



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

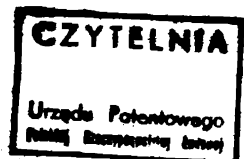
Zgłoszono: 12.04.77 (P. 197383)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1980

Int. Cl.^{*}
C07C 119/042



Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Władysław Foryś

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania izocyjanianów 1-alkiloksyetylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania izocyjanianów 1-alkiloksyetylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik n-alkilowy lub izoalkilowy o 2—14 atomach węgla na drodze addycji HNCO do eterów alkilowowinylo-
wych o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada
wyżej podane znaczenie. Związki te, o ogólnym
wzorze 1, stanowią nową grupę wysoce reaktyw-
nych estrów kwasu izocyjanowego, znajdujących
zastosowanie w produkcji nowoczesnych mate-
riałów hydrofobizacyjnych, emulgatorów, zwilża-
czy, zmiękczaczy i środków piorących.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczo-
nych nr 3168545 połączenia tego typu otrzymuje
się na drodze konwencjonalnej addycji HNCO do
eterów alkilowowinylo-
wych, zaś według opisu pa-
tentowego Stanów Zjednoczonych nr 3076788 na
drodze addycji HNCO do estrów alkilowowiny-
lowych w obecności katalizatorów kwasowych. W
pierwszym przypadku proces ten biegnie jednak
bardzo powoli i daje tylko niewielkie wydajności
produktów, natomiast w drugim użyte kataliza-
tory powodują znaczną ich polimeryzację. Ostatnie
zjawisko ma miejsce przede wszystkim podczas
wyodrębniania powstałych izocyjanianów na dro-
dze destylacji i spowodowane jest brakiem możli-
wości mechanicznego oddzielenia od nich użytych
wcześniej katalizatorów kwasowych.

Celem wynalazku jest usunięcie tych niedogod-
ności, a zagadnieniem technicznym wymagają-

2

cym rozwiązania dla osiągnięcia tego celu, jest
opracowanie prostego i wydajnego sposobu otrzy-
mywania izocyjanianów 1-alkiloksyetylowych po-
przez zastosowanie nowego typu katalizatorów.
Przypadkowo stwierdzono, że rolę tych kataliza-
torów mogą pełnić skutecznie halogenki, korzyst-
nie chlorki metali drugiej grupy układu okre-
sowego pierwiastków. Halogenki te są nierozpu-
szczalne w mieszaninie reakcyjnej i dają się łatwo
oddzielić od powstałego produktu przez odsączenie
lub odwirowanie. Otrzymany sposobem według
wynalazku surowy izocyjanian, pozbawiony ka-
talizatora, nie ulega podczas destylacji żywicz-
ni i polimeryzacji dzięki czemu jego wydajność
w poszczególnych przypadkach przekracza 90%
wydajności teoretycznej.

Sposobem według wynalazku, szczególnie do-
godnie otrzymuje się wyższe człony szeregu homo-
logicznego wymienionych izocyjanianów 1-alkilo-
ksyetylowych, do syntezy których najbardziej kor-
zystnym katalizatorem okazał się bezwodny chlo-
rek cynku. Otrzymane sposobem według wynalaz-
ku związki takie mają szerokie zastosowanie w
produkcji podatnych na biodegradację nowoczes-
nych detergentów, wykazujących dużą aktywność
powierzchniową już przy bardzo małych stęże-
niach. Z tego powodu sposób według wynalazku
posiada istotne znaczenie gospodarcze i realne per-
spektywy praktycznego wykorzystania. Niezbędne
do opracowanej syntezy surowce są tanie i łatwo

dostępne, w związku z czym sposób ten posiada także istotne zalety natury ekonomicznej.

Wszystkie operacje preparatywne prowadzone sposobem według wynalazku charakteryzują się pełną reprodukowalnością, dużą prostotą wykonania oraz dobrą wydajnością. Nie wymagają one przy tym stosowania kosztownej aparatury oraz trudnych do uzyskania parametrów syntezy.

Sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu objaśniają bliżej następujące przykłady.

Przykład I. W niewielkiej kolbie zaopatrzonej w termometr i mieszałko umieszcza się 3,2 g (0,075 mola) HNCO, 15 cm³ suchego toluenu i 0,1 g bezwodnego chłorku cynku jako katalizatora, po czym obniża się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 0°C i intensywnie mieszając dodaje się w ciągu 20 minut 6,4 g (0,5 mola) świeżo przedestylowanego eteru n-heksylowowinyloвого. Mieszanie zawartości kontynuuje się jeszcze przez 20 minut, podnosząc stopniowo temperaturę układu do +20°C. Następnie odsąca się katalizator i poddaje przesącz destylacji próżniowej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 64—65°C pod ciśnieniem 6,5 mm Hg, o $n_D^{20} = 1,4190$. Uzyskuje się 7,8 g czystego izocyjanianu 1-/n-heksyloksy/etylu co stanowi 91% wydajności teoretycznej.

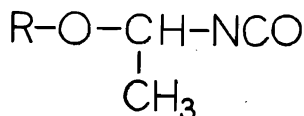
Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, stosując zamiast eteru n-heksylowowinyloвого taką samą ilość moli świeżo przedestylowanego eteru n-oktylowowinyloвого. Po odsącze-

niu katalizatora, surowy preparat poddaje się destylacji próżniowej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 76—77°C pod ciśnieniem 2 mm Hg, o $n_D^{20} = 1,4283$. Uzyskuje się 8,9 g czystego izocyjanianu 1-/n-oktyloksy/etylu co stanowi 89% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I i II, stosując zamiast wymienionych tam eterów 9,2 g (0,05 mola) świeżo przedestylowanego eteru n-decylowowinyloвого. Po odsączeniu katalizatora surowy produkt poddaje się destylacji próżniowej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 85—86°C pod ciśnieniem 1,5 mm Hg, o $n_D^{20} = 1,4352$. Uzyskuje się 9,2 czystego izocyjanianu 1-/n-decyloksy/etylu co stanowi 81% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania izocyjanianów 1-alkyloksyetylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik n-alkilowy lub izoalkilowy o 2—14 atomach węgla na drodze addycji HNCO do eterów alkilowowinyloowych o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności halogenków metali drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, korzystnie w obecności bezwodnego chłorku cynku.



WZÓR 1



WZÓR 2