



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216222

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 13 06 80
(21) (PV 4200-80)

(40) Zveřejněno 30 11 81

(45) Vydáno 15 12 84

(51) Int. Cl.³
C 07 C 119/042
(C 07 C 119/042,
119/045, 119/048)

(72)
Autor vynálezu

(73)
Majitel patentu

MOGYORÓDI FERENC dr., KOPPÁNY ENIKÓ dr., PAPP GYÖRGY dr.,
BÓDI TIBOR, TASI LÁSZLÓ, MISKOLC, SZILÁGYI ISTVÁN,
KAZINCBARCIKA, OMBÓDI MÁRTA, KALICZ GYULA, OSZKÓ SÁNDOR,
MISKOLC, SZABADOS ISTVÁN dr., BUDAPEŠT, SCHMIDT FERENC,
SZOLNOKI TIBOR, PÉTER ISTVÁN dr., GEMES ISTVÁN dr., DÖMÖTÖR
JÁNOS, VÁRPALOTA (MLR)
ÉSZAKMAGYARORSZÁGI VEGYIMŰVEK, SAJÓBÁBONY, MAGYAR
SZÉNHIDROGÉNIPARI KUTATÓ-FEJLESZTŐ INTÉZET,
SZÁZHALOMBATTA (MLR)

(54) Způsob výroby esterů kyseliny isokyanaté

1

Vynález se týká nového způsobu výroby esterů kyseliny isokyanaté obecného vzorce I



kde

n znamená 1 a R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, benzylovou, cyklohexylovou, fenylovou, halogenfenylovou, methylfenylovou nebo methoxyfenylovou skupinu nebo

n znamená 2 a R znamená hexamethylenovou, fenyleneovou, methylenbis(fenyleneovou), ethylenbis(fenyleneovou) nebo methylenbis(halogenfenyleneovou) skupinu.

Estery kyseliny isokyanaté jsou velmi důležité produkty moderního chemického průmyslu. Pro výrobu polyurethanových pěn se používá velkého množství aromatických isokyanátů, zvláště toluylendiisokyanátu a difenylmethandiisokyanátu, zatímco aromatické monoisokyanáty, zvláště halogenfenylisokyanáty, se široce používají jako výchozí látky při výrobě prostředků k ochraně rostlin. Alifatické monoisokyanáty mají podobné rozsáhlé průmyslové použití.

Výroby esterů kyseliny isokyanaté se týká velký počet publikací. Znamé metody se mo-

2

hou v zásadě rozřadit na dvě hlavní skupiny, tj. metody používající jako reakční složky fosgen a metody, u kterých se používá jiných reakčních složek.

Různá pojednání a patenty se týkají metod, které jsou založeny na reakci fosgenu s aminy, jejich solemi nebo diarylmočovinami. Zevrubný posudek těchto metod je uveden v článku H. Babada a A. G. Zeilera v Chemical Reviews, 73, 75-91 (1973).

Hlavní obtíž při způsobech výroby isokyanátů reakcí aminu nebo jeho soli s fosgenem spočívá v tom, že fosgen používaný jako reakční složka nesmí obsahovat chlor jako nečistotu, protože by jinak docházelo k nežádoucím vedlejším reakcím. Fosgen prostý chloru se však může vyrábět pouze zkapařením kapaliny, což vyžaduje mnoho energie pro chlazení.

Některé jiné problémy se také vyskytují při provádění této reakce v průmyslovém měřítku. Při reakci aminu s fosgenem se vždy v reakční směsi tvoří karbamoylchloridy, které se mohou převést na příslušné isokyanáty pouze za zvýšené teploty. Kromě toho mohou vznikat hydrochloridy aminů a deriváty močoviny, které nereagují vůbec s fosgenem nebo dokonce za zvýšené teploty může začít neúplná reakce. Při těchto vy-

sokých teplotách je však fosgen neúplně rozpustný v použitých rozpouštědlech, což způsobuje, že není možné použít požadovaného molárního poměru reakčních složek.

Zavádění potřebného množství fosgenu za vysoké teploty vyvolává vážné technologické problémy také proto, že se do reaktoru musí dávkovat příliš velký objem plynného fosgenu. Je také známo, že při vyšších teplotách vzrůstá stupeň tepelné disociace fosgenu.

Známé metody se doposud pokusily překonat tyto obtíže různými způsoby, jako prováděním reakce v řadě stupňů při rozdílných teplotách, prováděním reakce v parní fázi, použitím různých katalyzátorů a podobně. Tak například podle metody uvedené v NDR patentu č. 88 315 se isokyanáty vyrábějí nepřetržitým postupem reakcí primárního aminu nebo jeho hydrochloridu s fosgenem za teploty 0 až 25 °C v přítomnosti amidu kyseliny jako katalyzátoru. Tato metoda má nevýhodu, že se katalyzátor musí z reakční směsi na konci konverze oddělit a znovuzískání katalyzátoru je komplikovaná a nákladná operace.

Podle metody popsané v NSR patentu č. 1 668 109 se primární amin nechá reagovat s fosgenem ve směsi vodného roztoku anorganické zásady a organického rozpouštědla nemísitelného s vodou za teploty v rozmezí -30 až +35 °C.

Zlepšená varianta shora popsané metody je popsána v NSR patentu č. 1 809 173. Podle této metody se používá velmi krátké doby styku, tj. vodná fáze se uvádí do styku s organickou fází na velmi krátkou dobu.

Z literatury je známo, že se fosgen rychle hydrolyzuje ve vodném alkalickém prostředí (tak například se fosgen odstraňuje z odpadních plynů působením vodného roztoku alkálie). Proto shora uvedené oba postupy probíhají s velmi nízkým výtěžkem nebo se vyžaduje velmi nákladné automatické kontrolní zařízení.

Pro výrobu diisokyanátů a různých polyisokyanátů bylo nalezeno několik postupů. V USA patentu č. 3 923 732 se popisuje výroba polyisokyanátů reakcí příslušných polyaminů s fosgenem v inertním rozpouštědle. Nevýhoda této metody spočívá v tom, že se jako výchozí látky mohou používat pouze polyaminy, přičemž jako produkt vznikají směsi polyisokyanátů.

V metodách náležejících do druhé hlavní skupiny se při výrobě isokyanátů nepoužívá fosgen.

Podle metody popsané v NSR patentu č. 1 154 090 se isokyanáty vyrábějí reakcí dialkylmočoviny s difenylkarbonátem.

V USA patentu č. 2 423 448 je uvedena metoda výroby alkylisokyanátů reakcí příslušných kyselin alkylhydroxamových s thionylchloridem.

Podle metody popsané v USA patentu č. 3 017 420 se isokyanáty vyrábějí reakcí kya-

nátu alkalického kovu s alkyhalogenidem v dimethylformamidu jako rozpouštědle.

Při metodě popsané v USA patentu č. 3 076 007 se ethylenkarbonát nechá reagovat s aminem a výsledný karbamát se převede na isokyanát za vyšší teploty.

USA patent č. 3 405 159 popisuje metodu výroby alifatických isokyanátů reakcí alifatického aminu s kyslíčnickem uhelnatým za zvýšeného tlaku v přítomnosti speciálně vyrobeného paládiumfosfátového katalyzátoru.

Pozměněná metoda používající kyslíčnicku uhelnatého jako reakční složky je popsána v USA patentu č. 3 523 963. Při této metodě se kyslíčnick uhelnatý nechá reagovat s nítrosloucheninou za zvýšeného tlaku v přítomnosti speciálního katalyzátoru.

Při metodě uvedené v USA patentu č. 3 493 596 se isokyanáty vyrábějí oxidací příslušných organických isonitrilů s kyslíčnickem rtuti v přítomnosti kovové soli porfyrinu nebo kovové soli ftalocyaninu, jako katalyzátoru.

USA patent č. 3 632 620 popisuje způsob výroby fenylišokyanátu reakcí difenylkarbodiimidu s kyslíčnickem uhelnatým za zvýšeného tlaku a při zvýšené teplotě v přítomnosti katalyzátoru, jako je paládium, rhodium a podobně.

Většina z těchto posledně popsanych metod, které při výrobě isokyanátů nevyužívají fosgen, má nevýhodu, že se jako výchozí sloučeniny používají speciální sloučeniny s komplikovanou strukturou. Protože takové sloučeniny nejsou běžně dostupné na trhu, musí se připravovat v oddělených stupních, které vyžadují mimořádné investice a způsobují, že je postup méně schopný konkurence v průmyslovém měřítku. Kromě toho se nemůže použití fosgenu v některých postupech uvedených výše vyloučit, protože velký počet výchozích látek se může vyrobit toliko z fosgenu.

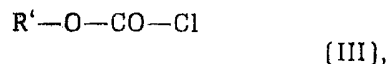
Výtěžek při postupech uvedených shora je obecně neuspokojivý a tak, například když se jako reakční složky použije kyslíčnicku uhelnatého, isokyanát se může vyrábět ve výtěžku nepřesahujícím 30 až 35 %.

Nyní bylo objeveno, že isokyanáty obecného vzorce I se mohou vyrábět snáze a hospodárněji než dříve, když se příslušný amin obecného vzorce II



kde

R a n mají výše uvedený význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



kde

R' představuje chlormethylovou, dichlormethylovou nebo trichlormethylovou skupi-

nu, nebo se směsí takových sloučenin a popřípadě v přítomnosti fosgenů.

Reakce se může také provádět za atmosférického nebo sníženého tlaku. Při postupu je však výhodné používat tlaku zvýšeného. V závislosti na povaze výchozího aminu se reakce může provádět při teplotě -40 až $+300$ °C. Podle výhodné metody se reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel. Katalyzátor se podle potřeby, nebo je-li to nutné, může přidat ke směsi, aby se urychlila reakce.

Jako rozpouštědlo je výhodné používat chlorované uhlovodíky, jako dichlormethan, chloroform, chlorid uhličitý, chlorbenzen a podobně.

Z katalyzátorů použitelných při způsobu podle vynálezu je třeba uvést aktivní uhlí, chloridy kovů (jako chlorid železitý, chlorid zinečnatý a podobně) na aktivním uhlí a katalyzátory na bázi vícesytných kyselin, zvláště kyselin Lewisových.

Hlavní výhodou způsobu podle vynálezu je, že se sloučeninami obecného vzorce III se mnohem snáze zachází než s fosgenem.

Jak známo, fosgen je plyn nad teplotou 8 °C. Jeho objemová hustota je nízká a rozpustnost v použitých rozpouštědlech se značně snižuje se vzrůstající teplotou. Kromě toho se fosgen při vyšších teplotách rozkládá. Naproti tomu sloučeniny obecného vzorce III jsou kapaliny, jejich objemová hustota řádově překračuje objemovou hustotu fosgenu, jejich teploty varu jsou těsně u teplot varu použitých rozpouštědel a jejich rozpustnosti i při zvýšených teplotách jsou příznivější než u fosgenu. Sloučeniny obecného vzorce III jsou tepelně stabilnější než fosgen. Zvláště výhodné je, že sloučeniny obecného vzorce III jsou dobrá rozpouštědla pro isokyanáty, takže při použití sloučeniny obecného vzorce III jako reakční složky se mohou připravit isokyanátové roztoky o vyšší koncentraci, než je obvyklých 15 až 17 % hmotnostních, což zlepšuje hospodárnost postupu.

Protože sloučeniny obecného vzorce III jsou kapaliny, mohou se snadno dávkovat jednoduchým kapalinovým čerpadlem do reaktorů pracujících za zvýšeného tlaku a jejich koncentrace se může snáze udržovat na hodnotě požadované při reakci. Tyto problémy nemohou být vyřešeny v praxi, kdy se používá plynného fosgenu jako reakční složky.

Sloučeniny obecného vzorce III mají další výhodu v tom, že rychlost jejich hydrolýzy v alkalickém prostředí je podstatně menší než u fosgenu, takže se mohou používat v širším rozmezí pH.

Nezareagované chlorované chlorformiáty použité v přebytku, se mohou tepelně a/nebo katalyticky rozložit na konci reakce a tak se mohou snadno oddělit od surového isokyanátového produktu.

Při známých postupech vycházejících z aminu, který se nechá reagovat s fosgenem

za zvýšeného tlaku, se reakční směs zpracovává obvykle tak, že se nechá expandovat a jednotlivé složky se vzájemně oddělí za atmosférického tlaku. Přebytek fosgenu a plynné kyseliny chlorovodíkové se z reakční směsi obvykle odstraní vedením inertního plynu roztokem surového isokyanátu a potom se roztok destiluje, aby se oddělil isokyanát od rozpouštědla.

Autoři objevili, že plynná kyselina chlorovodíková a fosgen se mohou snáze odstranit z reakční směsi, jestliže se tlak neuvolní a proud se použije v prvním stupni separace nebo když první stupeň separace se provádí za tlaku dokonce vyššího než se používá při reakci a toliko další stupně čištění (a je-li zapotřebí odebírání rozpouštědla) se provádí za nižšího tlaku.

Nečekaně bylo také objeveno, že když se směs monochlormethylchlorformiátu a trichlormethylchlorformiátu nechá reagovat s aromatickým aminem, jako konečné produkty vzniknou difenylmethandiisokyanát nebo polyfenylmethylenpolyisokyanáty. Tyto látky se široce používají jako základní materiály v průmyslu plastických hmot.

Postup podle vynálezu se může provádět buď saržovým způsobem nebo nepřetržitě při použití zařízení běžně používaného v chemickém průmyslu.

Reakce se s výhodou provádí nepřetržitým způsobem v tlakovém trubkovém reaktoru za dávkování reakčních složek do reaktoru pomocí čerpadla pro kapaliny.

V reaktoru se také s výhodou používá plniva, které má velký měrný povrch. Jako plnivo se mohou používat například katalyzátory tvořené samotným aktivním uhlím nebo se mohou používat nosiče impregnované katalyzátorem (chloridem železitým, chloridem zinečnatým a podobně).

Způsob podle vynálezu je osvětlen v detailech následujícími příklady provedení, které vynález žádným způsobem neomezuji.

Příklad 1

20 ml/min $31,1\%$ (hmot.) roztoku butylaminu v chloridu uhličitém a $20,0$ ml/min 52% (hmot.) roztoku dichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného při teplotě 180 °C za tlaku 5 MPa. Směs opouštějící reaktor se dávkuje nepřetržitě do separátoru plynu od kapaliny připojeného k reaktoru, kde se oddělí 289 ml roztoku obsahujícího $24,2$ % hmot. butylisokyanátu v chloridu uhličitém od plynných látek.

Po odpaření rozpouštědla z roztoku se získá 94 g butylisokyanátu. Výtěžek činí 95 %.

Příklad 2

20 ml/min $31,1\%$ (hmot.) roztoku butylaminu v chloridu uhličitém a $20,0$ ml/min 52% (hmot.) roztoku dichlormethylchlor-

formiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného při teplotě 130 °C za tlaku 5 MPa; 300 ml kapalné reakční směsi se oddělí od plynných látek v separátoru plynu od kapaliny a kapalina se zavádí do kolony plněné aktivním uhlím za teploty 150 °C a sníženého tlaku. Roztok butylisokyanátu v chloridu uhličitém, který opouští kolonu, se oddělí a čistí běžným způsobem. Získá se 92 g (94 proc.) butylisokyanátu.

Příklad 3

20 ml/min 31,1% (hmot.) roztoku butylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 60,3% (hmot. roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného při teplotě 180 °C za tlaku 5 MPa; 280 ml roztoku obsahujícího 24,4 % hmot. butylisokyanátu v chloridu uhličitém se oddělí od plynných produktů v separátoru plynu od kapaliny, který je připojen k reaktoru. Rozpouštědlo se odpaří z roztoku obvyklým způsobem a získá se 93 g (94,5 %) butylisokyanátu.

Příklad 4

20 ml/min 31,1% (hmot.) roztoku butylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 60,3% (hmot. roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného při teplotě 120 °C za tlaku 5 MPa; 300 ml kapalné reakční směsi se oddělí od plynných produktů v nepřetržitě pracujícím separátoru pro oddělování plynu od kapaliny a kapalná směs se dávkuje do kolony naplněné aktivním uhlím napuštěným chloridem zinečnatým. Tato kolona je v provozu za teploty 200 °C při atmosférickém tlaku. Produkt se oddělí od roztoku opouštějícího kolonu. Získá se 94 g (95 %) butylisokyanátu.

Příklad 5

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 4 s tím rozdílem, že se jako rozpouštědla použije dichlormethanu. Po oddělení produktu od rozpouštědla se dostane 91 g (93,5 %) butylisokyanátu.

Příklad 6

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 4 s tím rozdílem, že se jako rozpouštědla použije chloroformu. Po oddělení produktu od rozpouštědla se dostane 92 g (94 %) butylisokyanátu.

Příklad 7

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 4 s tím rozdílem, že se jako rozpouštědla použije chlorbenzenu. Po oddělení produktu

od rozpouštědla se dostane 94 g (95 %) butylisokyanátu.

Příklad 8

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 4 s tím rozdílem, že se jako rozpouštědla použije o-dichlorbenzenu. Po oddělení produktu od rozpouštědla se dostane 94 g (95 %) butylisokyanátu.

Příklad 9

20,0 ml/min 31,1% (hmot.) roztoku butylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 41,1% hmot. roztoku monochlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 150 °C a tlaku 4 MPa. Reakční směs opouštějící reaktor se destiluje za zvýšeného tlaku. Tím se 310 ml roztoku obsahujícího 20,9 % hmot. butylisokyanátu oddělí od plynných látek. Produkt se oddělí od rozpouštědla a potom čistí. Získá se 91 g (92 %) butylisokyanátu.

Příklad 10

20,0 ml/min 31,1% (hmot.) roztoku butylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min roztoku 30,3 % hmot. fosgeny a 30,3 % hmot. trichlormethylchlorformiátu se dávkuje současně do trubkového reaktoru pracujícího při teplotě 180 °C za tlaku 5 MPa. Směs opouštějící reaktor se vede kolonou plněnou aktivním uhlím za teploty 200 °C a tlaku 500 kPa. Potom se 300 ml roztoku obsahujícího 24 % hmot. butylisokyanátu oddělí od plynných látek v separátoru k oddělení plynu od kapaliny. Produkt se odděluje od rozpouštědla a potom čistí. Získá se 93 g (94,5 %) butylisokyanátu.

Příklad 11

Roztok 198 g trichlormethylchlorformiátu ve 200 ml chloridu uhličitého, 73 g butylaminu a 200 ml 10% (hmot.) vodného roztoku hydroxidu sodného se dávkuje do baňky s kulatým dnem o objemu 1000 ml, vybavené míchadlem, teploměrem, kapačkou a zpětným chladičem. Reakční směs se míchá za teploty -20 °C 2 hodiny a potom se vodná fáze oddělí. Organická fáze se suší a pak odpařuje a páry se vedou kolonou naplněnou aktivním uhlím, která se udržuje za teploty 120 °C. Roztok butylisokyanátu v chloridu uhličitém se oddělí od plynných látek, rozpouštědlo oddestiluje a zbytek se čistí běžným způsobem. Získá se 96,5 g (97,5 proc.) butylisokyanátu.

Příklad 12

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 11 s tím rozdílem, že se použije 270 ml 20% (hmot.) vodného roztoku uhličitanu sodného

ho místo vodného roztoku hydroxidu sodného. Získá se 96 g (97 %) butylisokyanátu.

Příklad 13

73 g butylaminu, 198 g trichlormethylchloroformiátu a 200 ml 10% (hmot.) vodného roztoku hydroxidu sodného se dávkuje do baňky s kulatým dnem o objemu 1000 ml, vybavené míchadlem a teploměrem. Reakční směs se míchá při teplotě -20°C 3 hodiny, potom se přidá 101 g triethylaminu a směs se míchá při -20°C další 2 hodiny. Vodná fáze se oddělí a organická fáze destiluje. Získá se 96 g (96 %) butylisokyanátu.

Příklad 14

198 g trichlormethylchloroformiátu, 73 g butylaminu, 200 ml o-dichlorbenzenu a 200 mililitrů 10% (hmot.) vodného roztoku hydroxidu sodného se dávkuje do baňky s kulatým dnem o objemu 1000 ml, vybavené míchadlem, teploměrem a kapačkou. Reakční směs se míchá při teplotě -20°C 3 hodiny a potom se organická fáze oddělí a suší.

K organické fázi se přidá 10,9 g tetramethylamoniumchloridu a směs se vaří. Když je vývin fosgenu a kyseliny chlorovodíkové ukončen, rozpouštědlo se odpaří ze surové reakční směsi. Získá se 96 g (96 %) butylisokyanátu.

Příklad 15

20 ml/min 10,23% (hmot.) roztoku methylaminu v chloridu uhličitém a 20 ml/ml 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchloroformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru, udržovaného za teploty 180°C a tlaku 5,0 MPa. Produkt se oddělí od výsledné směsi běžným způsobem a potom čistí. Získá se 51,3 g (90 proc.) methylisokyanátu.

Příklad 16

20 ml/min 39,2% (hmot.) roztoku anilinu v chloridu uhličitém a 20 ml/ml 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchloroformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru, udržovaného za teploty 180°C a tlaku 5,0 MPa. Produkt se ze surové reakční směsi oddělí běžným způsobem a potom čistí. Získá se 133,4 g (96 %) fenyliisokyanátu.

Příklad 17

20 ml/min 44,2% (hmot.) roztoku m-chloranilinu v chloridu uhličitém a 20 ml/ml 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchloroformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 180°C a tlaku 6,0 MPa. V separátoru k oddělování plynu od kapaliny se

od plynných látek oddělí 310 ml 33,7% (hmot.) roztoku m-chlorfenylisokyanátu v chloridu uhličitém. Potom se rozpouštědlo ze směsi odpaří a získá se 142,3 g (93 %) m-chlorfenylisokyanátu.

Příklad 18

20 ml/min 40% (hmot.) roztoku cyklohexylaminu v chloridu uhličitém a 20 ml/ml 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchloroformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru, udržovaného za teploty 170°C a tlaku 5,0 MPa. V separátoru k oddělování plynu od kapaliny se od plynných látek oddělí 320 ml 33% (hmot.) roztoku cyklohexylisokyanátu v chloridu uhličitém. Potom se rozpouštědlo ze směsi odpaří a získá se 136 g (94 %) cyklohexylisokyanátu.

Příklad 19

20 ml/min 42% (hmot.) roztoku hexamethylendiaminu v chloridu uhličitém a 40 ml/ml 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchloroformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 140°C a tlaku 5,0 MPa. Od plynných vedlejších produktů se oddělí 430 ml 28,5% (hmot.) roztoku hexamethylendiisokyanátu v chloridu uhličitém. Rozpouštědlo se odstraní běžným způsobem a získá se 156 g (94 %) hexamethylendiisokyanátu.

Příklad 20

20,0 ml/min 45% (hmot.) roztoku toluylendiaminu (obsahujícího 65 % hmot. 2,4-isomeru a 35 % hmot. 2,6-isomeru) v chloridu uhličitém a 40,0 ml/ml 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchloroformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 190°C a tlaku 5,0 MPa. V separátoru k oddělování plynu od kapaliny se oddělí od plynných vedlejších produktů 440 ml 29% (hmot.) roztoku obsahujícího toluylendiisokyanát. Rozpouštědlo se odstraní běžným způsobem a získá se 165 g (95 %) toluylendiisokyanátu.

Příklad 21

10 ml/min (7,3 g/min) butylaminu a 30,0 ml/min trichlormethylchloroformiátu se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 150°C a tlaku 500 kPa. Směs opouštějící reaktor se zavádí na kolonu plněnou aktivním uhlím, která je udržována na teplotě 180°C za tlaku 500 kPa. Potom se v separátoru plynu od kapaliny oddělí plynné látky a surový produkt se destiluje. Získá se 91 g (92 %) butylisokyanátu.

Příklad 22

20,0 ml/min 40% (hmot.) roztoku 4,4'-difenylmethandiaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se dávkuje současně do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 130 °C a tlaku 5,0 MPa. Plynne vedlejší produkty se oddělí od 320 ml roztoku obsahujícího 16,6 % hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu. Rozpouštědlo se z roztoku odstraní běžným způsobem a produkt se čistí. Dostane se 70 g (74 %) diisokyanátu.

Příklad 23

20,0 ml/min 39,16% (hmot.) roztoku anilinu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 41,4% (hmot.) roztoku monochlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se dávkuje současně do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 130 °C a tlaku 5,0 MPa. Plynne vedlejší produkty se oddělí a výsledný roztok obsahující fenylisokyanát a 4,4'-difenylmethandiisokyanát se destiluje. Získá se 12 gramů (9 %) fenylisokyanátu a 67 g (89 %) 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Příklad 24

20,0 ml/min 39,16% (hmot.) roztoku anilinu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 20,52% (hmot.) roztoku monochlormethylchlorformiátu a 30,15% (hmot.) trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 130 °C a tlaku 5,0 MPa. V separátoru plynu od kapaliny se oddělí plynne vedlejší produkty a potom se z výsledného roztoku fenylisokyanátu a 4,4'-difenylmethandiisokyanátu v chloridu uhličitém oddestiluje rozpouštědlo. Odparek se čistí obvyklým způsobem a získá se 14 g (10 %) fenylisokyanátu a 64,7 g (85 %) 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Příklad 25

20 ml/min roztoku obsahujícího 12,1 % hmot. butylaminu a 36 % hmot. anilinu v chloridu uhličitém a 22,0 ml/min roztoku 69 % hmot. trichlormethylchlorformiátu a 29 % hmot. monochlormethylchlorformiátu se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 170 °C a tlaku 5,0 MPa. Plynne vedlejší produkty se odstraní v separátoru plynu od kapaliny a dostane se roztok, který obsahuje butylisokyanát, fenylisokyanát a 4,4'-difenylmethandiisokyanát.

Rozpouštědlo se odpaří a isokyanáty se navzájem oddělí destilací. Získá se 34 g (94 %) butylisokyanátu, 9 g (10 %) fenylisokyanátu a 92 g (86 %) 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Příklad 26

20 ml/min roztoku obsahujícího 31,1 % hmot. butylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min roztoku obsahujícího 60,6 % hmot. trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se současně dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 150 °C a tlaku 5,0 MPa. Směs opouštějící reaktor se zavádí do kolony naplněné aktivním uhlím, která je udržovaná za teploty 180 °C a tlaku 5,0 MPa. Směs se potom vede do separátoru plynu od kapaliny za teploty 80 °C a tlaku 500 kPa a každých 10 minut se ze separátoru odvádí 73 g čisté, suché a plynne kyseliny chlorovodíkové. Kapalná fáze expanduje a destiluje za atmosférického tlaku. Roztok chloridu uhličitého obsahující fosgen se recirkuluje na kolonu plněnou aktivním uhlím. Produkt se čistí a získá se 93 g (94 %) butylisokyanátu.

Příklad 27

Postupuje se jako v příkladě 26 s tím rozdílem, že se jako rozpouštědla použije o-dichlorbenzenu. Získá se 92 g (93 %) butylisokyanátu.

Příklad 28

Postupuje se jako v příkladě 26 s tím rozdílem, že se reakční složky přímo dávkuje do kolony naplněné aktivním uhlím, která se udržuje za teploty 180 °C a tlaku 500 kPa. Získá se 92,5 g (93,5 %) butylisokyanátu.

Příklad 29

Postupuje se jako v příkladě 26 s tím rozdílem, že se 20,0 ml/min 31% (hmot.) roztoku ethylaminu v chloridu uhličitém, 20,0 ml/min 30,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 30,4% (hmot.) roztoku fosgenu v chloridu uhličitém dávkuje nepřetržitě do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 150 °C a tlaku 500 kPa. Po jedné hodině se dávkování fosgenového roztoku přeruší a roztok fosgenu v chloridu uhličitém, získávaný destilací za atmosférického tlaku, se recirkuluje do trubkového reaktoru. Získá se 94 g (95 %) butylisokyanátu.

Příklad 30

20,0 ml/min 10,23% (hmot.) roztoku methylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 150 °C a tlaku 500 kPa. Směs odcházející z reaktoru se dávkuje do dalšího reaktoru naplněného aktivním uhlím, udržovaného za teploty 180 °C a tlaku 500 kPa. Poté se směs zavádí do separátoru udržova-

ného při teplotě 80 °C a tlaku 500 kPa, ze kterého se odvede 22 g (6,6 litrů) suché plynné kyseliny chlorovodíkové. Směs se potom expanduje a destiluje za atmosférického tlaku. Roztok fosgenu v chloridu uhličitém se recirkuluje do reaktoru naplněného aktivním uhlím a produkt se čistí. Získá se 82,55 g produktu sestávajícího z 70 % hmot. methylkarbamoylchloridu a 30 % hmot. methylisokyanátu. Je dosaženo 97,6% konverze.

Příklad 31

20,0 ml/min 43% (hmot.) roztoku hexylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se dávkuje současně do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 180 °C a tlaku 5,0 MPa. Po oddělení kapaliny od plynných látek v separátoru kapaliny od plynu se dostane 300 mililitrů n-hexylisokyanátu a chloridu uhličitého. Tato směs se destiluje a získá se 101,9 g (91 %) n-hexylisokyanátu.

Příklad 32

20,0 ml/min 23,4% (hmot.) roztoku isopropylaminu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se dávkuje současně do trubkového reaktoru naplněného granulovaným aktivním uhlím a udržovaného za teploty 220 °C a tlaku 5,0 MPa. Směs odcházející z reaktoru se nepřetržitě dávkuje do separátoru plynu od kapaliny, kde se získá 260 ml roztoku isopropylisokyanátu v chloridu uhličitém. Tento roztok se destiluje a dostane se 68,4 g (94 proc.) isopropylisokyanátu.

Příklad 33

Roztok 44,6 g 4-chlor-4'-aminobifenylu ve 200 ml dichlormethanu a 200 ml 20% (hmot.) dichlormethanového roztoku trichlormethylchlorformiátu se po dobu 10 minut nepřetržitě dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 120 °C a tlaku 500 kPa. Směs vycházející z reaktoru se dělí a 350 ml získaného roztoku se destiluje. Dostane se 23 g (90 %) 4-chlorbifenyl-4'-isokyanátu.

Příklad 34

20,0 ml/min 37,8% (hmot.) roztoku p-toluidinu v chlorbenzenu a 20,0 ml/min 41% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v chlorbenzenu se nepřetržitě dávkuje do trubkového reaktoru naplněného aktivním uhlím, který je udržován za teploty 180 °C. Směs opouštějící reaktor se dávkuje do separátoru plynu od kapaliny a oddělených 360 ml kapaliny se destiluje. Získá se 98,6 g (93 %) 4-methylfenylisokyanátu.

Příklad 35

20,0 ml/min 46% (hmot.) roztoku 4-ethylanilinu v o-dichlorbenzenu a 20,0 ml/min 60,3% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v o-dichlorbenzenu se současně a nepřetržitě dávkuje do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 150 °C a tlaku 500 kPa. Směs odcházející z reaktoru se nechá expandovat a zavádí se do separátoru plynu od kapaliny, kde se získá 380 ml roztoku, který se potom destiluje. Získá se 102 g (88 %) 4-ethylfenylisokyanátu.

Příklad 36

20,0 ml/min 22,9% (hmot.) roztoku p-anisidinu v chloridu uhličitém a 20,0 ml/min 60% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v chloridu uhličitém se současně a nepřetržitě dávkuje do reaktoru udržovaného za teploty 180 °C a tlaku 5,0 MPa. Směs odcházející z reaktoru se dělí a roztok se destiluje. Získá se 102,6 g (86 %) 4-methoxyfenylisokyanátu.

Příklad 37

20,0 ml/min 43,2% (hmot.) roztoku p-fenylendiaminu v chlorbenzenu a 30,0 ml/min 65% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu v o-dichlorbenzenu se současně nepřetržitě dávkuje do trubkového reaktoru, který je udržován za teploty 150 °C a tlaku 500 kPa. V separátoru plynu od kapaliny se oddělí 460 ml kapaliny, která se potom destiluje. Získá se 106 g (91,6 %) p-fenylendiisokyanátu.

Příklad 38

Do baňky s kulatým dnem o objemu 2500 mililitrů, vybavené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, se vnese 400 ml o-dichlorbenzenu a 130 ml trichlormethylchlorformiátu. Ke směsi se za míchání potom přidá 1000 ml 21% (hmot.) o-dichlorbenzenového roztoku 4,4'-diaminodibenzylu, načež teplota reakční směsi vzroste nad 100° Celsia. Výsledná reakční směs se míchá za teploty 130 °C 4 hodiny a potom frakčně destiluje. Získá se 201 g (94,8 %) 4,4'-dibenzylidiisokyanátu.

Příklad 39

Do baňky s kulatým dnem o objemu 2500 mililitrů, vybavené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, se vnese 400 ml o-dichlorbenzenu a 100 ml trichlormethylchlorformiátu. Ke směsi se za míchání potom přidá 1000 ml 27% (hmot.) o-dichlorbenzenového roztoku methylenbis[o-chloranilinu], načež teplota reakční směsi vzroste nad 100 °C. Výsledná reakční směs se míchá za teploty 130 °C 4 hodiny a potom

frakčně destiluje. Získá se 230 g (90 %) 3,3'-dichlordifenylmethan-4,4'-diisokyanátu.

Příklad 40

Do baňky s kulatým dnem o objemu 2500 mililitrů, vybavené míchadlem a teploměrem, se vnese 210 g taveného uhličitanu sodného a 100 ml o-dichlorbenzenu. Ke směsi se za nepřetržitého míchání a intenzivního chlazení (na -40°C) během 1 hodiny přidá 100 ml 30% (hmot.) o-dichlorbenzenového roztoku trichlormethylchlorformiátu. Reakční směs se potom míchá další hodinu za teploty 0 až 20°C . Směs se potom filtruje a filtrát destiluje. Získá se 26 g (92 %) methylisokyanátu.

Příklad 41

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 4 s tím rozdílem, že se použije jako katalyzátoru aktivního uhlí impregnovaného 0,5 % hmot. chloridu železitého. Získá se 91 g (92 proc.) butylisokyanátu.

Příklad 42

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 4 s tím rozdílem, že se použije jako katalyzátoru aktivního uhlí impregnovaného 0,5 % hmot. chloridu hlinitého. Získá se 89 g (90 proc.) butylisokyanátu.

Příklad 43

Postupuje se jak je popsáno v příkladě 15 s tím rozdílem, že se reaktor udržuje za teploty 250°C pod tlakem 500 kPa. Získá se 53 g (93 %) methylisokyanátu.

Příklad 44

20,0 ml/min 31,1% (hmot.) o-dichlorbenzenového roztoku butylaminu a 20,0 ml/min 60% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu se současně a nepřetržitě dává přes předehříváč do trubkového reaktoru naplněného aktivním uhlím a udržovaného za teploty 300°C . Směs vystupující z reaktoru se zavádí do separátoru a oddělená kapalina destiluje. Získá se 83 g (85 %) butylisokyanátu.

Příklad 45

20,0 ml/min 36,8% (hmot.) o-dichlorbenzenového roztoku benzylaminu a 20,0 ml/min 30% (hmot.) roztoku trichlormethylchlorformiátu se současně a nepřetržitě dává pomocí vysokotlakého kapalinového čerpadla do trubkového reaktoru udržovaného za teploty 130°C a tlaku 20,0 MPa. Směs opouštějící reaktor se expanduje, vede do separátoru plynu a kapaliny a oddělená kapalina se destiluje. Získá se 92 g (86 %) benzyliisokyanátu.

Příklad 46

20,0 ml/min 33,6% (hmot.) o-dichlorbenzenového roztoku anilinu a 20,0 ml/min 60,5% (hmot.) o-dichlorbenzenového roztoku trichlormethylchlorformiátu se současně a nepřetržitě dává do reaktoru udržovaného za teploty 120°C a tlaku 20 kPa. Produkt se z reaktoru odstraňuje nepřetržitě destilací a surový produkt se čistí frakční destilací. Získá se 120 g (86 %) fenylisokyanátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby esterů kyseliny isokyanaté obecného vzorce I



kde

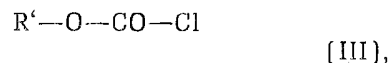
n znamená 1 a R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, benzylovou, cyklohexylovou, fenylovou, halogenfenylovou, methylfenylovou nebo methoxyfenylovou skupinu nebo n znamená 2 a R znamená hexamethylenovou, fenyleneovou, methylenbis(fenyleneovou), ethylenbis(fenyleneovou) nebo methylenbis(halogenfenyleneovou) skupinu, z amínů obecného vzorce II



kde

R a n mají výše uvedený význam,

za teploty -40 až $+300^{\circ}\text{C}$ a tlaku 20 kPa až 20 MPa, popřípadě v přítomnosti chlorovaného uhlovodíkového rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel obsahující chlorovaný uhlovodík a/nebo v přítomnosti katalyzátoru tvořeného aktivním uhlím, impregnovaným popřípadě 0,1 až 5 % hmot. halogenidu kovu působícího jako Lewisova kyselina a/nebo popřípadě v přítomnosti anorganické zásady nebo terciárního aminu, vyznačující se tím, že se jedna nebo dvě molekuly aminu výše uvedeného vzorce II nechají reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



kde

R' představuje chlormethylovou, dichlormethylovou nebo trichlormethylovou skupinu, nebo se směsí těchto sloučenin, za dávování do reakční směsi v kapalném stavu, a popřípadě v přítomnosti fosgenu.