

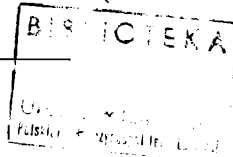


Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono:

19.VII.1966 (P 115 703)

Pierwszeństwo:



Opublikowano:

25.IV.1968

Kl. 12 o, 22

MKP C 07 c 161/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Mieczysław Wolff, Halina Stegner

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania toluilenodwuizocyjanianów z dwunitrotoluenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania toluilenodwuizocyjanianów z dwunitrotoluenów. Toluilenodwuizocyjaniany znajdują szerokie zastosowanie do otrzymywania tworzyw poliuretanowych. Surowcem wyjściowym w procesie prowadzonym według wynalazku jest 2,4-dwunitrotoluen lub mieszanina 2,4- i 2,6-dwunitrotoluenów, które przez działanie wodorem w podwyższonej temperaturze i zwiększonym ciśnieniu w obecności niklu Raney'a (lub innych katalizatorów) ulegają redukcji w fazie ciekłej, w rozpuszczalniku do odpowiednich toluilenodwuamin.

Znane metody redukcji w fazie ciekłej polegają na prowadzeniu tej reakcji bądź w stanie stopionym bądź w rozpuszczalnikach takich jak niższe alkohole alifatyczne lub ich roztwory wodne. Wszystkie metody otrzymywania toluilenodwuamin na skutek stosowania rozpuszczalników wymagają oczyszczania końcowego produktu przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Operacja ta jest energochłonna i połączona ze stratami produktu, który w czasie destylacji ulega częściowemu zesmoleniu.

Inny sposób otrzymywania toluilenodwuizocyjanianów polega na rozpuszczaniu stałej lub stopionej świeżo destylowanej toluilenodwuaminy w o-dwuchlorobenzenie i następnie poddaniu procesowi fosgenowania. Operacja rozpuszczania toluilenodwuaminy w o-dwuchlorobenzenie jest również energochłonna i połączona z wytworzeniem ubocz-

2

nie pewnej ilości smół, ponieważ toluilenodwuamina ulega łatwo utlenieniu i zesmoleniu. Obecność smół w ciągłym procesie otrzymywania toluilenodwuizocyjanianów jest bardzo niepożądana, ponieważ obniża wydajność i jakość końcowego produktu oraz powoduje zarastanie przewodów rurowych, pomp i aparatów osadami.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku można uniknąć wymienionych niedogodności, opuszczając operację destylacji toluilenodwuaminy po procesie redukcji i następnie operację ponownego jej rozpuszczania. Sposób według wynalazku polega bowiem na zastosowaniu o-dwuchlorobenzenu jako rozpuszczalnika do redukcji dwunitrotoluenów wodorem w obecności katalizatorów takich jak Ni-Raney'a, lub innych stosowanych w procesach redukcji wodorem. Wytworzoną w procesie wodę oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a roztwór aminy poddaje się bezpośrednio procesowi fosgenowania bez wydzielania toluilenodwuaminy. Fosgenowanie wykonuje się znanymi metodami, np. sposobem dwuetapowym lub sposobem ciągłym podanym w opisie patentowym nr 50295.

Według wynalazku proces redukcji prowadzi się w granicach 50—200 at oraz w granicach temperatur 50—170°C przy użyciu katalizatorów takich jak nikiel Raney'a. Wraz ze wzrostem stosowanego ciśnienia ulega skróceniu czas reakcji, ale jednocześnie zwiększa się ilość wydzielonego ciepła

w jednostce czasu. Ze względu na skrócenie czasu reakcji zmniejsza się ilość smół, na skutek krótszego okresu ogrzewania toluilenodwuaminy. Dlatego najkorzystniej jest prowadzić proces pod ciśnieniem 100 at.

Przykład. 200 g mieszaniny dwunitroluenów o składzie 65% 2,4- i 35% 2,6-dwunitrotoluenów rozpuszcza się w 1000 ml o-dwuchlorobenzenu i załadunku do wahlowego autoklawu. Wprowadza się katalizator niklowy w ilości 3% oraz wodór pod ciśnieniem 100 at. Temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 75–110°C. Po zakończeniu redukcji mieszaninę odsacza się od osadu katalizatora i oddestylowuje się wodę pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały po oddestylowaniu wody roztwór toluilenodwuaminy w o-dwuchlorobenzenu poddaje się procesowi fosgenowania dwuetapowego. Do roztworu toluilenodwuaminy oziębnego do temperatury –5°C wprowadza się strumień fosgeny w ilości 400 g w ciągu 4 godzin. Następnie stopniowo ogrzewa się roztwór w strumieniu dalszej ilości 200 g fosgeny aż do uzyskania temperatury 174°C. Gdy roztwór staje się

klarowny wpuszcza się strumień azotu w celu usunięcia resztek fosgeny. Po ostudzeniu oddestylowuje się całkowicie o-dwuchlorobenzon oraz toluilenodwuizocyjanian w celu oddzielenia od smół. Następnie poddaje produkt rektyfikacji na kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga, stosując zmniejszone ciśnienie w granicach 1 do 2 mm Hg. Uzyskuje się 135 g toluilenodwuizocyjanianu będącego mieszaniną izomerów 2,4 i 2,6.

10 Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania toluilenodwuizocyjanianów z dwunitrotoluenów przez redukcję dwunitrotoluenów wodorem w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu w obecności katalizatora, w fazie cieklej w obojętnym rozpuszczalniku organicznym i przez następne fosgenowanie uzyskanej aminy **znamienny tym**, że proces redukcji prowadzi się w środowisku o-dwuchlorobenzenu w temperaturze 50–170°C, pod ciśnieniem 50–200 at, a uzyskaną mieszaninę poreakcyjną po uprzednim usunięciu z niej katalizatora i oddestylowaniu wody, poddaje się w tym samym środowisku bezpośrednio fosgenowaniu znanymi metodami.