foszfin-oxidot adunk.

3. Az 1. vagy a 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy foszfin-oxidként egy



általános képletű foszfin-oxidot alkalmazunk, amely képletben az  $\text{R}^1\text{-R}^3$  szubsztituensek jelentése egymástól függetlenül egyenes vagy elágazó szénláncú 1-10 szénatomos alkilcsoport, egyenes vagy elágazó szénláncú 5-10 szénatomos cikloalkilcsoport vagy szubsztituálatlan vagy egy vagy több 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált 6-12 szénatomos arilcsoport.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy (I) általános képletű foszfin-oxidként trifenil-foszfin-oxidot, alkilrészenként 6-8 szénatomos trialkil-foszfin-oxidot vagy keverékeiket alkalmazzuk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy primer aminként egy, egy aminocsoporttal rendelkező monoamint vagy egy, két aminocsoporttal rendelkező dia-

mint alkalmazunk, amelyek mindig 1-20 szénatomosak.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy primer aminként 1,6-diamino-hexánt, ciklohexil-amint, izo-foron-diamint, anilint, diamino-toluolokat, difenil-metán-4,4'-diamint vagy R-(+)- vagy S-(-)-fenetil-amint alkalmazunk.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót 20-200 °C hőmérsékleten és 0,05-0,5 MPa abszolút nyomáson hajtjuk végre.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a közömbös oldószert a jelenlévő primer amin és a képződött izocianát összmennyiségére vonatkoztatva 100-2000 tömegszázalékos mennyiségben alkalmazzuk.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy közömbös oldószerként o-, m- vagy p-xilolt, klór-benzolt, o-, m- vagy p-diklór-benzolt vagy keverékeiket alkalmazzuk.

*rajz melléklet -*  
*Ráth*

A meghatalmazott:

  
**Ráthonyi Zoltán**  
szabadalmi ügyvivő  
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda  
tagja  
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.  
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099