

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 090**

51 Int. Cl.:

C07D 498/10 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2011** **E 11795860 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2583971**

54 Título: **Proceso para la producción de una carbodiimida**

30 Prioridad:

16.06.2010 JP 2010137174

16.06.2010 JP 2010137173

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.06.2015

73 Titular/es:

KAWAGUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.
(50.0%)

8-4, Uchikanda 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 171-0047, JP y
TEIJIN LIMITED (50.0%)

72 Inventor/es:

SUZUKI, KENJI;
KATO, TSUKASA;
YAMADA, TSUTOMU;
KAMADA, YUYA y
SHOJI, SHINICHIRO

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 538 090 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Proceso para la producción de una carbodiimida**Descripción**

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de una carbodiimida y, más específicamente, a un proceso para la producción de una carbodiimida específica.

10 TÉCNICA ANTERIOR

Se propone que la concentración de grupos carboxilo debe reducirse usando un sellante para grupos carboxilo ya que la hidrólisis de un compuesto que tiene un enlace éster tal como un poliéster se promueve por un grupo polar tal como un grupo carboxilo (Documento de patente 1, Documento de patente 2). Se usa un compuesto de carbodiimida como sellante para grupos carboxilo.

Sin embargo, como el compuesto de carbodiimida es un compuesto lineal, se producen olores nauseabundos de un compuesto de isocianato volátil que se forma como subproducto cuando se usa el compuesto de carbodiimida, empeorando así el entorno de trabajo.

Para hacer frente a esto, el solicitante encontró un compuesto de carbodiimida cíclica como sellante que no forma un compuesto de isocianato como subproducto incluso cuando reacciona con un grupo carboxilo y presentó una solicitud de patente internacional para esto (Documento de patente 3). Se describió un proceso para la producción de carbodiimidias cíclicas (Documento no de patente 1). Sin embargo, todavía no se ha establecido un proceso industrial para la producción de este compuesto de carbodiimida cíclica útil.

(Documento de patente 1) JP-A 2004-332166

(Documento de patente 2) JP-A 2005-350829

(Documento de patente 3) WO-A 2010/071211

30 (Documento no patentado 1) Journal of Organic Chemistry 1994, 59, 7306-7315

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

35 <proceso de producción de carbodiimida (C)>

Es un objetivo de la presente invención establecer una tecnología para obtener una carbodiimida de alta pureza a partir de una amina específica mediante una tiourea usando eficazmente un método industrialmente aplicable.

40 Un método general usado para obtener una tiourea (B) representada por la siguiente fórmula (B) que es el precursor de una carbodiimida (C) representada por la siguiente fórmula (C) es hacer reaccionar una amina (A) representada por la siguiente fórmula (A) con disulfuro de carbono de manera que se elimine sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, en general, una reacción entre una arilamina y disulfuro de carbono es muy lenta y tiene bajo rendimiento. Además, como se requiere una gran cantidad de una base y la reacción dura mucho, el método anterior tiene un problema con la productividad. Además, se requiere un aparato de eliminación a gran escala para capturar el sulfuro de hidrógeno que se forma como subproducto en una cantidad estequiométrica.

50 Un método general usado para obtener la carbodiimida (C) a partir de la tiourea (B) es una reacción de desulfuración oxidativa de la tiourea (B). Aunque un método simple es usar óxido de mercurio u óxido de plomo, tiene un gran impacto sobre el entorno y no puede usarse para la producción a escala industrial. Comúnmente se usa y es aplicable un método en el que se hace que cloruro de sulfonilo, tal como cloruro de tosilo o cloruro de metanosulfonilo, actúe en un disolvente básico tal como piridina. Sin embargo, la piridina es generalmente cara y se requiere un ciclo de recuperación para la producción a escala industrial, pero su recuperación es difícil debido a su compatibilidad con el agua y su fenómeno azeotrópico. El cloruro de sulfonilo también es generalmente caro.

55 Para sintetizar una carbodiimida a partir de una tiourea, desde un punto de vista industrial se desea un método en el que se haga que un hipoclorito actúe. Sin embargo, no hay ejemplo en el que se aplique a la tiourea (B).

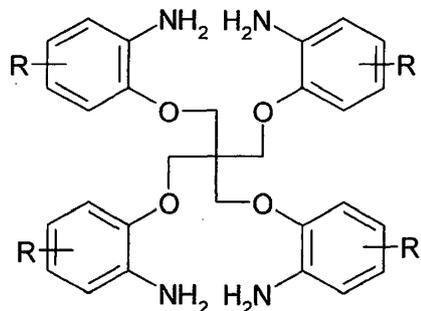
60 Los inventores de la presente invención realizaron amplios estudios para resolver los problemas anteriores y encontraron (a) un método para obtener una tiourea a partir de una amina, que puede aplicarse industrialmente ventajosamente, (2) un método para obtener una carbodiimida a partir de una tiourea, que puede aplicarse industrialmente ventajosamente, y (3) un método para purificar una carbodiimida. Encontraron que puede obtenerse eficazmente una carbodiimida de alta pureza por una combinación de estos métodos como método que permite la producción a escala industrial de la carbodiimida.

Es decir, es un objetivo de la presente invención proporcionar:

65

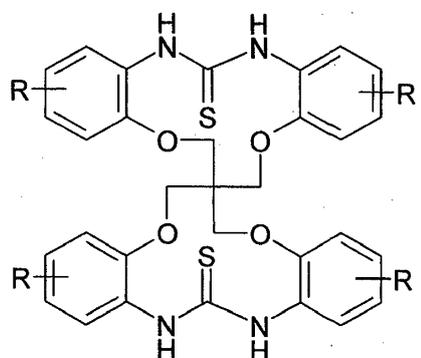
1. Un proceso para una producción de una carbodiimida, que comprende las etapas de:

(1) hacer reaccionar una amina representada por la siguiente fórmula (A) con disulfuro de carbono en presencia de un catalizador a una temperatura de reacción de 50 a 150 °C para obtener una tiourea representada por la siguiente fórmula (B):



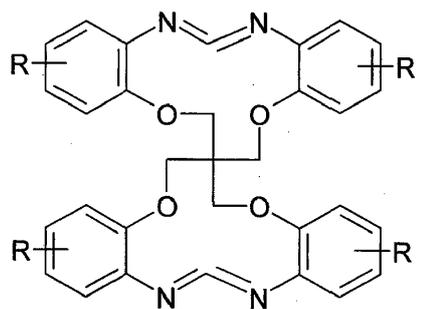
(A)

en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono;



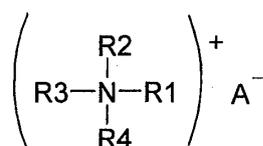
(B)

en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono; (2) desulfurizar la tiourea obtenida con un hipoclorito en presencia de un compuesto básico para obtener una carbodiimida representada por la siguiente fórmula (C):



(C)

en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono; y (3) purificar la carbodiimida obtenida, en el que un catalizador de transferencia de fase representado por la siguiente fórmula (i) se usa adicionalmente en la etapa (2):



(i)

en la que R1 a R4 son cada uno independientemente un grupo seleccionado de un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono y A⁻ es un anión halógeno. La invención de la presente solicitud también incluye las siguientes invenciones.

2. El proceso de producción en el párrafo anterior 1, en el que la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de un agente de captura de sulfuro de hidrógeno.

3. El proceso de producción en el párrafo anterior 1, en el que la etapa (1) se lleva a cabo en una condición sellada.

4. El proceso de producción en el párrafo anterior 1, en el que el catalizador usado en la etapa (1) es un compuesto que tiene basicidad con un pKa de su ácido conjugado de 5 o más.

5. El proceso de producción en el párrafo anterior 4, en el que el compuesto que tiene basicidad con un pKa de su ácido conjugado de 5 o más es una amina terciaria sustituida, una imina sustituida, una amida sustituida o un anillo heterocíclico sustituido.

6. El proceso de producción en el párrafo anterior 1, en el que el hipoclorito usado en la etapa (2) es hipoclorito de sodio.

7. El proceso de producción en el párrafo anterior 1, en el que el compuesto básico en la etapa (2) es hidróxido sódico, hidróxido potásico o una mezcla de los mismos.

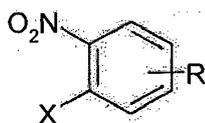
8. El proceso de producción en el párrafo anterior 1, en el que la purificación de la etapa (3) es recristalización o extracción.

<proceso de producción de la amina representada por la fórmula (A)>

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para obtener una amina, que comprende las etapas de:

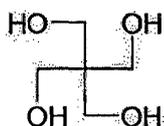
hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (a) con un compuesto representado por la siguiente fórmula (b) para obtener un nitro representado por la siguiente fórmula (c); y reducir el nitro.

Especialmente, cuando se sintetiza el nitro representado por la fórmula (c), se usa un método que puede aplicarse industrialmente ventajosamente para mejorar el rendimiento de reacción.

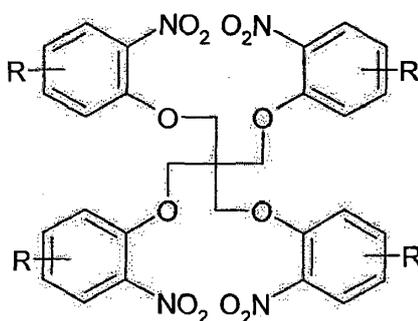


(a)

(En la fórmula anterior (a), R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. X es un átomo de halógeno o un grupo nitro)



(b)



(c)

(En la fórmula anterior (c), R es como se define en la fórmula anterior (a).)

Como método general usado para obtener el compuesto (c), puede emplearse un método en el que se introduce un grupo de eliminación en el compuesto (b) para reaccionar con o-nitrofenol sustituido o un método en el que el compuesto (b) se hace reaccionar con o-halonitrobenzeno sustituido.

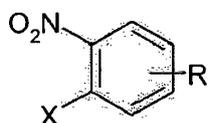
Aunque el último método es particularmente útil, generalmente se usa un método en el que un compuesto básico sólido se hace actuar en un disolvente polar aprótico. El disolvente polar aprótico está tipificado por N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona y sulfóxido de dimetilo. Son generalmente caros y requieren un ciclo de

recuperación para la producción a escala industrial. Sin embargo, como tienen compatibilidad con el agua y alto punto de ebullición, es difícil recuperarlos y se requiere una enorme cantidad de energía. El compuesto básico sólido está generalmente tipificado por carbonato de potasio, hidruro de sodio, hidróxido sódico e hidróxido potásico, y debe prestarse atención a su propiedad delicuescente, un riesgo de explosión producido por la producción de hidrógeno y la manipulación de polvo alcalino fuerte en muchos casos.

Los inventores estudiaron los medios para mejorar el rendimiento de la reacción empleando un método industrialmente ventajoso cuando el nitro representado por la fórmula (c) se sintetiza haciendo reaccionar el compuesto representado por la fórmula (a) con el compuesto representado por la fórmula (b). Como resultado, encontraron que puede producirse un nitro que tiene alta pureza con un alto rendimiento sin usar un disolvente polar aprótico cuando un catalizador específico y una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino se hacen existir durante una reacción. La presente invención se llevó a cabo basándose en este hallazgo.

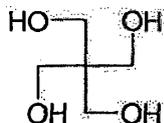
Es decir, antes de la etapa (1), el proceso de la presente invención comprende preferentemente las etapas de:

(α) hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (a) con un compuesto representado por la siguiente fórmula (b) en presencia de un catalizador de transferencia de fase y una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino para obtener un nitro representado por la siguiente fórmula (c):

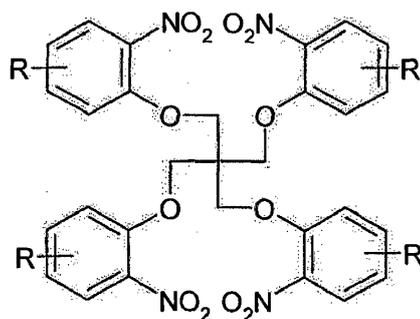


(a)

(En la fórmula anterior (a), R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. X es un átomo de halógeno o un grupo nitro)



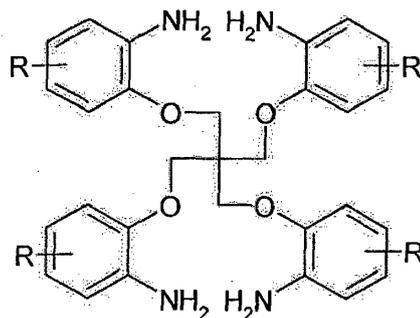
(b)



(c)

(En la fórmula anterior (c), R es como se define en la fórmula anterior (a).); y

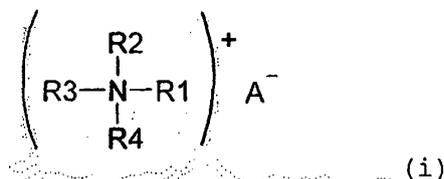
(β) reducir el nitro obtenido representado por la fórmula (c) para obtener una amina representada por la siguiente fórmula (A):



(A)

(En la fórmula anterior (A), R es como se define en la fórmula anterior (a.)).

11. El catalizador de transferencia de fase es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (i).



(En la fórmula anterior (i), R1 a R4 son cada uno independientemente un grupo seleccionado de un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono. A⁻ es un anión halógeno.)

12. El catalizador de transferencia de fase es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de tetraetilamonio, sales de tetrabutilamonio, sales trioctilmetilamonio, sales de bencildimetiloctadecilamonio, sales de benciltrietilamonio, sales de benciltrimetilamonio y sales de benciltributilamonio.

13. La disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino es preferentemente una disolución acuosa de hidróxido sódico o una disolución acuosa de hidróxido potásico.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

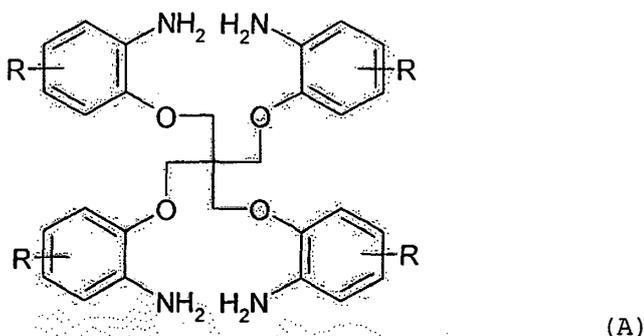
<proceso de producción de carbodiimida>

El proceso de producción de la carbodiimida de la presente invención comprende las etapas (1), (2) y (3).

[etapa (1)]

La etapa (1) es para hacer reaccionar una amina representada por la siguiente fórmula (A) con disulfuro de carbono a una temperatura de reacción de 50 a 150 °C en presencia de un catalizador para obtener una tiourea representada por la siguiente fórmula (B).

La amina se representa por la siguiente fórmula (A).



En la fórmula anterior (A), R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo sec-propilo, grupo iso-propilo, grupo n-butilo, grupo terc-butilo, grupo sec-butilo, grupo iso-butilo, grupo n-pentilo, grupo sec-pentilo, grupo iso-pentilo, grupo n-hexilo, grupo sec-hexilo y grupo iso-hexilo.

El catalizador es preferentemente un compuesto que tiene basicidad con un pKa de su ácido conjugado de 5 o más. El compuesto está seleccionado de una amina terciaria sustituida, una alcanolamina sustituida, una imina sustituida, una amida sustituida y un anillo heterocíclico sustituido. Ejemplos específicos de los mismos incluyen trietilamina, N-metilpirrolidona, N-metilmorfolina, tetrametiletilediamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, etildietanolamina, butildietanolamina, trietanolamina, imidazol, N-metil-2-mercaptoimidazol, piridina, 4-dimetilaminopiridina, tetrametilguanidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

La cantidad de catalizador es preferentemente 0,1 a 5 moles, más preferentemente 0,3 a 3 moles, basados en 1 mol de la amina. La cantidad de disulfuro de carbono es preferentemente 2 a 8 moles, más preferentemente 3 a 6 moles, basados en 1 mol de la amina.

La reacción se lleva a cabo preferentemente bajo una condición sellada. La temperatura de reacción es 50 a 150 °C,

preferentemente 80 a 130 °C. Llevando a cabo la reacción bajo una condición sellada, el sistema de reacción puede calentarse sin ser afectado por el disulfuro de carbono de bajo punto de ebullición y la reacción puede promoverse rápidamente. El tiempo de reacción es 3 a 20 horas, preferentemente 5 a 15 horas.

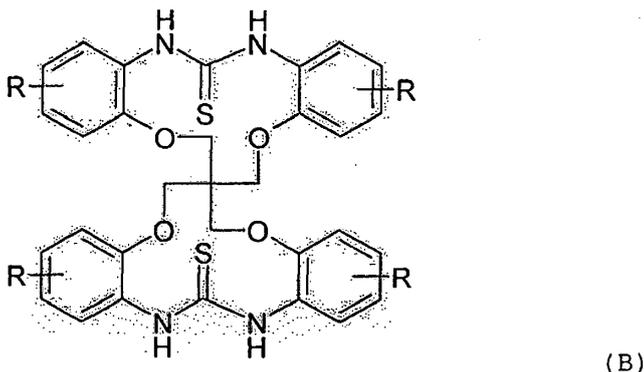
5 La reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un agente de captura de sulfuro de hidrógeno. Agente de captura de sulfuro de hidrógeno significa un compuesto que puede reaccionar con sulfuro de hidrógeno, como se ejemplifica por haluros de alquilo, anhídridos de ácido y compuestos múltiplemente unidos. Se prefieren compuestos múltiplemente unidos cuando se tienen en cuenta los olores del subproducto ácido y mercaptano y la reactividad con un material de partida amina. Pueden usarse preferentemente compuestos de nitrilo, de los que se usan acetonitrilo y benzonitrilo y también pueden usarse como disolvente.

Después del final de la reacción, está contenido disulfuro de carbono en exceso. Aunque puede no eliminarse, se prefiere su concentración y eliminación antes de la filtración desde el punto de vista de la seguridad. Un disolvente puede añadirse después. El disulfuro de carbono recuperado puede recircularse al sistema de producción.

15 En la etapa (1), la cantidad de compuesto básico puede ser la cantidad de un catalizador, puede obtenerse una tiourea de interés en un corto tiempo, y la mayoría del sulfuro de hidrógeno desorbido se captura por un agente de captura y no se descarga al exterior del sistema, por lo que no es necesario un aparato a gran escala para eliminar el sulfuro de hidrógeno.

20 Cuando un nitrilo preferentemente usado se usa como agente de captura, después de su reacción con sulfuro de hidrógeno, se convierte en una tioamida que es químicamente neutra y estable, haciendo así un tratamiento después de eso simple.

25 La tiourea obtenida en la etapa (1) se representa por la siguiente fórmula (B).



40 En la fórmula (B), R es como se define en la fórmula anterior (A).

[etapa (2)]

45 La etapa (2) es desulfurizar la tiourea obtenida con un hipoclorito en presencia de un compuesto básico para obtener una carbodiimida representada por la siguiente fórmula (C).

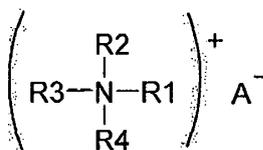
50 Como compuesto básico se usa hidróxido sódico, hidróxido potásico o una mezcla de los mismos. Puede añadirse continuamente o en cantidades fraccionarias. La cantidad de compuesto básico es preferentemente 0,3 a 6 equivalentes, más preferentemente 0,5 a 4 equivalentes, basados en la tiourea. El compuesto básico está preferentemente en forma de una disolución acuosa. La concentración de la disolución acuosa es preferentemente del 60 al 10 % en peso, más preferentemente del 50 al 20 % en peso, que se adquiere fácilmente industrialmente.

55 Un ejemplo del hipoclorito es hipoclorito de sodio. La cantidad de hipoclorito es preferentemente 2 a 10 equivalentes, más preferentemente 3 a 5 equivalentes, basados en la tiourea. El hipoclorito está preferentemente en forma de una disolución acuosa. La concentración de la disolución acuosa es preferentemente del 15 al 10 % en peso que se adquiere fácilmente industrialmente.

60 La reacción se lleva a cabo preferentemente en un disolvente orgánico. Preferentemente se usa un disolvente orgánico que se separa del agua, como se ejemplifica por cloroformo, tolueno, clorobenceno y xileno. La cantidad de disolvente orgánico es preferentemente 2 a 15 veces, más preferentemente 3 a 8 veces, el peso de la tiourea. Estos disolventes pueden usarse solos, pero puede añadirse un disolvente polar tal como metanol, etanol, isopropanol o propanol para promover la reacción suavemente.

65 En la etapa (2), se usa preferentemente un catalizador de transferencia de fase para promover la reacción suavemente. Como catalizador de transferencia de fase puede usarse una sal de amonio cuaternario habitual. Un

compuesto representado por la siguiente fórmula (i) se usa preferentemente como catalizador de transferencia de fase.



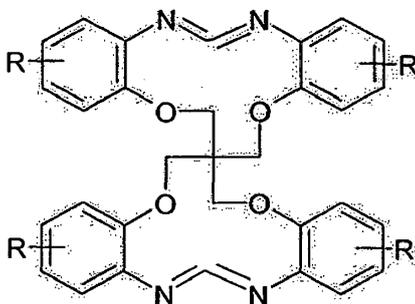
(i)

En la fórmula (i), R1 a R4 son cada uno independientemente un grupo seleccionado de un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono. A⁻ es un anión halógeno.

Ejemplos del grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo, grupo decilo, grupo undecilo, grupo dodecilo, grupo tridecilo, grupo tetradecilo, grupo pentadecilo, grupo hexadecilo, grupo octadecilo y grupo nonadecilo. Ejemplos del grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono incluyen grupo fenilo y grupo naftilo. Pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono como sustituyente incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo y grupo decilo. Ejemplos del grupo aralquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono incluyen grupo bencilo, grupo fenetilo, grupo metilbencilo y grupo difenilmetilo. Ejemplos del anión halógeno A⁻ incluyen ión flúor, ión cloro e ión bromo.

Ejemplos del catalizador de transferencia de fase incluyen sales de tetraetilamonio, sales de tetrabutilamonio, sales trioctilmetilamonio, sales de bencildimetiloctadecilamonio, sales de benciltrietilamonio, sales de benciltrimetilamonio y sales de benciltributilamonio. Pueden usarse solas o en combinación de dos o más. Una sal de amonio cuaternario puede usarse como catalizador de transferencia de fase. La cantidad de catalizador de transferencia de fase es 0,01 a 0,2 veces, más preferentemente 0,03 a 0,1 veces, el peso de la tiourea.

La carbodiimida obtenida en la etapa (2) se representa por la siguiente fórmula (C).



(C)

En la fórmula (C), R es como se define en la fórmula anterior (A).

Después del final de la reacción, el disolvente orgánico puede concentrarse y sustituirse con un nuevo disolvente orgánico de manera que se mejore el rendimiento y la calidad del compuesto C. Es decir, esta etapa puede incluir la etapa (3) posterior. Habitualmente, el método de sintetizar esta carbodiimida, es decir, la etapa (2), puede aplicarse a la tiourea sintetizada en la etapa (1).

[etapa (3)]

La etapa (3) es para purificar la carbodiimida obtenida. El azufre está contenido en la carbodiimida obtenida de la tiourea en muchos casos. El tono de color y la pureza de la carbodiimida mejoran por purificación.

La purificación es preferentemente recristalización o extracción. La purificación se lleva a cabo calentando la carbodiimida en un disolvente orgánico para extraer sustancias no deseadas que incluyen un componente colorante, enfriarla, filtrarla y lavarla.

Cualquier disolvente orgánico puede ser aceptable si tiene solubilidad para azufre en una cantidad mínima y está seleccionado de hidrocarburos aromáticos, carburo de hidrógeno, éteres, cetonas, ésteres, alcoholes y disolventes que contienen halógeno. Ejemplos específicos de disolvente orgánico incluyen tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, clorotolueno, hexano, heptano, ciclohexano, tetrahidrofurano, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, metanol, etanol, diclorometano y cloroformo. Se usan preferentemente tolueno, xileno, clorobenceno, tetrahidrofurano y cloroformo desde los puntos de vista de la cantidad de disolvente, un efecto de despigmentación,

la velocidad de eliminación de azufre y la velocidad de recuperación de la carbodiimida.

La cantidad de disolvente orgánico es preferentemente 2 a 50 veces, más preferentemente 3 a 15 veces, el peso de la carbodiimida. Después del calentamiento, el disolvente orgánico usado para aumentar la velocidad de recuperación de la carbodiimida puede concentrarse y recuperarse.

Habitualmente, la pureza y color de incluso una carbodiimida sintetizada sin las etapas (2) y (3) mejoran por el proceso de la presente invención. El proceso de la presente invención es particularmente eficaz para la purificación de una carbodiimida sintetizada mediante una tiourea.

<producción de la amina representada por la fórmula (A)>

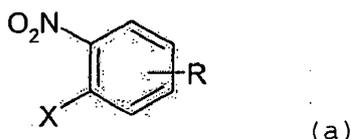
La amina representada por la fórmula (A) puede producirse por las siguientes etapas:

(α) hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (a) con un compuesto representado por la siguiente fórmula (b) en presencia de un catalizador de transferencia de fase y una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino para obtener un nitro representado por la siguiente fórmula (c); y

(β) reducir el nitro obtenido representado por la fórmula (c) para obtener una amina representada por la fórmula (A).

[etapa (α)]

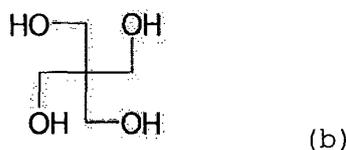
El compuesto (a) se representa por la siguiente fórmula.



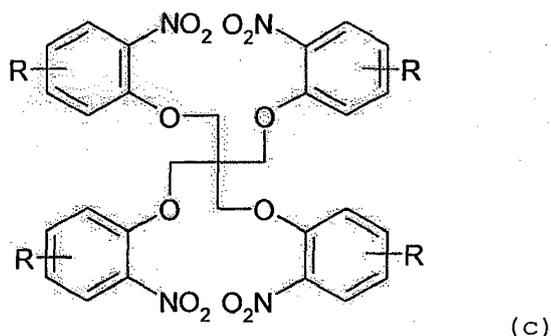
En la fórmula (a), R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. X es un átomo de halógeno o un grupo nitro. Ejemplos del grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo sec-propilo, grupo iso-propilo, grupo n-butilo, grupo terc-butilo, grupo sec-butilo, grupo iso-butilo, grupo n-pentilo, grupo sec-pentilo, grupo iso-pentilo, grupo n-hexilo, grupo sec-hexilo y grupo iso-hexilo. Ejemplos del átomo de halógeno incluyen átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.

Como compuesto (a) se usa preferentemente o-cloronitrobenceno, o-fluoronitrobenceno u o-dinitrobenceno. Pueden estar sustituidos. La cantidad del compuesto (a) es preferentemente 4 a 8 equivalentes, más preferentemente 4 a 6 equivalentes, basados en el compuesto (b).

El compuesto (b) es pentaeritritol representado por la siguiente fórmula.



El nitro se representa por la siguiente fórmula (c).

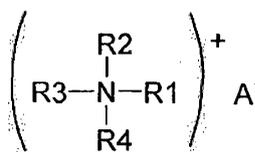


En la fórmula (c), R es como se define en la fórmula (a), es decir, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono incluyen grupo metilo,

grupo etilo, grupo n-propilo, grupo sec-propilo, grupo iso-propilo, grupo n-butilo, grupo terc-butilo, grupo sec-butilo, grupo iso-butilo, grupo n-pentilo, grupo sec-pentilo, grupo iso-pentilo, grupo n-hexilo, grupo sec-hexilo y grupo iso-hexilo.

- 5 El rasgo característico de la etapa (α) es que el compuesto anterior (a) se hace reaccionar con el compuesto (b) en presencia de un catalizador de transferencia de fase y una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino. El catalizador de transferencia de fase en la etapa (α) es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (i).

10



15

(i)

En la fórmula (i), R1 a R4 son cada uno independientemente un grupo seleccionado de un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono. A⁻ es un anión halógeno.

20

Ejemplos del grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo, grupo decilo, grupo undecilo, grupo dodecilo, grupo tridecilo, grupo tetradecilo, grupo pentadecilo, grupo hexadecilo, grupo octadecilo y grupo nonadecilo. Ejemplos del grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono incluyen grupo fenilo y grupo naftilo. Pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos del grupo alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono como sustituyente incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo y grupo decilo. Ejemplos del grupo aralquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono incluyen grupo bencilo, grupo fenetilo, grupo metilbencilo y grupo difenilmetilo. Ejemplos del anión halógeno A⁻ incluyen ión flúor, ión cloro e ión bromo.

30

Ejemplos del catalizador de transferencia de fase incluyen sales de tetraetilamonio, sales de tetrabutilamonio, sales trioctilmetilamonio, sales de bencildimetiloctadecilamonio, sales de benciltrietilamonio, sales de benciltrimetilamonio y sales de benciltributilamonio. Pueden usarse solas o en combinación de dos o más. Puede usarse una sal de amonio cuaternario como catalizador de transferencia de fase. La cantidad del catalizador de transferencia de fase puede ser 0,1 a 5 equivalentes basados en el compuesto (b).

35

Ejemplos del metal alcalino incluyen sodio y potasio. Como disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino puede usarse preferentemente una disolución acuosa de hidróxido sódico y una disolución acuosa de hidróxido potásico. La concentración de la disolución acuosa es preferentemente del 60 al 20 % en peso, más preferentemente del 48 al 30 % en peso, que puede adquirirse industrialmente.

40

La disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino es preferentemente una disolución acuosa de hidróxido sódico o una disolución acuosa de hidróxido potásico. La disolución acuosa del hidróxido de metal alcalino puede añadirse continuamente o en cantidades fraccionarias. La cantidad de la disolución acuosa del hidróxido de metal alcalino es preferentemente 4 a 15 equivalentes, preferentemente 4,5 a 10 equivalentes, basados en el compuesto (b) como hidróxido de metal alcalino cuando se tienen en cuenta la eficiencia de procesamiento y económica de la reacción.

45

La disolución acuosa del hidróxido de metal alcalino es fácil de manipular y barata en comparación con un compuesto básico sólido tal como carbonato de potasio, hidruro de sodio, hidróxido sódico o hidróxido potásico.

50

Aunque puede añadirse una pequeña cantidad del disolvente orgánico al sistema de reacción desde los puntos de vista de la sublimación y el punto de fusión del compuesto (a), habitualmente, la reacción puede llevarse a cabo sin un disolvente. Después del final de la reacción, la disolución de reacción tiene fuerte alcalinidad y puede o puede no neutralizarse con un ácido. Se lleva a cabo lavado después de la filtración preferentemente con agua de manera que se laven las impurezas solubles en agua. Después puede usarse un disolvente orgánico, especialmente tolueno o metanol, que se usa frecuentemente en el campo industrial, para lavar impurezas tales como materiales de partida. Estos disolventes orgánicos pueden recircularse al sistema de producción. Como no se usa un disolvente polar aprótico caro en este sistema de reacción, la recuperación del disolvente es naturalmente innecesaria, y la amina puede producirse industrialmente ventajosamente.

60

[etapa (β)]

La etapa (β) es para reducir el nitro obtenido representado por la fórmula (c) de manera que se obtenga una amina representada por la fórmula (A).

65

La reacción puede llevarse a cabo usando un método convencionalmente conocido. Por ejemplo, el nitro (c) se

reduce por contacto en un disolvente en presencia de hidrógeno y un catalizador.

5 Ejemplos del catalizador incluyen paladio/carbón, complejo de paladio/carbón-etilendiamina, paladio-fibroína, paladio-polietilenimina, níquel y cobre. Ejemplos del disolvente incluyen metanol, etanol, alcohol isopropílico, dioxano, tetrahidrofurano, acetato de etilo, diclorometano, cloroformo y N,N-dimetilformamida. La temperatura de reacción es preferentemente 25 a 100 °C. Aunque la reacción avanza a presión normal, la presión se aplica preferentemente para promover la reacción.

10 Alternativamente, puede emplearse un método en el que el nitro (c) se hace reaccionar con un ácido y un metal o un método en que el nitro (c) se hace reaccionar con hidracina y un catalizador para obtener la amina (A).

Ejemplos

15 <proceso de producción de carbodiimida>

El proceso de producción de la carbodiimida (C) se describirá en detalle en el presente documento más adelante. Se obtuvieron valores por los siguientes métodos.

20 (1) Identificación de compuesto:

La identificación de cada compuesto se llevó a cabo por medio del analizador de masa GCMS-QP5000 de Shimadzu Corporation.

25 (2) Rendimiento, tasa de rendimiento:

Los rendimientos y las tasas de rendimiento del producto intermedio sintetizado y el producto final se calcularon basándose en el material de partida amina en el caso de una tiourea, basándose en el material de partida tiourea en el caso de una carbodiimida y basándose en una carbodiimida antes de la purificación en el caso de una carbodiimida purificada.

30 (3) Pureza por CL:

La pureza por CL indica el porcentaje de área de cada compuesto basado en el 100 % del valor del área total de picos que excluyen el disolvente confirmando con análisis usando cromatografía de líquidos de alta velocidad.

35 (4) Contenido de azufre:

Éste se midió usando cromatografía de líquidos de alta velocidad.

40 (5) Tono de color:

El tono de color se midió con un medidor de la diferencia de color moliendo un espécimen.
Medidor de la diferencia de color: Spectro Color Meter SE2000 de Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

45 Ejemplo 1

[etapa (1)]

50 Se añadieron 100,0 g (0,2 moles) de una amina (A1) de fórmula (A) en la que R es un átomo de hidrógeno (fabricada por Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.: pureza por CL del 96 %), 91,2 g (1,2 moles) de disulfuro de carbono, 8,96 g (0,1 moles) de dimetiletanolamina y 450 ml de acetonitrilo a un autoclave SUS que luego se cerró. Después se llevó a cabo una reacción a 100 °C durante 15 horas bajo agitación. Después de enfriarse, la presión se alivió y se recogió el exceso de disulfuro de carbono. Después se añadieron 100 ml de acetonitrilo, la mezcla resultante se filtró y el filtrado se lavó con 500 ml de acetonitrilo. Después de secar se obtuvo una tiourea (B1) de fórmula (B) en la que R es un átomo de hidrógeno (rendimiento: 107,6 g/tasa de rendimiento: 92,0 %/pureza por CL: 97,8 %)

[etapa (2)]

60 Se alimentaron 50,0 g (0,086 moles) de la tiourea obtenida (B1), 1.200 g de cloroformo, 40 g de metanol, 13,2 g (0,1 moles) de una disolución acuosa al 30 % de hidróxido sódico y 3,0 g de cloruro de benciltrietilamonio. Se añadieron gota a gota 165,6 g (0,31 moles) de una disolución acuosa al 13,9 % de hipoclorito de sodio al producto obtenido durante 50 minutos para garantizar que la temperatura interna del reactor no superara 40 °C. Después de 1 hora de agitación, se inyectaron de nuevo 50,0 g de la tiourea (B1) y 13,2 g de una disolución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Se añadieron gota a gota 165,6 g de una disolución acuosa al 13,9 % de hipoclorito de sodio a una temperatura interna del reactor de 25 a 40 °C durante 50 minutos. Después de 3,5 horas de agitación a 30 a 40 °C, se separó cloroformo por destilación a presión reducida y se añadieron 300 g de tolueno. El contenido se filtró, y el

filtrado se lavó con 200 g de agua, 100 g de tolueno y 160 g de acetona secuencialmente. Después de secar, se obtuvo una carbodiimida (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno (rendimiento: 73,3 g/tasa de rendimiento: 82,9 %/pureza por CL: 99,0 %/contenido de azufre: 394 ppm) (tono de color: Lab/YI: 86,65, 2,00, 10,38/23,31)

5

[etapa (3)]

Se alimentaron 5,00 g de la carbodiimida obtenida (C1) y 15 ml de tolueno y se sometieron a reflujo durante 3 horas. Después de enfriarse, el producto obtenido se filtró, y el filtrado se lavó con 10 ml de acetona. Después de secar, se obtuvo una carbodiimida purificada (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno (rendimiento: 4,75 g/tasa de rendimiento: 95,0 %). En este momento, el contenido de azufre se redujo a 123 ppm, y la pureza por CL fue del 99,3 % (tono de color: Lab/YI: 90,50, -0,19, 6,96/13,83)

10

Ejemplo 2

15

Se obtuvo una carbodiimida purificada (C1) del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la carbodiimida (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno, obtenida de las etapas (1) y (2), y el tolueno en la etapa (3) se cambió a tetrahidrofurano (rendimiento: 4,50 g/tasa de rendimiento: 90,0 %). En este momento, el contenido de azufre se redujo a 73 ppm y la pureza por CL fue del 99,9 % (tono de color: Lab/YI: 91,83, 0,09, 7,30/14,51)

20

Ejemplo 3

Se obtuvo una carbodiimida purificada (C1) del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la carbodiimida (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno, obtenida de las etapas (1) y (2), y el tolueno en la etapa (3) se cambió a cloroformo (rendimiento: 4,66 g/tasa de rendimiento: 93,2 %). En este momento, el contenido de azufre se redujo a 216 ppm y la pureza por CL fue del 99,3 % (tono de color: Lab/YI: 91,45, 0,15, 8,20/16,38)

25

Ejemplo 4

Se obtuvo una carbodiimida purificada (C1) del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la carbodiimida (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno, obtenida de las etapas (1) y (2), y el tolueno en la etapa (3) se cambió a 20 ml de metiletilcetona (rendimiento: 4,71 g/tasa de rendimiento: 94,2 %). En este momento, el contenido de azufre se redujo a 223 ppm y la pureza por CL fue del 99,3 % (tono de color: Lab/YI: 91,47, 0,42, 8,42/17,03)

35

Ejemplo 5

Se alimentaron 5,00 g de la carbodiimida (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno, obtenida de las etapas (1) y (2) en el Ejemplo 1, y 75 ml de tolueno y se sometió a reflujo durante 1 hora. Después se concentraron 40 ml de tolueno. Después de enfriarse, el producto obtenido se filtró y el filtrado se lavó con 10 ml de acetona. Después de secar, se obtuvo una carbodiimida purificada (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno (rendimiento: 4,70 g/tasa de rendimiento: 94,0 %). En este momento, el contenido de azufre se redujo a 9 ppm y la pureza por CL fue del 99,5 %.

45

Ejemplo 6

[etapa (1)]

50

Se añadieron 40,0 g (0,08 mole) de una amina (A1) de fórmula (A) en la que R es un átomo de hidrógeno (fabricada por Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.: pureza por CL del 96 %), 36,6 g (0,48 mole) de disulfuro de carbono, 10,9 g (0,16 mole) de imidazol y 120 ml de acetonitrilo a un autoclave SUS que luego se cerró. Después se llevó a cabo una reacción a 100 °C durante 15 horas bajo agitación. Después de enfriarse, la presión se alivió y se recogió el exceso de disulfuro de carbono. Después se añadieron 50 ml de acetonitrilo, la mezcla resultante se filtró y el filtrado se lavó con 200 ml de acetonitrilo. Se obtuvo una tiourea (B1) de fórmula (B) en la que R es un átomo de hidrógeno (rendimiento antes de secar: 47,6 g/tasa de rendimiento: 101,8 %/pureza por CL: 97,6 %)

55

[etapa (2)]

60

Se alimentaron 9,0 g (contenido puro de 0,013 moles) de la tiourea sin secar obtenida (B1), 90 g de cloroformo, 3 g de metanol, 2,0 g (0,015 moles) de una disolución acuosa al 30 % de hidróxido sódico y 0,45 g de cloruro de benciltrietilamonio. Se añadieron gota a gota 25,1 g (0,047 moles) de una disolución acuosa al 13,9 % de hipoclorito de sodio al producto obtenido durante 25 minutos para garantizar que la temperatura interna del reactor no superara 40 °C. Después de 1 hora de agitación se inyectaron de nuevo 9,0 g de la tiourea obtenida (B1) antes de secar y 2,0 g de una disolución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Se añadieron gota a gota 25,1 g de una disolución acuosa

65

al 13,9 % de hipoclorito de sodio a una temperatura interna del reactor de 25 a 40 °C durante 15 minutos. Después de 4 horas de agitación a 30 a 40 °C, se separó cloroformo por destilación a presión reducida y se añadieron 45 g de tolueno. El contenido se filtró y el filtrado se lavó con 30 g de agua, 15 g de tolueno y 25 g de acetona secuencialmente. Después de secar se obtuvo una carbodiimida (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno (rendimiento: 11,8 g/tasa de rendimiento: 88,7 %/ pureza por CL: 98,8 %/contenido de azufre: 1018 ppm)

[etapa (3)]

Se alimentaron 5,00 g de la carbodiimida obtenida (C1) y 50 ml de tolueno y se sometieron a reflujo durante 3 horas. Después de enfriarse, el producto obtenido se filtró y el filtrado se lavó con 10 ml de acetona. Después de secar se obtuvo una carbodiimida purificada (C1) de fórmula (C) en la que R es un átomo de hidrógeno (rendimiento: 4,53 g/tasa de rendimiento: 90,6 %). En este momento, el contenido de azufre se redujo a 47 ppm y la pureza por CL fue del 99,4 %.

<producción de la amina representada por la fórmula (A)>

El proceso de producción de la amina representada por la fórmula (A) se describirá en el presente documento a continuación. Los valores se obtuvieron por los siguientes métodos.

(1) Identificación de compuesto:

La identificación de cada compuesto se llevó a cabo por medio del JNR-EX270 NMR de JEOL Ltd. y el analizador de masa GCMS-QP5000 de Shimadzu Corporation.

(2) Rendimiento, tasa de rendimiento:

El rendimiento y la tasa de rendimiento del nitro sintetizado se calcularon basándose en el compuesto (b).

(3) Pureza por CL:

La pureza por CL indica el porcentaje de área del compuesto (c) basado en el 100 % del valor del área total de picos que excluyen el disolvente y el compuesto de material de partida (a) confirmando con análisis usando cromatografía de líquidos de alta velocidad.

(4) Selectividad:

La selectividad se representa por el valor del área de tetranitro/(valor del área de tetranitro + valor del área de trinitromonohalógeno) x 100

Los valores del área de tetranitro y el trinitromonohalógeno se obtuvieron por análisis usando cromatografía de líquidos de alta velocidad.

Ejemplo de síntesis 1

[etapa (α)]

Se alimentaron 4,08 g de pentaeritritol, 23,63 g de o-cloronitrobenzono, 4 ml de tolueno y 6,83 g de cloruro de benciltrietilamonio a un reactor de vidrio, y se añadieron 31,56 g de una disolución acuosa al 48 % de hidróxido potásico al reactor a 70 a 85 °C durante 5 horas. Después se llevó a cabo una reacción a la misma temperatura durante 20 horas. Después de enfriarse, se añadieron 50 g de agua al producto de reacción, y el producto resultante se neutralizó con ácido clorhídrico. Después, el producto obtenido se filtró, y el filtrado se lavó con 60 g de agua y 90 ml de metanol secuencialmente y se secó obteniéndose un nitro (c) (rendimiento: 17,90 g/tasa de rendimiento: 96,2 %/pureza por CL: 96,7 %/selectividad: 97,7 %). El nitro obtenido (c) tuvo una alta tasa de rendimiento y alta pureza.

[etapa (β)]

Entonces se alimentaron el nitro (c) (0,1 moles), 5 % de paladio/carbón (Pd/C) (2 g) y 400 ml de etanol/diclorometano (70/30) a un reactor equipado con un agitador, el interior del reactor se sustituyó con hidrógeno 5 veces, y se llevó a cabo una reacción mientras que el hidrógeno se suministraba siempre a 25 °C y se terminó cuando la cantidad de hidrógeno no disminuyó más. Cuando se recogió el Pd/C y se eliminó el disolvente mixto, se obtuvo una amina (A).

Ejemplo de síntesis 2

[etapa (α)]

5 Se alimentaron 4,08 g de pentaeritritol, 23,63 g de o-cloronitrobenzoceno, 4 ml de tolueno, 4,5 g de agua y 6,96 g de bromuro de tetrabutilamonio a un reactor de vidrio, y se añadieron 22,5 g de una disolución acuosa al 48 % de hidróxido sódico al reactor a 80 a 84 °C durante 4 horas y 40 minutos. Después se llevó a cabo una reacción a la misma temperatura durante 22 horas. Después de enfriarse, se añadieron 40 g de agua y 4 ml de tolueno al producto de reacción, y el producto resultante se neutralizó con ácido clorhídrico. Después, el producto obtenido se filtró, y el filtrado se lavó con 40 g de agua y 60 ml de metanol secuencialmente y se secó para obtener un nitro (c) (rendimiento: 17,89 g/tasa de rendimiento: 96,1 %/pureza por CL: 95,9 %/selectividad: 96,4 %). El nitro obtenido (c) tuvo una alta tasa de rendimiento y alta pureza.

[etapa (β)]

15 Entonces, se alimentaron el nitro (c) (0,1 moles), 5 % de paladio/carbón (Pd/C) (2 g) y 400 ml de etanol/diclorometano (70/30) a un reactor equipado con un agitador, el interior del reactor se sustituyó con hidrógeno 5 veces, y se llevó a cabo una reacción mientras que el hidrógeno se suministró siempre a 25 °C y se terminó cuando la cantidad de hidrógeno no disminuyó más. Cuando se recogió el Pd/C y se eliminó el disolvente mixto, se obtuvo una amina (A).

Ejemplo de síntesis 3

[etapa (α)]

25 Se alimentaron 1,36 g de pentaeritritol, 6,77 g de o-fluoronitrobenzoceno, 2,5 ml de tolueno, 0,77 g de bromuro de tetrabutilamonio y 9,35 g de hidróxido potásico al 48 % a un reactor de vidrio para llevar a cabo una reacción a 70 °C durante 18 horas. Después de enfriarse, el producto de reacción se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado y a continuación se añadieron 7,5 ml de tolueno. Después, el producto obtenido se filtró, y el filtrado se lavó con 20 ml de agua y 60 ml de metanol y se secó para obtener un nitro (c) (rendimiento: 6,18 g/tasa de rendimiento: 99,6 %/pureza por CL: 99,9 %/selectividad: 100 %). El nitro obtenido (c) tuvo una alta tasa de rendimiento y alta pureza.

[etapa (β)]

35 Entonces, se alimentaron el nitro (c) (0,1 moles), 5 % de paladio/carbón (Pd/C) (2 g) y 400 ml de etanol/diclorometano (70/30) a un reactor equipado con un agitador, el interior del reactor se sustituyó con hidrógeno 5 veces, y se llevó a cabo una reacción mientras que el hidrógeno se suministró siempre a 25 °C y se terminó cuando la cantidad de hidrógeno no disminuyó más. Cuando se recogió Pd/C y el disolvente mixto se eliminó, se obtuvo una amina (A).

Ejemplo de síntesis 4

[etapa (α)]

45 Se alimentaron 0,68 g de pentaeritritol, 4,20 g de o-dinitrobenzoceno, 3 ml de tolueno, 0,38 g de bromuro de tetrabutilamonio y 3,33 g de hidróxido sódico a un reactor de vidrio para llevar a cabo una reacción a 55 °C durante 20 horas. Después de enfriarse, se añadieron 10 g de agua al producto de reacción, y el producto resultante se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado. Después, el producto obtenido se filtró, y el filtrado se lavó con 20 ml de agua y 30 ml de metanol y se secó para obtener un nitro (c) (rendimiento: 2,80 g/tasa de rendimiento: 90,2 %/pureza por CL: 99,8 %). El nitro obtenido (c) tuvo una alta tasa de rendimiento y alta pureza.

[etapa (β)]

55 Entonces, se alimentaron el nitro (c) (0,1 moles), 5 % de paladio/carbón (Pd/C) (2 g) y 400 ml de etanol/diclorometano (70/30) a un reactor equipado con un agitador, el interior del reactor se sustituyó con hidrógeno 5 veces y se llevó a cabo una reacción mientras que el hidrógeno se suministró siempre a 25 °C y se terminó cuando la cantidad de hidrógeno no disminuyó más. Cuando se recogió el Pd/C y se eliminó el disolvente mixto, se obtuvo una amina (A).

60 Ejemplo de referencia (sin adición de catalizador de transferencia de fase)

Se alimentaron 0,68 g de pentaeritritol, 3,94 g de o-cloronitrobenzoceno, 5 ml de tolueno y 4,0 g de hidróxido sódico al 30 % a un reactor de vidrio y se hicieron reaccionar a reflujo durante 24 horas. No se obtuvo en absoluto el compuesto (c) de interés.

65

Ejemplo de síntesis comparativo

5 Se alimentaron 1,36 g de pentaeritritol, 6,61 g de o-cloronitrobencono, 13 g de N,N-dimetilacetamida y 2,0 g de hidróxido sódico sólido a un reactor de vidrio para llevar a cabo una reacción a 60 °C durante 23 horas. Después de enfriarse, se añadieron 20 g de agua al producto de reacción, se desechó la disolución de sobrenadante y se añadieron 30 ml de metanol para dispersar los cristales. Después de la filtración, el filtrado se lavó con 30 ml de agua y 30 ml de metanol y se secó para obtener un nitro (c) (rendimiento: 4,51 g/tasa de rendimiento: 72,7 %/pureza por CL: 77,4 %/selectividad: 95,2 %). El nitro obtenido (c) tuvo una baja tasa de rendimiento y baja pureza.

10 Efecto de la invención

15 Según el proceso de producción de la presente invención, puede producirse eficazmente una carbodiimida de alta pureza que es útil como agente de sellado final para poliésteres. Según el proceso de producción de la presente invención, puede producirse un nitro específico que es útil como producto intermedio para un compuesto de carbodiimida cíclica con alto rendimiento.

20

25

30

35

40

45

50

55

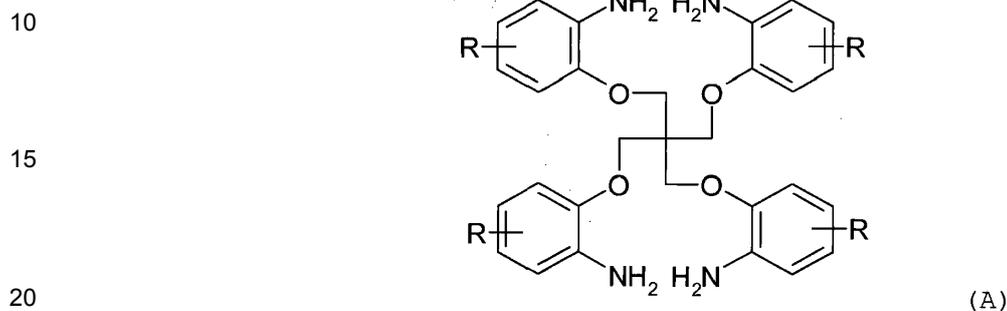
60

65

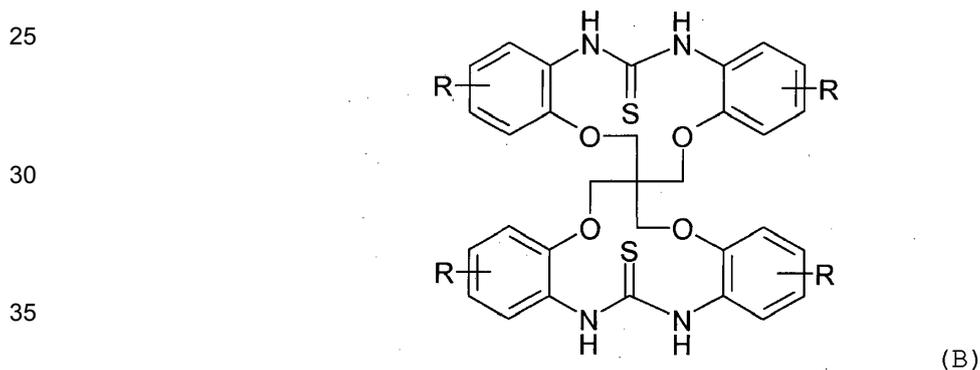
Reivindicaciones

1. Un proceso para una producción de una carbodiimida, que comprende las etapas de:

5 (1) hacer reaccionar una amina representada por la siguiente fórmula (A) con disulfuro de carbono en presencia de un catalizador a una temperatura de reacción de 50 a 150 °C para obtener una tiourea representada por la siguiente fórmula (B):

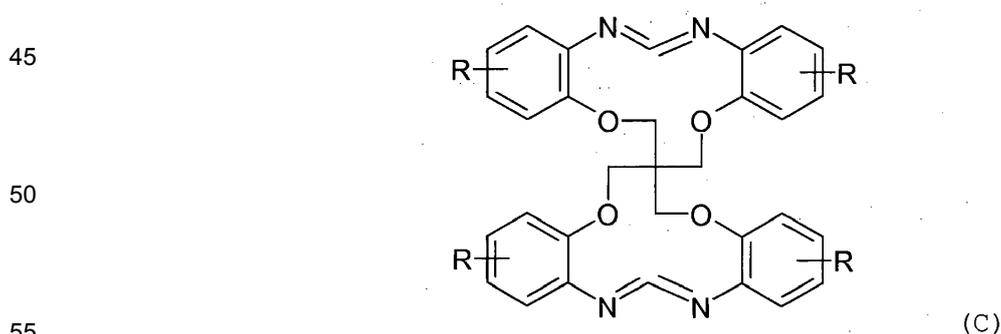


en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono;



en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono;

40 (2) desulfurizar la tiourea obtenida con un hipoclorito en presencia de un compuesto básico para obtener una carbodiimida representada por la siguiente fórmula (C):

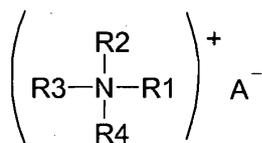


en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono; y

60 (3) purificar la carbodiimida obtenida, en el que un catalizador de transferencia de fase representado por la siguiente fórmula (i) se usa adicionalmente en la etapa (2):

65

5



(i)

10

en la que R1 a R4 son cada uno independientemente un grupo seleccionado de un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono y A⁻ es un anión halógeno.

15

2. El proceso de producción según la reivindicación 1, en el que la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de un agente de captura de sulfuro de hidrógeno.

20

3. El proceso de producción según la reivindicación 1, en el que la etapa (1) se lleva a cabo en una condición sellada.

4. El proceso de producción según la reivindicación 1, en el que el catalizador usado en la etapa (1) es un compuesto que tiene basicidad con un pKa de su ácido conjugado de 5 o más.

5. El proceso de producción según la reivindicación 4, en el que el compuesto que tiene basicidad con un pKa de su ácido conjugado de 5 o más es una amina terciaria sustituida, una imina sustituida, una amida sustituida o un anillo heterocíclico sustituido.

25

6. El proceso de producción según la reivindicación 1, en el que el hipoclorito usado en la etapa (2) es hipoclorito de sodio.

30

7. El proceso de producción según la reivindicación 1, en el que el compuesto básico en la etapa (2) es hidróxido sódico, hidróxido potásico o una mezcla de los mismos.

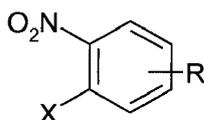
8. El proceso de producción según la reivindicación 1, en el que la purificación de la etapa (3) es recristalización o extracción.

35

9. El proceso de producción según la reivindicación 1 que comprende las siguientes etapas antes de la etapa (1):

(α) hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (a) con un compuesto representado por la siguiente fórmula (b) en presencia de un catalizador de transferencia de fase y una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino para obtener un nitrato representado por la siguiente fórmula (c):

40

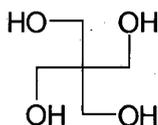


(a)

45

en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y X es un átomo de halógeno o un grupo nitro;

50

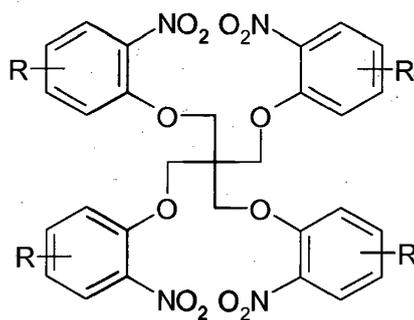


55

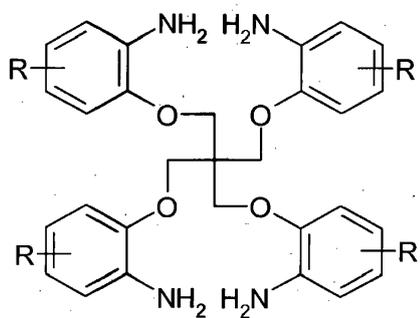
(b)

60

65

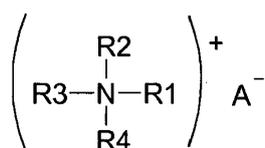


15 en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y
 (β) reducir el nitro obtenido representado por la fórmula (c) para obtener una amina representada por la
 siguiente fórmula (A)



en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono.

35 10. El proceso de producción según la reivindicación 9, en el que el catalizador de transferencia de fase es un
 compuesto representado por la siguiente fórmula (i):



(i)

45 (en la fórmula anterior (i), R1 a R4 son cada uno independientemente un grupo seleccionado de un grupo alquilo que
 tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene 7
 a 20 átomos de carbono. A⁻ es un anión halógeno.)

50 11. El proceso de producción según la reivindicación 9, en el que el catalizador de transferencia de fase es al menos
 un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de tetraetilamonio, sales de tetrabutilamonio, sales
 trioctilmetilamonio, sales de bencildimetiloctadecilamonio, sales de benciltrietilamonio, sales de benciltrimetilamonio
 y sales de benciltributilamonio.

55 12. El proceso de producción según la reivindicación 9, en el que la disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino
 es una disolución acuosa de hidróxido sódico o una disolución acuosa de hidróxido potásico.