



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

① CH 649 284 A5

⑤ Int. Cl.4: C 07 C 125/065

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑲ Numero della domanda: 477/82

⑳ Data di deposito: 26.01.1982

㉑ Priorità: 28.01.1981 IT 19368/81

㉒ Brevetto rilasciato il: 15.05.1985

㉓ Fascicolo del brevetto pubblicato il: 15.05.1985

㉔ Titolare/Titolari:
Anic S.p.A., Palermo (IT)

㉕ Inventore/Inventori:
Romano, Ugo, Vimercate/Milano (IT)
Fornasari, Giancarlo, Milano (IT)
Di Gioacchino, Sandro, Roma (IT)

㉖ Mandatario:
Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Procedimento per la preparazione di uretani aromatici.**

⑤⑦ Processo per la preparazione di uretani aromatici attraverso la reazione fra ammine aromatiche e carbonati alchilici, reazione che viene realizzata in presenza di un catalizzatore costituito da un alcolato di un metallo alcalino o alcalino terroso.

La stessa viene realizzata ad una temperatura variabile fra 50 e 150°C, in fase liquida, e in presenza di un rapporto molare carbonato/ammina variabile da 10/1 a 1/10.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di uretani aromatici consistente nel far reagire un'ammina aromatica con un carbonato alchilico in presenza di un catalizzatore di natura basica.

2. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la reazione è realizzata in presenza di un catalizzatore scelto fra gli alcalati di metalli alcalini o alcalino terrosi.

3. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo una delle rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata in presenza di una quantità di catalizzatore tale che il suo rapporto molare rispetto all'ammina varia da 1/1 a 1/100.

4. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare fra il catalizzatore e l'ammina varia preferibilmente fra 1/5 e 1/20.

5. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la reazione viene realizzata fra ammina e carbonato a rapporto molare variabile da 10/1 a 1/10.

6. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata ad una temperatura variabile fra 50 a 150°C.

7. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la reazione viene preferibilmente effettuata ad una temperatura variabile fra 100 e 140°C.

8. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo una delle rivendicazioni 1 a 7 caratterizzato dal fatto che la reazione viene realizzata in fase liquida.

9. Processo per la preparazione di uretani aromatici secondo una delle rivendicazioni 1 a 8 caratterizzato dal fatto che la reazione viene realizzata partendo preferibilmente da un carbonato alchilico nel quale almeno uno dei radicali contenga più di un atomo di carbonio.

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la produzione di uretani aromatici mediante reazione fra ammine aromatiche e carbonati alchilici in presenza di un catalizzatore.

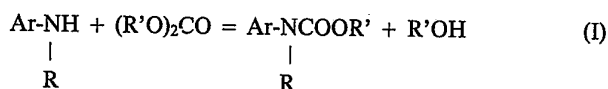
Gli uretani vengono industrialmente prodotti mediante reazione fra un isocianato aromatico e un composto ossidrilico, generalmente un alcole, e trovano impiego quali principi attivi nella formulazione di molti pesticidi.

Di recente è stato proposto di sintetizzare gli stessi composti attraverso la reazione fra nitrocomposti aromatici, alcoli e ossido di carbonio in presenza di composti di selenio (brevetto italiano 990 429).

L'elevato costo del selenio, la notevole tossicità di alcuni suoi derivati (H_2Se , $SeCO$) che si formano nel corso del processo, la difficoltà a recuperare totalmente il selenio dal mezzo di reazione, il rischio che una certa quantità di composti organici del selenio rimanga nel prodotto finito rendono tale tecnologia di difficile applicabilità industriale.

È stato ora trovato che uretani aromatici possono essere preparati dalla reazione fra carbonati alchilici e ammine aromatiche in presenza di catalizzatori basici.

La reazione ha luogo secondo la equazione (I)



nella quale Ar è un radicale aromatico, R è idrogeno, un radicale alchilico o arilalchilico, ed R' è un radicale alchilico o arilalchilico.

Le ammine aromatiche che possono trovare impiego nel processo comprendono le mono ammine aromatiche primarie come anilina e naftilammina; mono-ammine aromatiche secondarie con sostituenti alchilici o aromatici all'azoto come N metil, etil, propil, benzil anilina o difenilammina; monoammine aromatiche sostituite anche in nucleo con uno o più gruppi della classe degli alchili, fenili, alcossi, fenossi, cloro, bromo, dialchilammino, nitro come toluidine, ammino bifenili, p-metossianilina, ammino difenil eteri, 4 metil 3 cloro anilina, 4 cloro anilina, 3,4 dicloro anilina, bromo anilina, meta-nitro-anilina; diammine aromatiche primarie come tolii-diammina, bis fenilammino-metano.

I carbonati utilizzabili nel procedimento appartengono alla classe degli esteri organici dell'acido carbonico in cui i radicali siano alchilici o aril alchilici saturi e insaturi quali metile, etile, n-propile, iso-propile, n-butile, isobutile, sec-butile, benzile, feniletile, alcossi etile, fenossi etile, allile. Particolari vantaggi si ottengono quando i radicali presenti nell'estere contengono più di un atomo di carbonio. Tali sostituenti presenti nella molecola del carbonato possono inoltre essere uguali o differenti. I catalizzatori idonei appartengono alla classe degli alcalati derivati di metalli alcalino o alcalino-terrosi che portino preferibilmente gli stessi gruppi alchilici presenti nella molecola del carbonato di volta in volta impiegato, come litio, sodio, potassio, magnesio, calcio metilato, etilato, propilato e simili.

La reazione viene condotta in opportune condizioni di temperatura (da 50 a 150°C) ma preferibilmente a 100 ÷ 140°C sotto una pressione adeguata a che il sistema venga mantenuto in fase liquida, con rapporti molari carbonato/ammina da 10/1 a 1/10, ma preferenzialmente con rapporti stechiometrici o con eccesso di carbonato, in presenza di uno dei catalizzatori già indicati, in rapporto molare rispetto all'ammina variabile da 1/1 a 1/100 e preferibilmente da 1/5 a 1/20. Il catalizzatore alla fine della reazione può essere separato dal sistema (per decantazione o filtrazione) e riciclato per un certo numero di volte alla reazione senza rilevante perdita di attività.

Se si opera nelle condizioni indicate la reazione mostra selettività molto alte rispetto al carbamitato dal momento che i sottoprodotti che si formano vengono contenuti entro limiti piuttosto bassi.

Esempio 1

In un pallone da 100 cm³ a due colli, corredato di termometro e di agitatore magnetico, si caricano 1,24 g (0,024 moli) di sodio metilato, 18,5 g (0,199 moli) di anilina, 22 g (0,244 moli) di dimetilcarbonato e 25 cm³ di metanolo, il tutto in ambiente anidro sotto azoto.

Si pone il pallone in un bagno ad olio termostato in modo da mantenere costante la temperatura interna del pallone a 70°C.

Si fa reagire in queste condizioni, sotto continua agitazione, per 5 ore.

Al termine del periodo di reazione si toglie il pallone dal bagno e dopo aver raffreddato la miscela su ghiaccio, si aggiunge gradualmente HCl al 18% fino a che il pH della soluzione è quasi neutro (~4 cm³).

Si separa un solido (NaCl) che viene filtrato.

Nella soluzione sono presenti: metanolo, dimetilcarbonato, anilina, n-metil-anilina e metil carbanilato.

La conversione dell'anilina è del 15,3% in moli.

Le selettività rispetto all'anilina, intese come rapporto tra le moli di prodotto e moli di anilina convertita, sono: 98,8% a metilcarbanilato e 1,2% di N-metil-anilina.

Esempio 2

Si caricano in un'autoclave da 150 cm³ in acciaio inox 18,5 g (0,199 moli) di anilina, 21,8 g (0,242 moli) di dimetilcarbo-

nato, 1,33 g (0,024 moli) di sodio metilato; l'autoclave è quindi immersa in un bagno ad olio a 120° per 5 ore.

Al termine si toglie l'autoclave dal bagno, si raffredda e si aggiungono 50 g di ghiaccio e HCl al 18% fino a neutralità (~4 cm³).

Separato lo strato organico, si estrae l'acquoso quattro volte con 20 cm³ di etere etilico. L'insieme della fase organica e degli estratti eteri contiene: anilina, N-metil-anilina, N-metilcarbanilato, metilcarbanilato, metanolo, dimetilcarbonato, difenil-urea. La conversione dell'anilina in moli è del 40%; la selettività in moli dei prodotti ottenuti rispetto all'anilina convertita è: 4,7% a metil-anilina, 16,5% a N-metil-metilcarbanilato, 77,8% a metilcarbanilato e 1% a difenil urea.

Esempio 3

La reazione è condotta come per l'esempio n. 1 ma alla temperatura di 106°C.

Si caricano 1,33 g (0,024 moli) di sodio metilato, 18,3 g (0,196 moli) di anilina, 29,0 g (0,24 moli) di dietil carbonato. Dopo aver raffreddato si aggiungono 50 g di ghiaccio e HCl al 18% fino a neutralità (~4 cm³).

Si estrae l'acquoso 4 volte con 20 cm³ di etere etilico e si riuniscono gli estratti all'olio separato.

L'analisi rivela la presenza di metanolo, etanolo, dietilcarbonato, anilina, metilcarbanilato, etilcarbanilato, difenil urea.

La conversione dell'anilina è stata del 34,6% e le selettività sono: 94,0% a etilcarbanilato e 4,5% per metilcarbanilato e 0,7 di N etil carbanilato e 0,8% di difenil urea.

Esempio 4

Si caricano in un'autoclave da 150 cm³ un acciaio inox 18,5 g (0,199 moli) di anilina, 28,5 g (0,242 moli) di dietilcarbonato e 0,024 moli di sodio etilato; il tutto sotto agitazione a 120° per 5 ore.

Si procede quindi come per l'esempio n. 3.

L'analisi rivela la presenza di etanolo, dietilcarbonato, anilina, etilcarbanilato ed N-etil-etilcarbanilato.

La conversione dell'anilina è del 65,5%; le selettività sono del 95,2% etilcarbanilato, 2,5% difenilurea e 2,3% di N-etil-etilcarbanilato.

Esempio 5

Si caricano nelle stesse condizioni dell'esempio n. 4, 18,8 g (0,202 moli) di anilina, 33,6 g (0,23 moli) di n-propilcarbonato e 0,024 moli di sodio propilato; si lascia reagire per 5 ore a 120°C.

Nella miscela di reazione oltre ai reagenti non convertiti, sono presenti: n-propanolo, propilcarbanilato ed N-propil-propilcarbanilato. La conversione dell'anilina è del 61,3%; la selettività è il 96% a propilcarbanilato, 1,5% a N-propil-propilcarbanilato e 2,5 a difenil urea.

Esempio 6

Nel dispositivo descritto nell'esempio n. 4, si caricano 0,024 moli di sodio isopropilato, 33,6 g (0,230 moli) di diisopropilcarbonato e 18,8 g (0,202 moli) di anilina, per 5 ore a 120°. La miscela di reazione è costituita da disopropilcarbonato, isopropanolo, anilina, isopropilcarbanilato, difenil urea, N-isopropilcarbanilato.

La conversione dell'anilina è del 46%.

Le selettività sono: 60,5% a isopropilcarbanilato, 0,3% N-isopropil-isopropilcarbanilato e 39,2% a difenilurea.

Esempio 7

Si procede come per l'esempio n. 4, caricando 18,6 g di 0,20 moli di anilina, 41,7 g di dibutilcarbonato e 0,024 moli di sodio butilato, per 5 ore a 120°.

La conversione dell'anilina è del 77,5%.

Le selettività sono: 98,4% a Butilcarbanilato 1,6% a N-butil-butilcarbanilato.

Esempio 8

Si carica, come negli esempi precedenti 0,012 moli di sodio etilato, 18,5 g (0,199 moli) di anilina e 28,6 g (0,24 moli) di dietilcarbonato; si fa reagire per 5 ore a 120°.

La conversione dell'anilina è stata del 54,4% e la selettività del 97,8% per l'etil carbanilato, del 2,2% per N etil etilcarbanilato.

Esempio 9

Si carica, come al solito, 0,024 moli di sodio etilato, 57,2 g (0,48 moli) di dietil-carbonato e 18,6 g (0,20 moli) di anilina, per 5 ore a 120°.

La conversione dell'anilina è stata del 50% e la selettività a etilcarbanilato del 97%, a N etil etil carbanilato 3%.

Esempio 10

Si caricano 0,024 moli di sodio etilato 28,6 g (0,24 moli) di dietilcarbonato e 18,6 (0,20 moli) di anilina, a 135° per 5 ore. Nella soluzione eterea finale sono presenti: etanolo, dietilcarbonato, anilina, N-etil-etilcarbanilato e etilcarbanilato.

La conversione dell'anilina è stata dell'81% e le selettività sono 90,6 per l'etil carbanilato e 42% per l'N-etil-etilcarbanilato 5,2% per la difenil urea.

Esempio 11

Si esegue la prova come all'esempio 4 utilizzando un'autoclave da 500 cm³ in acciaio inox con 92,5 g di anilina 143 di dietilcarbonato 8,2 g di sodio etilato.

Alla fine della prova l'anilina, dopo l'aggiunta di 200 cm³ di etere, era estratta dallo strato organico mediante lavaggio con acqua acida per HCl (60 cm³ al 18%).

Dallo strato organico si ottenevano 2,3 g di difenil urea, 100,4 g di etil carbanilato, 2,5 g di N etil etilcarbanilato.

Dallo strato acquoso per neutralizzazione con Na OH e estrazione con etere si recuperavano 31,4 g di anilina non convertita.

Esempio 12

La prova viene condotta come all'esempio n. 4.

Si caricano 0,024 moli di sodio etilato, 144,4 g (0,969 moli) di anilina.

La conversione dell'anilina è stata dell'87,3% e le selettività sono: 95,3% per l'etilcarbanilato e 4,7% per l'N-etil-etilcarbanilato.

Esempio 13

Si ripete la reazione dell'esempio n. 9.

Al termine della reazione si raffredda e si filtra la miscela lavando il precipitato con etere etilico.

Il solido, costituito dal catalizzatore, viene riciclato per una reazione successiva che viene condotta alle stesse condizioni.

Nella prova di riciclo del catalizzatore si è avuta una conversione dell'anilina del 47%, con selettività a etilcarbanilato del 97,5%.