

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

73532

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12o,22

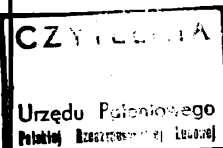
Zgłoszono: 14.06.1971 (P.148780)

MKP C07c 119/04

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 29.03.1975



Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Jerzy Rejdych, Grażyna Cynkowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania izocyjanianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania izocyjanianów ze związków zawierających chlor niejonowy i soli kwasu cyjanowego w środowisku, nie zawierającym aktywnych protonów kwasowych.

Znane są sposoby wytwarzania izocyjanianów z chlorowcopochodnych i cyjanianów metali (np. opis patentowy NRF 1 205 087) w obecności silnie polarnych rozpuszczalników dipolowych nie zawierających aktywnych atomów wodoru. Następuje przy tym wymiana chlorowca na grupę izocyjanianową z wydzieleniem soli, zwykle chlorku metalu, najczęściej NaCl. Ponieważ powstająca grupa izocyjanianowa jest wrażliwa na działanie wilgoci i pod jej wpływem ulega rozkładowi, reakcja powinna przebiegać w środowisku całkowicie bezwodnym.

Obecność nawet niewielkich ilości aktywnych protonów wody powoduje łańcuchową reakcję rozkładu i polimeryzacji izocyjanianów, zmniejszając wydajność produktu. Oprócz wody podobnie szkodliwe działanie mają inne związki zawierające aktywny atom wodoru jak np. alkohole, kwasy.

Całkowite usunięcie związków zawierających aktywne protony z używanych do reakcji surowców jest często niemożliwe lub tak trudne, że ekonomicznie nieopłacalne. Szczególnie trudne jest całkowite usunięcie wilgoci z hydrofilowych rozpuszczalników dipolowych oraz usunięcie resztek alkoholu i chlorowodoru z eterów chlorometylowych, np. eteru metylochlorometylowego, otrzymanych w wyniku reakcji w której udział biorą alkohole

2

i chlorowódor. Nawet całkowicie odwodnione surowce, zwłaszcza rozdrobnione (sole), znów ulegają nawilżeniu przy zetknięciu się z otaczającą atmosferą. Wprowadzenie konwencjonalnych środków odwadniających do mieszaniny reakcyjnej mija się z celem, gdyż pomimo związania wody nie znikają pochodzące z niej aktywne atomy wodoru, które mogą nadal reagować z grupą izocyjanianową lub wydzielać kwas izocyjanowy z cyjanianów. Usunięcie wilgoci bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej, przez wymieszanie jej ze środkami odwadniającymi i odsączenie, jest niemożliwe gdyż mieszanina jest niejednorodna i zawiera cyjaniany metali w fazie stałej. Obecność lotnych, rozpuszczalnych w wodzie składników, uniemożliwia usunięcie wody na drodze destylacji azeotropowej.

Znane jest zastosowanie węgla wapnia jako środka odwadniającego. Węgiel wapnia jest jednakże sołą stosunkowo silnej zasady i bardzo słabego kwasu (stała dysocjacji kwasowej acetyleny wynosi 10^{-14}). Sole b. słabych kwasów i silnych zasad wykazują odczyn zasadowy. Izocyjaniany, jak wiadomo w środowisku zasadowym ulegają reakcji trimeryzacji lub polimeryzacji a np. reakcja polimeryzacji izocyjanianów wobec soli silnych zasad i słabych kwasów, np. cyanku sodowego w niskiej temperaturze, jest znaną metodą otrzymywania poliizocyjanianów (poliamidu — 1). Węgliki metali nie są również obojętne wobec chlorowcopochodnych. Znane są reakcje węglików

metali, w tym również węgliku wapnia, z chloropochodnymi organicznymi, z odszczepieniem chloru wapnia i reagowaniem wydzielonego acetyleny z resztą związków organicznego. Dlatego zastosowanie węglików jako środków odwadniających do chlorowcopochodnych nie było dotychczas opisane. Postawiono sobie za zadanie znalezienia sposobu usuwania z mieszaniny reakcyjnej, podczas syntezy izocyjanianów zanieczyszczeń, zwłaszcza zawierających aktywne atomy wodoru, wpływających ujemnie na przebieg i wydajność reakcji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wszystkie zanieczyszczenia zawierające aktywne protony kwasowe, zarówno wody jak alkoholi i kwasów protonowych można usunąć bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej chlorowcopochodnych, rozpuszczalników i cyjanianów przy pomocy węgliku wapnia bez istotnego rozkładu chlorowcopochodnych oraz rozkładu i polimeryzacji powstających grup izocyjanowych. Szczególnie korzystne wyniki daje zastosowanie karbidu z początku do oczyszczenia nawet bezwodnych eterów chlorometylowych np. metylochlorometylowego, a następnie prowadzenie reakcji syntezy izocyjanianów z tych eterów i cyjanianów metali w obecności węgliku wapnia. Podobnie można oczyszczać inne chlorowcopochodne oraz rozpuszczalniki nie wchodzące w reakcję zwłaszcza hydrofilowe. Węglik wapnia korzystnie jest używać w postaci technicznego produktu handlowego — karbidu. Aktywne atomy wodoru związane z tlenem lub chlorowcem pod działaniem karbidu przekształcają się w praktycznie nieaktywne atomy wodoru związanego z węglem w gazowym acetylenie, który ulatnia się ze środowiska reakcji. Zwiększa się przy tym w sposób istotny wydajność izocyjanianów w porównaniu do syntezy prowadzonej w identycznych warunkach w nieobecności karbidu. Reakcja wiązania zanieczyszczeń przebiega na powierzchni węgliku wapnia, w związku z czym konieczne jest mieszanie mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu reakcji nierozpuszczalne produkty reakcji węgliku wapnia oraz ewentualny nadmiar karbidu można usunąć z mieszaniny reakcyjnej przez zwykłe odsączenie.

Związki lotne można również oddestylować z nad nierozpuszczalnego osadu, najlepiej pod próżnią. W w/w procesie węglik wapnia używa się w takiej ilości, aby dodatkowe wprowadzenie węgliku wapnia nie powodowało dalszego wydzielania produktów gazowych.

Przykład I. 100 części wagowych 95-procentowego eteru metylochlorometylowego miesza się

z 15 częściami wagowymi karbidu ogrzewa do wrzenia i utrzymuje przy wrzeniu pod chłodnicą zwrotną przez 60 minut, chłodzi i odsąca od osadu. Oddzielnie utrzymuje się 30 minut przy wrzeniu z chłodnicą zwrotną mieszaninę 100 g ksylenu, 86 cyjanianu sodu 1 g dwumetyloformamidu i 10 g karbidu. Następnie do wrzącej mieszaniny wkrapla się stopniowo 80,5 g przygotowanego uprzednio eteru metylochlorometylowego i utrzymuje przy wrzeniu z chłodnicą zwrotną przez 5 godzin. Następnie oddestylowuje się izocyjanian metoksymetylowy na kolumnie rektyfikacyjnej. Otrzymuje się w destylacie 6,4 g eteru metylochlorometylowego, który zawraca się z powrotem do reakcji oraz 70,5 g izocyjanianu metoksymetylowego. W ten sposób w toku reakcji przereagowuje jednorazowo 92,8% eteru metylochlorometylowego i osiąga się przy tym wydajność izocyjanianu 88% w stosunku do użytego eteru. W analogicznych warunkach, nie stosując karbidu, pomimo przereagowania 99% eteru metylochlorometylowego wydajność izocyjanianu wynosi tylko 82%.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I z tym, że eteru chlorometylowego nie wygrzewa się uprzednio z karbidem. Otrzymuje się izocyjanian metoksymetylowy z wydajnością 83% w stosunku do użytego eteru metylochlorometylowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania izocyjanianów z odpowiednich chlorowcopochodnych i soli kwasu cyjanowego lub izocyjanowego, **znamienny tym**, że reakcję syntezy izocyjanianów prowadzi się w obecności węgliku wapnia, korzystnie w postaci produktu technicznego — karbidu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję syntezy izocyjanianów prowadzi się w obecności węgliku wapnia, korzystnie w postaci produktu technicznego — karbidu, przy użyciu surowców, z których co najmniej jeden jest uprzednio oczyszczony przy pomocy węgliku wapnia, korzystnie karbidu technicznego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że izocyjaniany wytwarza się z cyjanianu sodowego i eterów chlorometylowych alkoholi, przy czym rozpuszczalniki i/lub surowce ciekłe oczyszcza się przez wygrzewanie i/lub mieszanie z węglikiem wapnia aż do zaprzestania wydzielania się gazowego acetyleny, przy czym węglik wapnia używa się w takiej ilości, aby dodatkowe wprowadzenie węgliku wapnia nie powodowało dalszego wydzielania produktów gazowych.