

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

210 256 B

(21) A bejelentés száma: 114/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 01. 15.
(30) Elsőbbségi adatok:
094 065/901990. 04. 11. JP

(51) Int. Cl.⁶

C 08 G 12/08

(40) A közzététel napja: 1991. 12. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 03. 28. SZKV 95/03

(72) Feltalálók:

Itoh, Hiroyuki, Ohmuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Yano, Naoyuki, Ohmuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Nagayoshi, Tatsuya, Ohmuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Ishida, Noritoshi, Miike-gun, Fukuoka-ken (JP)
Nagamatsu, Katsuyuki, Ohmuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Nagou, Takashi, Ohmuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Tashima, Junji, Ohmuta-shi, Fukuoka-ken (JP)

(73) Szabadalmas:

Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Tokió (JP)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Eljárás metilénnel térhálósított poli(aril-amin) előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány legfeljebb 0,18 t% N-metil-metilén-dianilint tartalmazó, metilénnel térhálósított poli(aril-amin) előállítási eljárásra vonatkozik. Az eljárásban anilint és formaldehidet sósav jelenlétében az alábbi reakciókörülmények között reagáltatnak:

- a sósav anilinhez viszonyított mólaránya (0,1–0,5):1
- az anilin formaldehidhez viszonyított mólaránya (1,5–4,0):1
- a reagáltatást legalább 4 lépcsőben végzik úgy, hogy az első lépcsőben a reakcióhőmérséklet 20–

50 °C és a víz/anilin mólarány (1,3–2,5):1 a második lépcsőben a reakcióhőmérséklet 40–70 °C és a víz/anilin mólarány (1,9–5,0):1 a harmadik lépcsőben a reakcióhőmérséklet 50–90 °C és a víz/anilin mólarány (2,4–5,7):1 és az utolsó lépcsőben a reakcióhőmérséklet legalább 110 °C

- a formaldehidet az első reaktorba való betáplálás előtt összekeverik a sósavval, a második és az utána következő lépcsők mindegyikébe 10–25 t%-os formaldehid oldatot táplálnak be.

Találmányunk metilénrel térhálósított poli(aril-amin) folyamatos előállítási eljárására vonatkozik.

Részletesebben találmányunk metilénrel térhálósított poli(aril-amin) anilinnél és formaldehidből kiinduló, többlépcsős reaktorban megvalósított olyan előállítási eljárására vonatkozik, amelyben a formaldehid hozzáadást 3 vagy több lépcsőben elosztva végezzük; a sósav anilinhez viszonyított molaránya 0,1-0,5; az anilin összes formaldehidhez viszonyított molaránya 1,5-4,0; a reakcióhőmérséklet az első lépcsőben, a második lépcsőben, a harmadik és következő lépcsőkben és az utolsó lépcsőben rendre 20-50 °C, 40-70 °C, 50-90 °C és 110 °C vagy efeletti érték; és a víz anilinhez viszonyított molaránya az első lépcsőben 1,3-1,4, a második lépcsőben 1,9-5,0 és a harmadik, valamint az ezt követő lépcsőkben 2,4-5,7.

A találmányunk szerinti eljárással előállított, metilénrel térhálósított poli(aril-amin) [a továbbiakban „poli(MDA)”] foszgénnel reagáltatva poliizocianát képez, és az így kapott poliizocianátból poliizocianát gyantákat, mint például kemény, félkemény és elasztomer gyantákat állítanak elő.

A poli(MDA) fő tömegét olyan (I) általános képletű vegyületek alkotják, amelyeknél

n értéke 0-tól 20-ig terjedő egész szám, előnyösen 0 és 5 közötti egész szám.

Általában ismert, hogy a fenti alapanyagból előállított poliizocianát kevésbé reakcióképes, ha a hidrolizálható klórtartalom nagy.

Ha nagymennyiségű hidrolizálható klórvegyületet tartalmazó poliizocianátot poliaminnal vagy poliollal poliuretán gyantává polimerizálják, a reakciósebesség kicsi. A reakciósebességet a poliuretán termelékenység növelésére az alkalmazott katalizátor, például tercier amin vagy szerves fémvegyület mennyiségének növelésével gyorsítják. Ezzel az eljárással növelhető a térhálósítási sebesség, azonban a tömegsebesség is nő, ez pedig a termék élettartamát rövidíti, és a kiterjedési arányt csökkenti.

A fentiek figyelembevételével az uretán gyártás alapanyagaként kismennyiségű hidrolizálható klórvegyületet tartalmazó poliizocianát alkalmazása kívánatos. A hidrolizálható klórvegyület klórban számolt mennyisége előnyösen 0,18 tömeg% vagy ettől kevesebb (lásd később).

Az 50-38095. számú japán közzétételi iratban olyan eljárást ismertetnek, amelyben egy többlépcsős reaktorban nagymennyiségű aminocsoportot tartalmazó poliamint állítanak elő folyamatos eljárással, úgy, hogy a többlépcsős reaktor mindegyikét bizonyos hőmérséklettartományúra szabályozzák, és a formaldehid mennyiségét úgy osztják el és két vagy több lépcsőben úgy táplálják be, hogy az amin alapanyag formaldehidhez viszonyított molaránya megfelelően változzon, és ezáltal a poliamin mag eloszlás szabályozható legyen.

A fenti szabadalmi bejelentésben azonban nem ismertetik a hidrolizálható klórvegyület-tartalom csökkentését.

A probléma megoldására olyan folyamatos reakcióval végbemenő kísérletet végeztünk, amelyben a for-

maldehidet két részre osztottuk és két lépcsőben tápláltuk be; az anilin formaldehidhez viszonyított molaránya 1,8:1, a sósav anilinhez viszonyított molaránya 0,5:1 volt; az utolsó reakciólépcsőben a hőmérsékletet 100 °C-ra szabályoztuk; a kísérlet eredményeként az N-metil-metilén-dianilin-tartalom (a továbbiakban „N-metil-MDA”) 0,35 tömeg% volt. Ezt az N-metil-MDA-t foszgénnel reagáltatva poliizocianátot kaptunk. Az így kapott poliizocianát klórtartalma 0,42 tömeg% volt. A megoldandó feladat tehát a többlépcsős reakcióban előállított poli(MDA)-ban lévő hidrolizálható klórvegyületté átalakuló prekursor mennyiségének csökkentése.

Munkánk eredményeként azt tapasztaltuk, hogy a poliizocianátban lévő hidrolizálható klórvegyület legnagyobb része a poli(MDA), N-metil-polifenil-poli-amin, valamint a közbülső reakciótermékek szennyeződéseként jelenlévő N-metil-MDA-nak tulajdonítható. Ezen túlmenően feltételezzük, hogy a fentiekben említett N-metil-MDA a következőképpen képződik: az anilin és formaldehid mellékreakciójával N-metil-anilin képződik, amely melléktermék az anilinhez hasonlóan reagál formaldehiddel és így N-metil-MDA képződik. Ezzel kapcsolatban azt tapasztaltuk, hogy a fenti mellékreakció a sósav mennyiség és a formaldehid/anilin molarány csökkentésével gátolható. A fentiekben alapuló, további kutatásaink eredményeként olyan, folyamatos poli(MDA) előállítási eljárást dolgoztunk ki, amelyben kevesebb N-metil-MDA és intermediér reakciótermék képződik. Az eljárás kivitelezést úgy végezzük, hogy anilint sósav jelenlétében formaldehiddel reagáltatunk; a sósav anilinre számított molaránya (0,1-0,5:1) a formaldehidet két vagy több részletben és helyen vezetjük be a folyamatba; a víz anilinhez viszonyított molaránya az első lépcsőben (1,3-2,5:1), a másodikban 1,9-5,0:1 és a harmadik lépcsőben, valamint a következő lépcsőkben (2,4-5,7:1) a reakcióhőmérséklet az első lépcsőben 20-50 °C, a második lépcsőben 40-70 °C, a harmadik lépcsőben, valamint a következő lépcsőkben 50-90 °C és a legutolsó lépcsőben 110 °C vagy efeletti érték.

A fentieknek megfelelően találmányunk metilénrel térhálósított poli(aril-amin) olyan előállítási eljárására vonatkozik, amelyben anilint sósav jelenlétében formaldehiddel reagáltatunk a következő körülmények között: a

a) az alkalmazott sósav anilinre számított molarány (0,1-0,5):1

b) az anilin formaldehidre számított molaránya (0,1-4,0):1

c) a reakció lejárását legalább négy lépcsőben végezzük; az első lépcsőben a reakcióhőmérséklet 20-50 °C és a víz anilinhez viszonyított molaránya (1,3-2,5):1 a második lépcsőben a reakcióhőmérséklet 40-70 °C, és a víz anilinhez viszonyított molaránya (1,9-5,0):1 a harmadik lépcsőben a reakcióhőmérséklet 50-90 °C, és a víz anilinhez viszonyított molaránya (2,4-5,7):1 és az utolsó lépcsőben a reakcióhőmérséklet 110 °C vagy ettől magasabb;

d) a formaldehidet az első reaktorba való betáplálás

előtt összekeverjük a sósavval, a második és az utána következő lépcső mindegyikébe 10-25 tömeg%-os formaldehid oldatot táplálunk be.

A formaldehid betáplálást előnyösen a sósavval alkotott elegye formában végezzük, mert a formaldehid az anilinnel való kondenzációra hajlamos, és vizes anilin-sósav oldatban majdnem teljesen oldhatatlan csapadékot képez. Ha az első reaktorban kezelt vagy betáplált formaldehid nagyon tömény, a képződött szilárd anyag eltömheti a formaldehid tápvezetékét, a szilárd fázis növekedése pedig a második reaktorba vezető csővezetékét is eltömheti, és ezért a folyamatos reakciót akadályozhatja.

A formaldehidet vízzel hígítva is betáplálhatjuk az első reaktorba, de a túl sok víz a térfogati hatásfokot rontja. Emellett olajos és vizes réteg képződik, így a reakcióoldat nem egységes, ami a folyamatos működést gátolja. Emiatt a formaldehidet a lehető legnagyobb koncentrációban alkalmazzuk.

Az első reaktorban az anilin és sósav reakciójában semlegesítési hő, az anilin és formaldehid reakciójában kondenzációs hő képződik, emiatt valamilyen hűtő eszközt, például hűtőköpenyt vagy külső hűtőberendezést kell alkalmazni.

Ha reakcióhőmérséklet 20 °C vagy ettől kisebb, az anilin és formaldehid kondenzáció szuszpenziófázisban jön létre, ami a reakcióoldat diszpergálhatóságát csökkenti. Ennek eredményeként könnyen N-metil-MDA képződik, és a formaldehid-sósav elegy tápvezetéke könnyen eltömődik.

Ezen túlmenően a reakcióhőmérséklet növekedés nem kívánt mellékreakció, elsősorban N-metil-MDA képződést előidéző mellékreakció erősödéshez vezet.

Emiatt az első reaktor reakcióhőmérséklete 20-50 °C, előnyösen 20-40 °C. A formaldehid többi részét szétosztjuk, és legalább két, soronkövetkező reaktorba tápláljuk be.

A második reaktorba betáplált formaldehid koncentrációja legalább 10-25 tömeg%, mert ettől nagyobb koncentrációval alkalmazva eltömheti a tápvezetékét; alacsonyabb koncentrációban alkalmazva a reakcióoldat fázisa nem lehet egységes.

A reaktorokba betáplált formaldehid mindegyik reaktor esetén adott esetben változtatható, de előnyösen az összes formaldehid 20-60 tömeg%-át az első reaktorba, 20-50 tömeg%-át a második reaktorba és 10-40 tömeg%-át a harmadik és utána következő reaktor(ok)ba tápláljuk be. A reakció befejezése miatt azonban az utolsó reaktorba nem adunk formaldehidet.

A reaktorok hőmérsékletét úgy szabályozzuk, hogy a szilárd anyag képződést kézben tartjuk, és a mellékreakcióképződést megakadályozzuk. Emiatt az első reaktor hőmérsékletét 20-50 °C-on, a második reaktor hőmérsékletét 40-70 °C-on és a harmadik és utána következő reaktor(ok) hőmérsékletét 50-90 °C-on tartjuk. Az első reaktor hőmérséklete előnyösen 20-40 °C, a másodikiké 40-60 °C, a harmadik és utána következő reaktoroké 50-80 °C.

Ha a harmadik és utána következő reaktor(ok) hőmérséklete, az utolsó reaktor kivételével, kisebb, mint

a fent megadott alsó határ a reakcióoldat szuszpenziós fázissá válhat, ha pedig nagyobb, mint a fent megadott felső határ a nem kívánt N-metil-MDA képződés fokozódik.

5 A reakció befejezéséhez az utolsó reaktor hőmérsékletét 110 °C-ra vagy ettől nagyobbra állítjuk be.

Ha azonban ez a reakcióhőmérséklet túl nagy, fokozódnak a nem kívánt mellékreakciók, ezért a felső reakcióhőmérsékletet előnyösen 150 °C-ra állítjuk be.

10 Ha a reakcióoldat víztartalma kevés, szilárd anyag képződik, és így az oldat szuszpenzióvá alakul. Ha pedig a reakcióoldat víztartalma túl nagy, az olajos fázistól vizes fázis válik ki, és a reakcióoldat nem lesz egységes. A formaldehid koncentrációját ezért mindegyik lépcsőben úgy állítjuk be, hogy a víz amin alapanyaghoz viszonyított mólaránya az első reaktorban (1,3-2,5):1 a második reaktorban (1,9-5,0):1 és az utolsó reaktorban (2,4-5,7):1 legyen, ezzel megakadályozható a szilárd anyag kiválás, és a reakcióoldat diszperzió- és folyásképesége jó.

20 Az alkalmazott sósav oldat koncentrációja 35 tömeg/térfogat%, az első és a második és utána következő reaktorokba betáplált formaldehid koncentrációja rendre 30 tömeg/térfogat%, illetve 10-25 tömeg%.

25 Az anilin formaldehidhez viszonyított mólaránya (1,5-4,0):1 előnyösen (1,8-3,0):1 és a sósav anilinhez viszonyított mólaránya (0,1-0,5):1 előnyösen (0,2-0,4):1.

30 A többlépcsős reaktorrendszerben lévő lépcsők száma általában 4-10, a reakcióoldat tartózkodási ideje mindegyik lépcsőben 20-90 másodperc, a teljes tartózkodási idő pedig 1,5-8 óra.

35 A reakcióoldatot a reakció lejátszatására, mindegyik lépcsőben hagyjuk állni, majd egy bizonyos ideig keverjük, utána a következő lépcsőbe továbbítjuk. Ezt követően a reakcióoldatot az utolsó reaktor kimenetén keresztül lúgos semlegesítésre, vizes mosásra és dehidrálásra visszük, majd az anilin eltávolítására szolgáló kezelésnek vetjük alá.

40 Az így kapott metilénrel térhálósított poli(arilamin) kis mennyiségű, 0,18 tömeg% vagy ettől kevesebb N-metil-metilén-dianilint tartalmaz. Ez utóbbi komponens hozza létre a foszgénnel való reakcióval előállított poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalmát. A foszgénes reakcióval előállított poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma valóban 0,18 tömeg% vagy ettől kevesebb.

45 A találmányunk szerinti eljárással 0,18 tömeg% vagy ettől kevesebb N-metil-MDA-tartalmú metilénrel térhálósított poli(arilamin) állítható elő. Az ilyen metilénrel térhálósított poli(arilamin) olyan poliizocianát előállítására alkalmas, amelynek hidrolizálható klórvegyület-tartalma kicsi.

55 A találmányunk szerinti eljárás másik jellemző tulajdonsága, hogy a sósav amin nyersanyaghoz viszonyított mólarányát annyira lecsökkenthetjük, hogy nincs csapadékkiválás, jó a feldolgozhatóság, és a formaldehid betáplálás a második reaktorba és az azt követő reaktor(ok)ba viszonylag magas hőmérsékleten történhet, ezért a hűtési költség kicsi. A fenti jellemzők

miatt a találmányunk szerinti eljárás iparilag nagyon értékes.

A következő példákat találmányunk részletesebb bemutatására ismertetjük. A példákban szereplő %-értékek tömeg%-ban vannak megadva.

1. példa

A kísérletet egy olyan négylépcsős reaktorrendszerben végezzük, amelyben az első, második, harmadik és negyedik reaktorok térfogata rendre 300 ml, 300 ml, 500 ml és 550 ml, és a keverő fordulatszáma mindegyik reaktorban 700 fordulat/perc.

Az első reaktorba betáplálunk 327 g/ó sebességű anilint, 165 g/ó sebességű 35%-os sósavoldatot és 34 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 33%-át) úgy, hogy a sósav és a formaldehid oldatokat előzőleg összekeverjük. A második és harmadik reaktorba egyenként 67 g/ó sebességű 22% formaldehid oldatot (az összes formaldehid 33%-át) táplálunk be. A betáplálást adagoló szivattyúval végezzük.

Az első, második, harmadik és negyedik reaktor reakcióhőmérsékletét külső hűtéssel és melegítéssel rendre 30 °C, 50 °C, 65 °C és 120 °C értéken tartjuk.

Az alapanyagok betáplálásának kezdete után 8 órával a reakcióoldat összetétele állandósul. Ekkor a negyedik reaktorból mintát veszünk. A mintát 32%-os vizes nátrium-hidroxid oldattal semlegesítjük, 70-80 °C-on elválasztjuk az olajos réteget, majd ezt 1,5-szörös mennyiségű meleg vízzel mossuk. Ezután az anilint és vizet csökkentett nyomáson végzett desztillálással eltávolítjuk.

Az így kapott poli(MDA) N-metil-metilén-dianilintartalma 0,13 tömeg%.

A poliamint a szokásos kétlépcsős hideg-meleg eljárással foszgénnel reagáltatjuk, és így poliizocianátot kapunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,10%.

2. példa

A kísérletet az 1. példában ismertetett berendezésben és eljárással végezzük a különbséggel, hogy az első reaktorba 345 g/ó sebességű 95%-os anilint, 110 g/ó sebességű 35%-os sósav oldatot és 27 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot táplálunk be úgy, hogy a sósav és formaldehid oldatokat előzőleg összekeverjük. A második és harmadik reaktorba egyenként 52,8 g/ó sebességű 22%-os formaldehid oldatot (az összes mennyiség 33%-át) tápláljuk be. A betáplálást adagoló szivattyúval végezzük.

Az így kapott poli(MDA) N-metil-metilén-dianilintartalma 0,10%.

A poliamint a szokásos kétlépcsős hideg-meleg eljárással foszgénnel reagáltatjuk, és így poliizocianátot kapunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,09%.

3. példa

A kísérletet az 1. példában ismertetett berendezésben és eljárással folytatjuk le a különbséggel,

hogy az első reaktorba 345 g/ó sebességű 95%-os anilint, 110 g/ó sebességű 35%-os sósav oldatot és 41 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot (az összes mennyiség 50%-át) tápláljuk be úgy, hogy a sósav és formaldehid oldatokat előzőleg összekeverjük. A második reaktorba 48 g/ó sebességű 22%-át) és a harmadik reaktorba 32 g/ó sebességű 22%-os formaldehid oldatot (az összes mennyiség 20%-át) táplálunk be. A betáplálást adagoló szivattyúval végezzük.

5 Az így kapott poliamin N-metil-metilén-dianilintartalma 0,12%.

15 A poliamint a szokásos kétlépcsős hideg-meleg eljárással foszgénnel reagáltatjuk és így poliizocianátot kaptunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,09%.

4. példa

20 A kísérletet egy olyan ötlépcsős reaktorrendszerben végezzük, amelyben az első, második, harmadik, negyedik és ötödik reaktor térfogata rendre 300 ml, 300 ml, 300 ml, 500 ml és 550 ml, és a keverő fordulatszáma mindegyik reaktorban 700 fordulat/perc.

25 Az első reaktorba betápláltunk 345 g/ó sebességű 95%-os anilint, 110 g/ó sebességű 35%-os sósav-oldatot és 41 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 50%-át) úgy, hogy a sósav és formaldehid oldatokat előzőleg összekevertük. A második reaktorba betápláltunk 48 g/ó sebességű 22%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 30%-át, a harmadik és negyedik reaktorba pedig egyenként betápláltunk 35 g/ó sebességű formaldehid oldatot (az összes formaldehid 10%-át). A betáplálást adagoló szivattyúval végeztük.

30 Lefolytattuk az 1. példában ismertetett eljárást azzal a különbséggel, hogy az első, második, harmadik, negyedik reaktor hőmérsékletét külső hűtéssel és melegítéssel rendre 30 °C, 50 °C, 65 °C, 65 °C és 120 °C értékekre állítjuk be.

40 A kapott poliamin N-metil-metilén-dianilintartalma 0,08%.

A poliamint a szokásos kétlépcsős hideg-meleg eljárással foszgénnel reagáltatjuk, és így poliizocianátot kapunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,09%.

5. példa

A kísérletet a 4. példában ismertetett berendezésben folytatjuk le.

50 Az első reaktorba betápláljuk 345 g/ó sebességű 95%-os anilint, 110 g/ó sebességű 35%-os sósav oldatot és 41 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 50%-át) úgy, hogy a sósav és formaldehid oldatokat előzőleg összekeverjük. A második reaktorba betáplálunk 48 g/ó sebességű 22%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 30 g/ó sebességű 22%-át). A betáplálást adagolószivattyúval végezzük.

60 Az első, második, harmadik, negyedik és ötödik reaktorok hőmérsékletét külső hűtővel és melegítéssel rendre 30 °C, 50 °C, 90 °C és 120 °C értékekre állítjuk be.

Az így kapott poliamin N-metil-metilén-anilin-tartalma 0,13%.

A poliamint a szokásos kétlépcsős hideg-meleg eljárással foszgénnel reagáltatjuk, és így poliizocianátot kapunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,12%.

1. összehasonlító példa

A kísérletet az 1. példában ismertetett eljárással folytatjuk le.

Az első reaktorba betáplálunk 345 g/ó sebességű 95%-os anilint, 209 g/ó sebességű 35%-os sósav oldatot és 94 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 80%-át), és a második reaktorba betáplálunk 23 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot (az összes mennyiség 20%-át). A betáplálást adagolószivattyúval végezzük.

Lefolytatjuk az 1. példában ismertetett eljárást, azal a különbséggel, hogy az első, második, harmadik és negyedik reaktor hőmérsékletét külső hűtéssel és melegítéssel rendre 30 °C, 30 °C, 100 °C és 100 °C értékre állítottuk be.

Az így kapott poliamin N-metil-metilén-dianilintartalma 0,29%.

A poliamint a szokásos kétlépcsős, hideg-meleg eljárással foszgénezzük, és így poliizocianátot kapunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,25%.

2. összehasonlító példa

A kísérletet az 1. példában ismertetett berendezésben folytatjuk le.

Az első reaktorba betáplálunk 345 g/ó sebességű 95%-os anilint, 95 g/ó sebességű 35%-os sósav oldatot és 75 g/ó sebességű 43%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 70%-át). A betáplálást adagolószivattyúval végezzük.

Lefolytatjuk az 1. példában ismertetett eljárást, azal a különbséggel, hogy a reakció hőmérsékletet az első reaktorban 65 °C, 75 °C, 100 °C és 100 °C értékekre állítjuk be.

Az így kapott poliamin N-metil-metilén-dianilintartalma 0,44%.

A poliamint a szokásos kétlépcsős, hideg-meleg eljárással foszgénezzük, és így poliizocianátot kapunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,30%.

3. összehasonlító példa

A kísérletet egy ötlépcsős folyamatos reaktorrendszerben végezzük, a reaktorok mindegyikének hatásos térfogata 300 ml, és az alkalmazott fordulatszám mindegyik reaktorban 700 fordulat/perc volt.

Az első reaktorba betáplálunk 296,4 g/ó sebességű anilint, 71,4 g/ó sebességű 37,1%-os formaldehid oldatot és 160,8 g/ó sebességű, 36,1%-os sósav oldatot, és a

második reaktorba betáplálunk 71,4 g/ó sebességű 37,1% formaldehid oldatot. A betáplálást adagolószivattyúval végezzük.

5 Az első, második, harmadik, negyedik és ötödik reaktor hőmérsékletét külső hűtéssel és melegítéssel rendre 30 °C, 30 °C, 90 °C és 100 °C értékekre állítjuk be.

Az így kapott poliamin N-metil-metilén-diamin tartalma 0,35%.

10 A poliamint a szokásos kétlépcsős, hideg-meleg eljárással foszgénezzük, és így poliizocianátot kapunk. A poliizocianát hidrolizálható klórvegyület-tartalma 0,42%.

4. összehasonlító példa

A kísérletet az 1. példában ismertetett berendezésben folytatjuk le.

20 Az első reaktorba betáplálunk 345 g/ó sebességű 95%-os anilint, 165 g/ó sebességű 35%-os sósav oldatot, 111 g/ó 30% formaldehid oldatot (az összes formaldehid 70%-át). A második reaktorba betáplálunk 48 g/ó sebességű 30%-os formaldehid oldatot (az összes formaldehid 30%-át). A betáplálást adagolószivattyúval végezzük.

25 A reakcióhőmérsékletet az első, második, harmadik és negyedik reaktorban külső hűtéssel és melegítéssel rendre 30 °C, 30 °C, 100 °C és 100 °C értékekre állítjuk be.

30 Az alapanyagok betáplálásának megkezdése után három órával a második reaktorban szilárd anyag képződik, ezért a formaldehid oldat betáplálást leállítjuk.

SZABADALMI IGÉNYPONT

35 Eljárás legfeljebb 0,18 tömeg% N-metil-metilén-dianilint tartalmazó metilénnel térhálósított poli(arilamin) előállítására anilin és formaldehid sósav jelenlétében történő reagáltatása útján, *azzal jellemezve*, hogy

40 a) a sósav anilinhez viszonyított mólaránya (0,1-0,5):1;

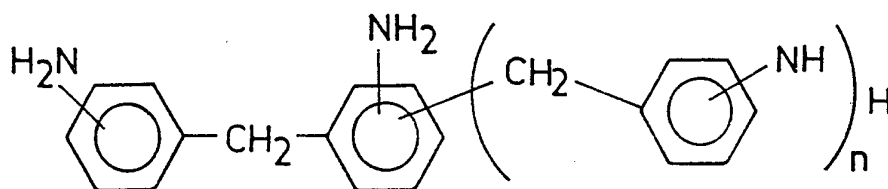
b) az anilin formaldehidhez viszonyított mólaránya (0,1-4,0):1;

45 c) a reagáltatást legalább négy lépcsőben végezzük, az első lépcsőben a reakcióhőmérséklet 20-50 °C és a víz/anilin mólaránya (1,3-2,5):1 a második lépcsőben a reakcióhőmérséklet 40-70 °C és a víz/anilin mólaránya (1,9-5,0):1 a harmadik lépcsőben a reakcióhőmérséklet 50-90 °C és a víz/anilin mólaránya (2,4-5,7):1 és az

50 utolsó lépcsőben a reakcióhőmérséklet 110 °C vagy ettől magasabb;

55 d) a formaldehidet az első reaktorba való betáplálás előtt összekeverjük a sósavval, a második és az utána következő lépcső mindegyikébe 10-25 tömeg%-os formaldehid oldatot táplálunk be.

HU 210 256 B
Int. Cl.⁶: C 08 G 12/08



(I)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Gyurcskéné Philipp Clarisse osztályvezető
ARCANUM Databases – BUDAPEST