

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 185870

A bejelentés napja: (22) 81. 06. 05.

(21) 1693/81

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
DE

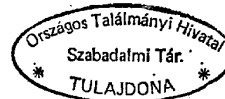
(32)
80. 06. 06

(31)
(P 30 21 299.8)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 02. 28.

Megjelent: (45) 87. 12. 10.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
C 07 C 118/04;
C 07 C 119/042



Feltaláló(k): (72)

dr. MERGER Franz, vegyész, Frankenthal,
dr. TOWAE Friedrich, vegyész, Ludwigshafen, DE

Szabadalmaz: (73)

BASF AG., Ludwigshafen am Rhein, DE

(54)

ELJÁRÁS IZOCIANÁTOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya új eljárás I általános képletű izocianátok előállítására. A képletben R^1 1—10 szénatomos alkilcsoport, adott esetben klóratommal és/vagy alkoxycsoporttal szubsztituált fenilcsoport.

Az izocianátok előállítására II általános képletű oxálsavészteramidot — ebben a képletben R^1 a fenti jelentésű és R^2 1—12 szénatomos alkilcsoport — leg-
alább 300 °C-on hőbontásnak vetnek alá.



A találmány tárgya eljárás izocianátok előállítására oxálsavészteramidok hőbontásával legalább 300 °C hőmérsékleten.

Az izocianátokat általában primér aminok foszgenezésével állítják elő (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, VIII. kötet, 119–121. oldal), ennek az eljárásnak azonban a foszgen mérgező volta és a hidrogénklorid korrozivitása és az ezzel járó nagy technológiai ráfordítás miatt jelentős hátrányai vannak. Így, főképp kismennyiségű izocianát előállításakor, a beruházási költség nagyon nagy.

Ismeretes, hogy izocianátok előállíthatók karbamidsavkloridokból szerves bázisok, mint tercier aminok vagy N,N-dialkylkarbonsavamidok jelenlétében (1593 554 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat), szerves oldószerekben. Szervetlen bázisok, mint alkálifém-hidroxidok, alkáliföldfém-hidroxidok, alkálifém-karbonátok, alkáliföldfém-karbonátok vagy alkálilhidrogén-karbonátok vizes oldataival vagy szuszpenzióival is állíthatók elő izocianátok (1 208 862 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás). A 3 465 023 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban nyomtatékosan rámutatnak, hogy a hidrogénklorid keletkezése az izocianátelőállítás folyamán csökkenti a végtermék reaktivitását, és ezért fontos a sav lekötése az eljárás során. Az izocianát desztillációja és a berendezések korrodálása is nehézségekkel jár. A felsorolt eljárások hátránya, hogy az izocianátok olyan közegben képződnek, amelyben érzékenyek bomlással szemben. Ismeretes, hogy az izocianátok tercier aminok jelenlétében dimerizálódnak (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, VIII. kötet, 136. oldal, 1952). Vizes alkálilúg-oldattal szemben nagyon instabilak, és nagyrészt még sztöchiometrikus mennyiségű vizes alkálilúg-oldat alkalmazása esetén is karbaminátokká, illetve karbamidsavakká alakul át.

Az 1 193 034 számú német szövetségi köztársasági szabadalmi leírásból ismert, hogy 1–3 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó N-alkylkarbamidsavkloridokat szerves oldószerben elbontanak, és a képződő hidrogénkloridot visszafolyató hűtőn, a képződött alkilizocianátot pedig egyidejűleg egy desztillációs oszlopon át eltávolítják a reakciótérből. Az oldószer forráspontjának legalább 10 °C-kal kell meghaladnia a képződött alkilizocianát forráspontját. Rámutatnak, hogy azok az izocianátok, amelyek forráspontja a megfelelő karbamidsavkloridok bomláspontja alatt van, nem állíthatók elő a karbamidsavkloridok visszafolytatás közbeni forralásával; ilyenek például az alkilizocianátok. A szabadalmi leírás kitanítása szerint ilyen esetekben a karbamidsavkloridok hő hatására bomlanak ugyan, azonban egyensúly áll be, és a hidrogénklorid nagy része a képződött izocianáttal ismét a kiindulási vegyületté reagál.

A közelmúltban megkísérelték olcsóbb és kevesebb nehézséggel járó izocianát-szintézisek kidolgozását. Így például javasolták aromás izocianátok közvetlen előállítását a megfelelő nitrovegyületekből és szénmonoxidból nemesfém katalizátorok jelenlétében (1 815 517; 1 909 190; 1 944 747 számú német szövetségi köztársasági szabadalmi leírások). Ez az eljárás azonban csak aromás izocianátok előállítására alkalmazható, és költségeit a nemesfém katalizátor alkalmazása jelentősen növeli.

Egy másik eljárás szerint izocianátok uretánok hőbontásával állíthatók elő (26 35 490; 24 10 505 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali iratok), ezeket nitrovegyületekből, szénmonoxidból és alkoholból készítik (26 23 694 és 26 14 101 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali iratok, 0000 563 számú európai szabadalmi bejelentés). Ezt az eljárást is csak aromás izocianátok előállítására használták eddig; ezenfelül az eljárás szintén költséges, mivel az uretán kiindulási vegyületeit nagy nyomáson és katalizátorok jelenlétében állítják elő, és ezek a katalizátorok vagy nagyon drágák, például nemesfémek, vagy mérgező melléktermékeket képezhetnek, mint például a szelénvegyületek. Ezért azt is javasolták, hogy az uretánokat diaril-, dialkylaril- vagy dialkylkarbonátok és aminok reakciójával állítsák elő (21 60 111 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat). Ezzel az eljárásváltozattal azonban az aromás uretánok csak mérsékelt tér-idő kitermeléssel keletkeznek, és a reakciót gondosan kell végrehajtani, hogy ne képződjék melléktermékként jelentős mennyiségű alkilezett amin.

A felsorolt eljárások tehát nem kielégítőek gazdaságosság, egyszerű üzemeltetés, csekély készülékfelhasználás és könnyen hozzáférhető kiindulási anyagok szempontjából.

Megállapítottuk, hogy az I általános képletű izocianátok — ebben a képletben R¹ 1–10 szénatomos alkilcsoportot, szubsztituálatlan vagy egy-két klóratommal és/vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal szubsztituált fenilcsoportot jelent, — előnyösen állíthatók elő karbamidovegyületek hőbontásával, ha egy II általános képletű oxálsavészteramidot — ebben a képletben R¹ a fenti jelentésű és R² 1–12 szénatomos alkilcsoport — legalább 300 °C-on hőbontásnak vetünk alá.

Oxálsavmetilészter-N-fenilamidból kiindulva a reakció az [A] reakcióvázzalattal szemléltethető.

Az ismert eljárásokhoz képest a találmány szerinti eljárással egyszerűbben és gazdaságosabban állíthatunk elő nagyon jó kitermeléssel nagyon tiszta izocianátokat. Az 1 193 034 számú német szövetségi köztársasági szabadalmi leírásban ismertetett eljáráshoz képest a találmány szerinti eljárás üzembiztosabb. Elmarad a mérgező hidrogénhalogenid lehasadása és eltávolítása, és ezzel lényegesen javul az üzembiztonság és az üzemi dolgozók védelme. A 3 465 023 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban említett desztillációs és korróziós nehézségek és a végtermékek reaktivitásának csökkenése nem észlelhetők jelentős mértékben. Nincs szükség drága oldószerekre és további bázisokra. Ez az előnyös eredmény meglepő, mivel a technika állása szerint elsősorban polimerek, illetve bomlástermékek keletkezése volt várható a találmány szerinti magas hőmérsékleten. A korábban említett, uretánokból, illetve nitrovegyületekből kiinduló eljárásokhoz viszonyítva a találmány szerinti kiindulási anyagok — aminok és oxálszterek — könnyebben hozzáférhetők. Az is előnyös, hogy elkerülhetők a mérgező és korrodáló klórszén-savészterek, a nitrovegyületek drága szelén- vagy nemesfémkatalizátort használó redukatív karbonilezése és az ehhez szükséges nagy nyomás és mérgező szénmonoxid, a mérgező vagy drága katalizátorok, és az aminok dimetilkar-

bonáttal való hosszadalmas, sok mellékterméket szolgáltató reakciója.

A II általános képletű kiindulási anyagok — oxálsavészteramidok — könnyen előállíthatók például aminosavak és oxálsav-dialkileszterek reakciójával.

Kiindulási vegyületeként például a következő II általános képletű vegyületeket használhatjuk: az oxálsavmonometilamid metil-, etil-, n-propil-, izo-propil-, n-butil-, szek-butil-, terc-butil-, 2-metilbutil-(1)-, 3-metilbutil-(1)-, 2-metilbutil-(2)-, 3-metilbutil-(2)-, pentil-(1), pentil-(2)-, pentil-(3)-, neo-pentil-, n-hexil-, n-oktil-, decil-észterét; a fenti oxálsavmonoészterek homológ, etil-, n-propil-, izo-propil-, n-butil-, izo-butil-, szek-butil-, 2-metilbutil-(1)-, 3-metilbutil-(1)-, 3-metilbutil-(2)-, pentil-(1)-, pentil-(2)-, pentil-(3)-, neo-pentil-, n-hexil-, n-oktil-, decil-, fenilcsoporttal vagy a 2-, 3- vagy 4-helyzetben egyszeresen vagy a 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-helyzetben kétszeresen, egymástól függetlenül klóratommal, metoxi- vagy etoxi-csoporttal szubsztituált fenilcsoporttal szubsztituált monoamidját.

A reakciót előnyösen 300—900 °C-on, elsősorban 400—700 °C-on, csökkentett nyomáson, légköri nyomáson vagy túlnyomáson, előnyösen 0,001—40, elsősorban 0,005—1 bar nyomáson, szakaszos vagy előnyösen folyamatos üzemből hajtjuk végre. Reaktorként célszerűen 20—1000 mm átmérőjű és 100—2000 mm hosszú csőreaktort használunk, 10—50 mm átmérőjű töltettel. Töltétként például Raschig-, Pall, üveg-, szitaszövet-gyűrűk, acélgyapot, vas- és rézforráscsalkalmazhatók.

Célszerűen a reakciókörülmények között közömbös oldószert használunk, például aromás szénhidrogéneket, mint a toluol, etilbenzol, m-, o- és p-xilol, izopropilbenzol, metilnaftalin és megfelelő elegyeik. Az oldószert célszerűen 400—10 000 súly%-ban alkalmazzuk a II általános képletű kiindulási anyagra vonatkoztatva.

A reakció a következőképpen hajtható végre: a kiindulási anyagot szilárd, cseppfolyós vagy gázalakban, adott esetben közömbös gázzal és/vagy oldószerezrel alkotott elegye alakjában vezetjük át a reaktoron a bontás hőmérsékletén. Kihajtó gáz vagy vákuum alkalmazása, illetve közömbös oldószert alkalmazása előnyös, hogy a bomlástermékek gyorsan kikerüljenek a reaktorból és adott esetben megkönnyítse a végtermék és a képződött alkohol hatásos szétválasztását. A reaktorban a nyomást célszerűen a képződő I általános képletű izocianát és az alkohol forráspontjainak megfelelően állítjuk be, előnyösen úgy, hogy a végtermék gyorsan kikerüljön a reaktorból, a frakcionált kondenzáció azonban még lehetséges legyen. A terhelés célszerűen 10—500, elsősorban 50—300 g II általános képletű vegyület 1 liter reakcióterre és egy órára vonatkoztatva. A végterméket adott esetben közvetlenül felhasználhatjuk, vagy szokásos módon, például frakcionált desztillálással vagy kristályosítással, tisztíthatjuk.

A találmány szerinti eljárással előállítható izocianátok növényvédőszer, kártevőirtószer, színezékek, műgyanták és műanyagok, textíliák víztaszítóvá tételére alkalmas szerek, mosószerek és ragasztók értékes kiindulási anyagai. A felhasználást illetően hivatkozunk a már említett irodákra és az Ullmanns Encyklo-

pädie der technischen Chemie, 9. kötet, 11., 12., 404., és 17. kötet 204. oldalára.

A következő példákban a részek súlyrészeket jelen-
5 tenek, és úgy aránylanak a térfogatrészekhez, mint a 5 kilogramm a literhez.

1. példa

20 rész oxálsavmetilészter-N-fenilamidot 45 perc alatt adagoló csigán át felülről egy szitaszövet-gyűrűvel töltött, 160 térfogatrész ürtartalmú csőreaktorba töltünk, amelynek belsejében 600 °C és 19 mbar nyomás uralkodik. A reaktor alsó vége vízzel hűtött előtétbe torkollik, ebben kondenzálódik a képződő fenilizocianát. Ehhez csatlakozik egy második, szá-
15 zárjéggel töltött előtét a metanol kondenzálására.

20 78%-os átalakulással (gázkromatográfiásan meghatározva) 9,5 rész fenilizocianátot kapunk (91,6%). Forráspontja 164—167 °C.

2—8. példa

30 Az 1. példával analóg módon járunk el, de a kiindulási anyagot, a hőmérsékletet, az időt, nyomást és reaktortöltetet változtatjuk. Az eredményeket a táblázatban tüntetjük fel.

9. példa

200 rész oxálsavmetilészter-N-fenilamid 400 rész oxilolos oldatát 190 perc alatt egy 280 °C-ra fűtött bepárlóba töltjük. A keletkező gőzöket egy térfogat-
40 rész reakcióelegyre és 1 órára vonatkoztatva 3 térfogatrész nitrogéngázzal egy 160 térfogatrész ürtartalmú reaktorba vezetjük, amelyet acélgyapattal töltöt-
45 tünk meg, és amelynek belső hőmérséklete 590 °C. A gázalakú reakcióelegyet frakcionáltan desztilláljuk. 86%-os átalakulással (gázkromatográfiásan meghatározva) 93,8 rész fenilizocianátot kapunk (82%); forráspontja 54—55 °C/17 mbar.

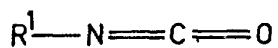
Szabadalmi igénypont

Eljárás I általános képletű izocianátok előállítására
55 — ebben a képletben R¹ 1—10 szénatomos alkilcsoportot, szubsztituálatlan vagy egy-két klóratommal és/vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoporttal szubsztituált fenilcsoportot jelent, — karbonamidovegyületek hőbontásával azzal jellemezve, hogy II általános képletű oxálsavészteramidot — ebben a képletben R¹ a fenti jelentésű és R² 1—12 szénatomos alkilcsoportot jelent — legalább 300 °C hőmérsékleten, adott esetben közömbös gáz és/vagy közömbös oldószert jelenlétében hőbontásnak vetünk alá.

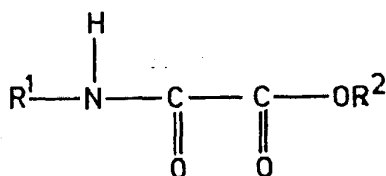
Táblázat

Példa száma	Kiindulási vegyület	Izocianát	Hőmérséklet, °C	Nyomás, mbar	Oszloptöltet	Átalakulás mértéke, %	Kitermelés, %	Téridő-kitermelés, térfogat/1 liter reakcióidő x óra
2.			600	19	acélgyapot	71	84	97
3.			575	27	szítaszövet-gyűrűk	100	98	186
4.			580	24	szítaszövet-gyűrűk	93	87	146
5.			610	14	acélgyapot	64	82	93
6.			590	15	acélgyapot	88	72	85
7.			575	29	szítaszövet-gyűrűk	64	44	51
8.			600	40	szítaszövet-gyűrűk	57	88	29

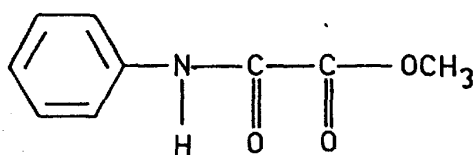
1 db ábra



I



II



[A]

