



(19) Országkód:

**HU**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**214 155 B**

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 02911

(22) A bejelentés napja: 1993. 10. 14.

(30) Elsőbbségi adatok:

92/12436 1992. 10. 16. FR

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**C 07 C 265/14**

C 07 C 263/10

**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

(40) A közzététel napja: 1994. 12. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1998. 01. 28.

(72) Feltalálók:

Joulak, Faouzi, Villeurbanne (FR)  
Revelant, Denis, Villeurbanne (FR)  
Vacus, Pascal, Villeurbanne (FR)

(73) Szabadalmas:

Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie (FR)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

(54) **Eljárás aromás izocianát típusú vegyületek gázfázisban történő előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya legalább két izocianát csoporttal szubsztituált aromás vegyületek előállítására szolgáló eljárás, melyre az jellemző, hogy legalább két primer

amincsoportot és legalább egy aromás egységet tartalmazó legalább egy (A) vegyületet foszgénnel reagáltatunk gázfázisban és a reakciót mozgó keverő nélküli, összehúzott falú és/vagy statikus belső akadályokkal felszerelt reaktorban végzik.

A találmány tárgya eljárás legalább két izocianát-csoporttal szubsztituált aromás vegyületek előállítására, pontosabban toluol-diizocianát és izomerjei, vagy izomer elegyei előállítására.

Hosszú ideje ismeretes az aromás egy vagy több izocianát-csoporttal szubsztituált vegyületek előállítása oly módon, hogy aminokat foszgénnel reagáltatunk gázfázisban, bár igazából csak egyértékű aminok konzerziójára használták ezt a reakciót.

Ily módon az alifás monoaminok, például metil-amin vagy etil-amin, vagy aromás monoaminok, például anilin gázfázisú foszgénezt leírták a 656 726 számú nagy-britanniai szabadalmi bejelentésben a Monsanto cég nevében. Azonban nem foglalkoztak többértékű aminok foszgéneztével.

Az 1 165 831 számú nagy-britanniai szabadalmi bejelentésben az ICI aromás vagy alifás mono- vagy többértékű aminok foszgénnel történő reagáltatását írták le gázfázisú reakcióban a megfelelő izocianátok előállítására, és a reakció mechanikus keverővel ellátott henger alakú reaktorban ment végbe. Ez az eljárás kiküszöböli a mechanikus keverő forgó részeivel kapcsolatos hátrányokat, mint amilyenek például a forgó tengely lezáródásával kapcsolatos problémák, és az eldugulással kapcsolatos reakció melléktermékek.

A találmány tehát olyan eljárásra vonatkozik, amely nem rendelkezik ezekkel a hátrányokkal, és legalább két izocianát csoporttal szubsztituált aromás vegyületek előállítását teszi lehetővé. A találmány szerinti eljárást az jellemzi, hogy legalább az egyik (A) vegyület legalább két amincsoportot, és legalább egy aromás egységet tartalmaz, amely vegyületet foszgénnel reagáltatunk gázfázisban, és a reakció olyan reaktorban megy végbe, amelyben nincsen mozgó keverő.

A találmány szerinti eljárással a fent említett aminok konzerziójával izocianátokat kapunk anélkül, hogy a reakciót mozgó keverővel ellátott reaktorban kellene végrehajtani. Így különösen az 1 165 831 számú nagy-britanniai szabadalmi bejelentésben leírt mechanikai mozgó mechanikai keverőkkel ellátott reaktorokra már nincs szükség.

A találmány szerinti eljárás részleteit az alábbiakban írjuk le.

Mint említettük, a találmány szerinti eljárás szerint legalább egy (A) vegyületet, amely legalább két primer amincsoportot és legalább egy aromás egységet tartalmaz, reagáltatunk gázfázisban foszgénnel.

A találmány egyik megvalósítási módja szerint legalább két primer amincsoportot és legalább egy 6–14, előnyösen 6–10 szénatomos aromás szubsztituálatlan vagy egy vagy több lineáris, ciklusos vagy elágazó, telített vagy telítetlen 1–10 szénatomos szénhidrogén csoportot tartalmazó (A) vegyületet használunk.

Közelebbről, a fenti szénhidrogének, amelyek az aromás egységek szubsztituensei lehetnek, lehetnek 1–10, előnyösen 1–6 szénatomos alkil-, aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoportok.

Az (A) vegyület előnyösen (1) általános képletű, ahol R jelentése szubsztituálatlan vagy szubsztituált fent leírt aromás egység.

Közelebbről, a találmány szerinti eljárásban legalább egy (A) vegyületet használunk, ahol R adott esetben egy vagy több 1–10, előnyösen 1–6 szénatomos alkil-csoporttal szubsztituált.

5 Az R egységként említhetők a benzol- és naftalingyűrűk, melyek lehetnek szubsztituálatlanok, vagy egy vagy több metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- vagy hexil-csoporttal szubsztituáltak, és/vagy ezek izomerjei.

10 A találmány szerinti eljárást előnyösen úgy végezzük, hogy legalább egy (A) vegyületet használunk, amely lehet toluol-diamin, xililén-diamin vagy fenilén-diamin, és ezeket a vegyületeket önmagukban vagy vegyesen, izomerjeikkel vagy azok nélkül alkalmazhatjuk.

15 Még előnyösebb, ha az (A) vegyület toluol-diamin. Általában a találmány szerinti eljárást 0–300 mól% foszgén-felesleggel hajtjuk végre az (A) vegyület lévő amincsoportok számához viszonyítva. Különösen előnyösen használunk 10–30%, és még előnyösebben 10–200 mól% foszgén felesleget az (A) vegyületben lévő amincsoportok számához viszonyítva.

20 Meg kell jegyezni, hogy nagyobb mennyiségben a reakciót nem segítjük elő, különösen a termelés szempontjából.

25 A találmány szerinti eljárás során a reagenseket úgy hozzuk érintkezésbe, hogy legalább egy (A) vegyületet és foszgént vezetünk be önmagában, vagy híg hordozó gáz jelenlétében.

30 A híg hordozó gáz bármilyen hígítógázt jelenthet, amely közömbösen viselkedik a reagensekkel és a termékekkel szemben. Inert gázokon kívül, különösen nitrogénen kívül használhatjuk még az (A) vegyület és a foszgének hígítására használt oldószer gőzét is. Oldószerként választhatunk különösen benzolt, xilolt, ortodiklór-benzolt vagy monoklór-benzolt.

35 Ha az (A) vegyületet feloldjuk oldószerben, akkor a vegyület mielőtt a foszgénnel érintkezésbe hoznánk, az oldószerben 3–30 tömeg%-ban van jelen. Ez a koncentráció előnyösen 10–20 tömeg%.

40 A találmány szerinti reakciót tehát mozgó keverő nélküli reaktorban hajtjuk végre. A találmány szerinti reakciót bármilyen anyagból készült reaktortípusban végrehajthatjuk, amely kompatibilis a műveleti körülményekkel, így különösen olyan reaktorban hajthatjuk végre, melynek anyaga üveg, acél, ötvözet vagy zománc.

45 A reaktor alakját tekintve a reakciót előnyösen cső alakú reaktorban végezzük, bár más formák sincsenek kizárva. A reagenseket különböző módon vihetjük be a reaktorba, előnyösen befecskendezzük a reagenseket egy fúvóka segítségével. Ez lehet például két koncentrikus csőből álló fúvóka, az egyik a másikba illesztve, és így egy központi részt és egy gyűrűs részt képeznek. Az (A) vegyületet és a foszgént adott esetben hordozó gázban hígítva, így a centrális vagy a gyűrűs részen keresztül vezethetjük be, a két megoldás között nincs különbség.

50 A találmány egyik előnyös megvalósítása szerint a reagenseket olyan körülmények között vezetjük be a reaktorba, hogy a reagensek érintkezési felületén egy turbulens rendszer alakul ki. Meg kell azonban jegyezni, hogyha a reagenseket laminális; azaz rétegelt rendszerben vezetjük be, az sincs kizárva.

A reagens elegy Reynolds-féle száma az érintkezési területen legalább 3000, előnyösen legalább 5000, és méginkább előnyösen legalább 8000.

Például a Reynolds-féle szám ilyen értékét úgy lehet megvilágítani különösen, hogy a reagensek gáz elegyének sebessége, mellyel a bevezetés történik, 2–6 mm-es csőátmérő esetében 3 és 15 m/sec között van. Az ilyen alacsony gázsebességek előnye, hogy korlátozott a reaktor anyagának eróziója. A reagensek gázegyének sebességén kívül ezt a turbulens rendszert hasonló módon kaphatjuk a reaktor speciális geometriája révén, például ha a reaktor falait összehúzzuk, vagy statikus akadályok elrendezésével, például áramlásirányítók elhelyezésével érjük el a kívánt hatást. Kombinálhatjuk is a gáz reagens elegy sebességét, és a reaktor geometriáját, adott esetben beleértve a belső akadályokat vagy más, szakember számára ismert eszközöket.

Egyszerűen és előnyösen az elegy turbulens rendszerben történő tartására nincsen szükség, ha már a reagensek érintkezésbe kerültek. Különösen megfelelő a dugattyúhoz hasonló típusú áramlás, ilyenkor a konverzió foka a reaktor tengelye mentén növekszik. Ily módon az elegy sebessége az érintkezési terület után és a reaktor előtt 15 m/sec-től olyan alacsony sebességig változhat, mint 0,5 m/sec, a fenti átmérőkre vonatkoztatva.

A reagensek tartózkodási ideje a reaktorban előnyösen 1–15 mp között van. A találmány egy előnyös megoldása szerint a reagensek tartózkodási ideje a reaktorban 3–6 mp közötti.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a reakcióidő ilyen nagyságrendben nem csökkenti a foszgézési reakció termelését, a reagensek hőérzékeny természete, és a kapott termékek hőérzékeny természete ellenére sem.

A találmány szerinti foszgézés hőmérséklete rendszerint 250–500 °C között van. Közelebbről, a reakció hőmérsékletét 300 és 400 °C között határozzuk meg. A reakció hőmérsékletén a reaktorban uralkodó hőmérsékletet értjük.

Egy előnyös megoldás szerint a reagenseket, mielőtt a reaktorban érintkeznének egymással, előmelegítjük. Az előmelegítési hőmérséklet rendszerint hasonló nagyságrendű, mint amilyen a foszgézést hajtjuk végre.

Abban az esetben, ha az (A) vegyületet oldószer jelenlétében alkalmazzuk, a reagens feloldását az oldószerben rendszerint előzőleg végrehajtjuk folyadék fázisban. A kapott elegyet ezután a reakcióhoz szükséges hőmérsékleten párologtatjuk el, szakember számára ismert módon.

A találmány szerinti reakciót végrehajthatjuk nyomás alatt, csökkentett nyomáson vagy atmoszferikus nyomáson. A különbségnek nincs döntő következménye. Például a reaktorban lévő nyomás 0,5–1,5 bar között változhat. A műveletet előnyösen közel atmoszferikus nyomáson hajtjuk végre.

Ha a foszgézési reakciót végrehajtottuk, a kapott termékeket és a nem reagált reagenseket szakember számára ismert módon választjuk el.

Például izolálhatjuk az izocianátot szelektív kondenzálással megfelelő oldószerből.

Az oldószeret előnyösen úgy választjuk meg, hogy a

forrasi hőmérséklete magasabb legyen, mint a képződött izocianátnak megfelelő karbamoil-klorid bomlási hőmérséklete. Ha ennek a kritériumnak megfelelően választjuk meg az oldószeret, akkor elkerülhető a karbamoil-klorid bomlásának fázisa.

Továbbá, ugyanez az oldószer előnyösen arra is alkalmas, hogy kondenzálódjon azon a hőmérsékleten, amelyen a termékek, különösen a visszamaradó foszgén és a képződött sósav gáz állapotban maradnak.

A kinyert izocianátot ezután tisztítjuk, különösen desztillációval.

Ami a termékeket, például foszgént vagy sósavat illeti, ezeket elbonthatjuk lúgos kezeléssel, például nátrium-hidroxiddal. Önmagában ismert módon el is választhatók, hogy azután újra felhasználhatók legyenek.

A foszgént például a sósavtól desztillációs úton választhatjuk külön, vagy pedig oldószerben, alacsony hőmérsékleten abszorpció útján, majd a foszgézési reakcióba visszavezethető.

A találmány további részleteit a következőkben példákkal illusztráljuk.

#### 1. példa

Egy 250 cm<sup>3</sup>-es rozsdamentes acélcső reaktorba, amelynek hossza 60 cm és átmérője 2,3 cm, és amelyet elektromosan 320 °C-ra melegítünk,

az injektor központi részén keresztül 320 °C-ra előremelegített 2,4-toluilén-diamint vezetünk, ezt ortodiklór-benzollal hígítjuk, az áramlási sebesség 102,5 g/óra, illetve 922,5 g/óra;

– az injektor gyűrűs részén keresztül 515,6 g/óra áramlási sebességgel 320 °C-ra előremelegített gázállapotú foszgént vezetünk (ez körülbelül 200 mól% feleslegnek felel meg az amincsoportok számához viszonyítva).

Az injektálás után a gázállapotú elegy Reynolds-féle száma az érintkezés területén 9000, ez 12 m/sec gázsebességnek felel meg, és a reaktor kijáratánál 2600, ez 0,5 m/sec gázsebességnek felel meg.

A reaktorban a tartózkodási idő 1,8 másodperc.

A reaktorban lévő nyomás 1,3 bar, és a hőmérséklet 320 °C.

A reaktort elhagyó gázegyét 180 °C hőmérsékleten visszafolyató hűtő alatt orto-diklór-benzollal töltött oszlopba visszük. Az 1 bar nyomásnál 250 °C-on forró toluilén-diizocianátot kondenzáljuk, és az oszlop lábánál kinyerjük.

A nem kondenzálható sósavat és foszgént nátrium-hidroxidos mosóoszlopra visszük.

A toluilén-diizocianát termelése a reaktorba bevezetett toluilén-diaminra vonatkoztatva 100%-os konverzió mellett 92%. A maradékok (maradék + toluilén-diizocianát) mennyisége 7,5% mikrodesztillációval mérve.

#### 2. példa

Az 1. példa szerinti reaktorba az alábbi komponenseket vezetjük és melegítjük 320 °C-ra:

– az injektor centrális részén 90 g/óra sebességgel metafenilén-diamint és 810 g/óra sebességgel orto-diklór-benzolt vezetünk, mind a kettőt 320 °C-on gőzzé alakítjuk;

– az injektor gyűrűs részén 515,6 g/óra sebességgel 320 °C-ra előmelegített foszgén gázt vezetünk, ez körülbelül 200 mól% feleslegnek felel meg az amincsoportok számára viszonyítva.

A reaktorban a tartózkodási idő 2 másodperc.

Az egyéb körülmények megfelelnek az 1. példában felsoroltaknak.

A meta-fenilén-diizocianát termelése a bevezetett meta-fenilén-diaminra vonatkoztatva 93%, a maradék tartalma 5,8%.

### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás legalább két izocianát-csoporttal szubsztituált aromás vegyületek előállítására legalább két primer amincsoportot és legalább egy aromás egységet tartalmazó (A) vegyület foszgénnel való reagáltatásával gázfázisban, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót mozgó keverő nélküli, összehúzott falú és/vagy statikus belső akadályokkal felszerelt reaktorban végezzük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy olyan (A) vegyületet használunk, amely legalább két primer amincsoportot, és legalább egy 6–14, előnyösen 6–10 szénatomos aromás egységet tartalmaz, amely szubsztituátlan vagy egy vagy több lineáris, ciklusos, elágazó, telített vagy telítetlen, 1–10, előnyösen 1–6 szénatomos szénhidrogénnel szubsztituált.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy olyan (A) vegyületet használunk, amelyben a fenti aromás egység adott esetben egy vagy több 1–10, előnyösen 1–6 szénatomos alkil-, aril-, alkil-aril- vagy aril-alkil-csoporttal szubsztituált.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy olyan (a) vegyületet használunk, amely (1) képletű, ahol R az aromás egység.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy olyan (1) képletű (A) vegyületet használunk, ahol R jelentése 6–14, előnyösen 6–10 szénatomos aromás egység, amely szubsztituátlan vagy egy vagy több 1–10, előnyösen 1–6 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy (A) vegyületet használunk, amely lehet toluilén-diamin, xililén-diamin vagy fenilén-diamin, önmagában vagy összekeverve, izomerekkel vagy izomerek nélkül.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a foszgént 0 – 300 mól% feleslegben használjuk az (A) vegyületben lévő amincsoportok számára vonatkoztatva.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy foszgén feleslegként előnyösen 10–300, különösen 10–200 mól%-ot használunk az (A) vegyületben lévő amincsoportok mólszámára vonatkoztatva.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy (A) vegyületet és/vagy foszgént használunk önmagukban vagy híg hordozógáz jelenlétében.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (A) vegyületet vagy vegyületeket 3–30, előnyösen 10–20 tömeg % koncentrációban használjuk az oldószerben.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy cső alakú reaktort használunk.

12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagenseket adott esetben hígítva úgy vezetjük a reaktorba, hogy a reagensek érintkezésénél turbulens rendszer alakul ki.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagenseket olyan körülmények között vezetjük be, hogy a reagensek elegyének Reynolds-féle száma az érintkezés területén legalább 3000, előnyösen legalább 5000, különösen legalább 8000.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagenseket olyan körülmények között vezetjük be a reaktorba, hogy a bevezetett reagensek gázelegyenek sebessége 3–15 m/sec, 2–6 mm-es reaktor csőátmérő mellett.

15. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagenseket adott esetben hígítva úgy vezetjük be a reaktorba, hogy a reagensek érintkezésénél egy réteges, azaz lamináris rendszer alakul ki.

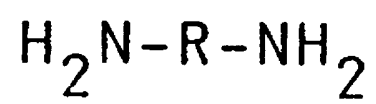
16. Az 1–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a gázelegyet közel dugattyú rendszerben áramoltatjuk, azután, hogy a reagensek érintkezésbe lépnek.

17. Az 1–16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktorban a reagensek tartózkodási ideje 1–15, előnyösen 3–6 másodperc.

18. Az 1–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reagenseket 250–500, különösen 300–400 °C közötti hőmérsékleten hozzuk érintkezésbe.

19. Az 1–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az eljárást közel atmoszferikus nyomáson végezzük.

20. Az 1–19. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1–19. igénypontok bármelyike szerint kapott legalább két izocianát csoporttal szubsztituált aromás vegyületet szelektív kondenzálással izoláljuk olyan oldószerben, amelynek forráspontja magasabb, mint a fent említett aromás vegyületnek megfelelő karbamoil-klorid bomlási hőmérséklete.



(1)