

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67754

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.IX.1968 (P 128 873)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 16.VII.1973

Kl. 12o,22

MKP C07c 119/04



Twórca wynalazku: Zygmunt Wirpsza

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych izocyjanianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania alifatycznych lub alifatyczno-aromatycznych izocyjanianów z węglowodorów nienasyconych i kwasu izocyjanowego. Stosowany dotychczas przemysłowy sposób wytwarzania izocyjanianów polega na fosgenowaniu amin. Proces taki jest pracochłonny, długotrwały (konieczna uprzednia synteza amin) i wymaga użycia wysoce toksycznych substancji (aminy, fosgen).

Znany jest również sposób otrzymywania monomerycznych izocyjanianów przez przyłączenie kwasu izocyjanowego do wiązań winylidenowych w obecności kwasów protonowych (opis patentowy francuski 1299557).

Syntezę izocyjanianów tym sposobem prowadzi się w zakresie temperatur 25—200°C to znaczy przy użyciu gazowego kwasu izocyjanowego, gdyż jego temperatura wrzenia wynosi 23°C. Wiadomo, że kwas izocyjanowy powyżej temperatury 0°C jest nietrwały i łatwo polimeryzuje.

Z innych węglowodorów zawierających wiązania nienasycone i kwasu izocyjanowego otrzymuje się izocyjaniany ze stosunkowo małą wydajnością na przykład ze styrenu — z wydajnością 5%.

Znane są również metody otrzymywania monomerycznych mono- i dwuizocyjanianów przez przyłączenie kwasu izocyjanowego do eterów winylowych. Etery winylowe są jednak trudno dostępne, a otrzymane z nich izocyjaniany nietrwałe i trudne do wyizolowania.

Wszystkie te metody prowadzą do otrzymywania izocyjanianów w których wielkość cząsteczki jest ograni-

2

czona wielkością wyjściowej cząsteczki monomeru tj. węglowodoru.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie izocyjanianów o niemal dowolnej wielkości cząsteczek w reakcji kationowej telomeryzacji, wobec bezprotonowych kwasów Lewisa, węglowodorów nienasyconych z kwasem izocyjanowym w temperaturze nie przekraczającej 20°C pod normalnym ciśnieniem w fazie ciekłej lub w układzie dwufazowym fazy ciekłej i stałej. Układ dwufazowy występuje wówczas gdy katalizator — kwas Lewisa, jego addukt z kwasem izocyjanowym lub utworzony telomer są nierozpuszczalne w fazie ciekłej mieszaniny reakcyjnej.

Przebieg reakcji przedstawiono schematycznie na rysunkach których MX_r oznacza bezprotonowy kwas Lewisa a B oznacza bezprotonową zasadę Lewisa, przy czym schemat 1 przedstawia przebieg reakcji w przypadku zastosowania jako substratu węglowodoru zawierającego jedno podwójne wiązanie w cząsteczce, zaś schemat 2 przedstawia uproszczony przebieg reakcji w przypadku zastosowania jako substratu węglowodoru zawierającego więcej niż jedno wiązanie podwójne w cząsteczce.

Litery m, n, i p oznaczają dodatnie, niekoniecznie różne, liczby całkowite, przy czym $n \geq m$. Wiązania nienasycone telomeru na schemacie 2 mogą oczywiście dalej reagować z parami jonowymi według mechanizmu kationowego, tworząc w efekcie dalsze grupy izocyjanianowe.

Reakcja może być prowadzona zarówno bez rozpu-

szczalnika jak i w środowisku dowolnego rozpuszczalnika organicznego, nieorganicznego, lub takiego jak np. sulfotlenek dwumetylowy lub ich mieszaniny. Rozpuszczalniki te nie powinny zawierać aktywnych atomów wodoru (tzn. grup OH, NH, SH). Rozpuszczalnikiem może też być nadmiar węglowodoru nienasyconego użytego do reakcji. Obecność rozpuszczalnika ułatwia wymianę ciepła mieszaniny reakcyjnej z otoczeniem (ogrzewanie lub chłodzenie). Przy stosowaniu obojętnych niskowrzących rozpuszczalników ustala się temperaturę reakcji na poziomie temperatury ich wrzenia. Niezbędne jest wówczas jedynie odpowiednie chłodzenie chłodnicy w celu skraplania oparów wrzącego rozpuszczalnika np. butanu.

W warunkach reakcji następuje oligomeryzacja węglowodoru nienasyconego. W toku procesu otrzymuje się oligomeryczne łańcuchy węglowodoru zakończone grupą (lub grupami) izocyjanianową. W jednej łańcuchowej reakcji telomeryzacji kationowej otrzymuje się oligomeryczne jedno izocyjaniany lub wieloizocyjaniany, zależnie od składu mieszaniny reakcyjnej.

Jako telomeryzujące węglowodory nienasycone mogą być używane dowolne węglowodory z jednym, dwoma lub więcej wiązaniami podwójnymi a w szczególności izobutylen, styren, butadien, izopren, dwuwinylobenzen, butadien, cyklopentadien itp. Związki te nie reagują jednak same ze słabym kwasem izocyjanowym w pokojowej temperaturze. Dopiero wprowadzenie bezprotonowych kwasów Lewisa, które tworzą z kwasem izocyjanowym kompleksy o znacznie większej sile kwasowej umożliwia przyłączanie się kwasu izocyjanowego w postaci kompleksu do wiązania podwójnego węglowodoru z utworzeniem pary jonowej. W tej parze kationem jest rodnik węglowodorowy, który inicjuje polimeryzację w wyniku której powstaje oligomer zakończony parą jonową. Kompleksy kwasu izocyjanowego z bezprotonowymi kwasami Lewisa mogą być substancjami stałymi. Jako działające katalitycznie bezprotonowe kwasy Lewisa można stosować związki takie jak np. $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SiCl_4$, BF_3 itp.

Reakcję telomeryzacji prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej $+20^\circ C$ najlepiej w zakresie temperatur -30 — $0^\circ C$, w których reakcja przebiega dostatecznie szybko a kwas izocyjanowy jest jeszcze dostatecznie stabilny. Stosunek molowy węglowodoru do kwasu izocyjanowego może się wahać w granicach od 0,5 do 20 zależnie od wymaganej wielkości i składu cząsteczki izocyjanianu.

Ilość katalizatora (kwasu Lewisa) może wynosić 0,01 do 1,0 moli na mol kwasu izocyjanowego. Od ilości użytego w reakcji katalizatora zależy skład i wydajność izocyjanianu. Oczywiście, jak zawsze w wypadku telomeryzacji, produkt nie jest jednorodnym indywiduum chemicznym i składa się z mieszaniny oligomerów o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym.

Ze zwiększeniem ilości katalizatora średni ciężar cząsteczkowy izocyjanianu oligomeru maleje. Przy użyciu równocząsteczkowej ilości katalizatora w stosunku do kwasu izocyjanowego (1 mol/mol) można uzyskać izocyjanian monomeryczny lub mieszaninę najniższych oligomerów. Przy użyciu katalizatora w ilości poniżej 0,01 mola na mol kwasu izocyjanowego wydajność izocyjanianu staje się znikoma mała.

Jak przedstawiono na rysunku, po zakończeniu reakcji telomeryzacji oligomer zakończony jest komplek-

sową parą jonową $R^+MeX_nNCO^-$, z której izocyjanian można wydzielić działaniem słabej bezprotonowej zasady Lewisa np. pirydyny lub eteru etylowego. Zasady takie: należy użyć co najmniej w ilości wystarczającej na zobojętnienie katalizatora i ewentualnie nieprzereagowanego kwasu izocyjanowego lub jego pochodnych. Izocyjaniany zależnie od ich ciężaru cząsteczkowego można oddestylować lub wyekstrahować rozpuszczalnikiem z mieszaniny reakcyjnej.

Przy użyciu związków o jednym wiązaniu podwójnym $C=C$ otrzymuje się oligomeryczne jednoizocyjaniany o liniowym łańcuchu zakończonym grupą izocyjanianową. Przy użyciu mieszaniny węglowodorów o jednym i dwu- lub więcej wiązaniach nienasyconych otrzymuje się oligomeryczne liniowe lub rozgałęzione izocyjaniany zawierające przeciętnie więcej niż jedną grupę izocyjanianową, w cząsteczce.

W ten sposób można otrzymywać izocyjaniany zawierające dwie lub więcej grup izocyjanianowych w cząsteczce (zależnie od składu substratów wyjściowych). Produkty te są mieszaniną telomerów o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym i podobnej) choć nie koniecznie identycznej) zawartości grupy izocyjanianowych. Ilość grup izocyjanianowych i ciężar cząsteczkowy produkty zależy od składu monomerów, ich reaktywności, wzajemnych stosunków ilościowych, ilości katalizatora i warunków reakcji. Przy użyciu do telomeryzacji wyłącznie węglowodorów zawierających więcej niż jedno wiązanie nienasycone, zależnie od warunków reakcji, otrzymuje się rozgałęzione, telomeryczne wieloizocyjaniany lub nierozpuszczalne, mało przydatne, produkty usieciowane. W przypadku prowadzenia reakcji w innych warunkach niż warunki w sposobie wg wynalazku obok żądanych izocyjanianów, można otrzymywać również telomery nie zawierające grup izocyjanianowych.

Zaletami sposobu według wynalazku są: możliwość otrzymywania izocyjanianów o regulowanej wielkości cząsteczki, reakcja z kwasem izocyjanowym w fazie ciekłej, możliwość otrzymywania w jednej operacji izocyjanianów zawierających jedną, dwie lub więcej grup izocyjanianowych w cząsteczce.

Przykład I. Do mieszaniny 1 mola (43 g) kwasu izocyjanowego i 20 moli (112 g) izobutyleny, oziębionej do $-30^\circ C$, w środowisku bezwodnym, wprowadza się 0,2 mola (26,7 g) chlorku glinowego intensywnie mieszając. Po upływie 12 godzin w temp. $-30^\circ C$ mieszaninę, zadaje się roztworem 1,6 mola pirydyny w 200 g toluenu chłodząc równocześnie, a następnie po wymieszaniu odsąca toluen i pozostały osad ekstrahuje toluenem w aparacie Soxhleta. Obie porcje toluenu łączy się i odparowuje pod próżnią w $100^\circ C$ w suchej atmosferze otrzymując 31 g oligomerycznego monoizocyjanianu poliizobutyleny (wydajność 20%) o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym 500. Produkt jest ciemno-żółtą hydrofobową substancją o konsystencji mazistej. W podczerwieni wykazuje silną absorpcję grupy NCO przy liczbie falowej 2260 cm^{-1} .

Przykład II. Do roztworu 1 mola (43 g) kwasu izocyjanowego i 30 moli (168 g) izobutyleny w 1000 g toluenu, w temperaturze $-70^\circ C$, w atmosferze suchego azotu, intensywnie mieszając, wprowadza się 0,33 mola (62,6 g) czterochlorku tytanowego. Następnie mieszaninę ogrzewa się do $+6^\circ C$. Po upływie pół godziny w temperaturze $+6^\circ C$ do chłodzonej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 2 mole (158 g) pirydyny i

dokładnie miesza. Wytrącony osad odfiltrowuje się, a z pozostałości oddestylowuje w warunkach bezwodnych toluen i ewentualny nadmiar pirydyny. Otrzymuje się 53 g oleistego hydrofobowego oligomerycznego monoizocyjanianu poliizobutyleny o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym 400 zawierającego 79,4% C i 11,2% H oraz wykazującego silną absorpcję w podczerwieni grupy izocyjanianowej przy liczbie falowej 2250 cm^{-1} oraz szkieletu izobutylenowego w pasmach 1235, 1365 i 1385 cm^{-1} .

Przykład III. Do roztworu 1 mola (43 g) kwasu izocyjanowego i 2 moli (168 g) izobutyleny w 200 ml butanu ochłodzonego do -76°C w środowisku bezwodnym wkrapla się w ciągu 15 minut roztwór 0,33 mola (62,6 g) czterochloru tytanowego w 212 ml chlorku metylenu. Mieszanina ogrzewa się stopniowo do 12°C a wrzący w tej temperaturze n-butan skraplały w chłodnicy zwrotnej zapobiega dalszemu wzrostowi temperatury. Po upływie 2 godzin mieszaninę reakcyjną zobojętnia się zasadami pirydynowymi i odsącza osad. Po odparowaniu rozpuszczalnika z przesączu otrzymuje się 16,5 g hydrofobowego izocyjanianu oligoizobutyleny o konsystencji woskowej, ciężarze cząsteczkowym 2100, zawierającego 83,7% C, 13,9% H i wykazujące intensywne pasmo absorbcyjne w podczerwieni przy liczbie falowej 2270 cm^{-1} .

Przykład IV. Do roztworu 0,23 mola (9,1 ml) kwasu izocyjanowego, 0,41 mola (37,8 ml) izobutyleny i 0,023 mola (1,85 ml), cyklopentadienu w 40 ml toluenu, w temperaturze -10°C wkroplono roztwór 0,09 mola (12,0 g) AlCl_3 w nitrometanie i utrzymywano całość w temperaturze -10 -0°C przez 3 godziny. Po upływie 3 godzin do mieszaniny reakcyjnej mieszając wkroplono 0,5 mola (40,2 ml) suchej pirydyny. Następnie oddestylowano pod próżnią rozpuszczalniki, w temperaturze nie przekraczającej 50°C . Z pozostałości wyekstrahowano eterem produkt reakcji. Po odparowaniu eteru otrzymano 28,8 g (wydajność 82% na sumę monomerów) ciemnej, stałej, polimerycznej substancji o średnim ciężarze cząsteczkowym 580 zawierającej 4,87% azotu i wykazującej w podczerwieni pasmo absorpcyjne grupy izocyjanianowej przy 2270 cm^{-1} . Odpowiada to składowi telometrycznego dwuizocyjanianu.

Przykład V. Do roztworu 0,20 mola (7,2 ml) kwasu izocyjanowego, 0,25 mola (27,7 ml) styrenu i 0,25 mola (20,5 ml) cyklopentadienu w 100 ml toluenu, w temperaturze -70°C mieszając wkroplono

powoli 80 ml 0,5 molowego roztworu TiCl_4 w toluenie. Mieszaninę odstawiono na 24 godz. w temperaturze -70°C . Następnie całość zobojętniono nadmiarem eteru etylowego i odsączono osad. Z przesączu po odparowaniu otrzymano 17,0 g (wydajność 34% na sumę monomerów) substancji o ciemnej barwie, ciężarze cząsteczkowym 700, zawierającej 1,03% azotu i wykazującej w podczerwieni pasmo absorbcyjne grupy izocyjanianowej przy 2270 cm^{-1} .

Przykład VI. Do 20 ml cyklopentadienu w -80° wkroplono kolejno 10,5 ml 50% roztworu kwasu izocyjanowego i 24, ml 10% roztworu toluenowego TiCl_4 . Zaszła egzotermiczna reakcja. Mieszaninę zobojętniono pirydyną, a następnie oddestylowano pod próżnią rozpuszczalniki. Otrzymano stałą, polimeryczną, brązową masę, nierozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych, a jedynie częściowo rozpuszczalną we wrzącym dwumetyloformamidzie. W podczerwieni usieciany polimer wykazuje widmo absorbcyjne grupy izocyjanianowej.

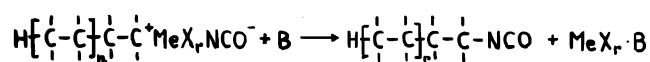
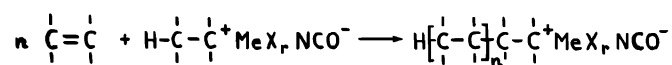
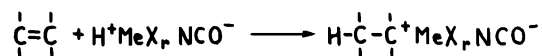
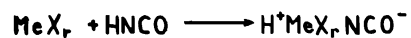
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania alifatycznych lub alifatycznych aromatycznych izocyjanianów z węglowodorów nienasyconych i kwasu izocyjanowego na drodze telomeryzacji kationowej, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 20°C , korzystnie w temperaturze od -30 do 0°C w obecności bezprotonowego kwasu Lewisa stosowanego w ilości 0,01—1 mola na mol kwasu izocyjanowego, przy stosunku molowym węglowodoru nienasyconego do kwasu izocyjanowego wynoszącym od 0,5 do 20, po czym mieszaninę reakcyjną zobojętnia się bezprotonową zasadą Lewisa i wyodrębnia otrzymany izocyjanian.

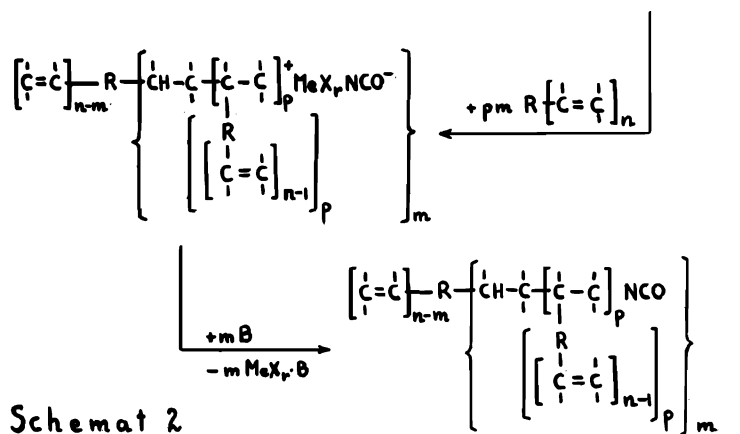
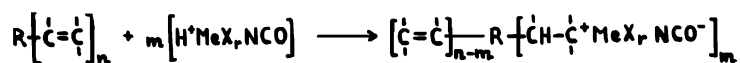
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji telomeryzacji poddaje się węglowodory nienasycone zawierające co najmniej jedno wiązanie podwójne a w szczególności izobutylen, styren, cyklopentadien, butadien.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że jako bezprotonowe kwasy Lewisa stosuje się chlorowcopochodne metali.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że jako bezprotonowe zasady Lewisa stosuje się etery alifatyczne lub aminy III-rzędowe.



Schemat 1



Schemat 2