

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

79549

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.02.1973 (P. 160719)

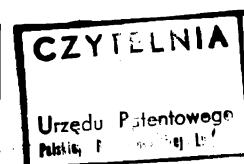
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.1974

Opis patentowy opublikowano: 14.07.1975

Kl. 12o, 22

MKP C07c 119/04



Twórcy wynalazku: Barbara Hadrowicz, Jan Kokociński, Mieczysław Kowalczyk
Ryszard Tadeusz Sikorski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania metoksymetylenoizocyjanianu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metoksymetylenoizocyjanianu, który służy jako monomer do otrzymywania zwłaszcza nowych poliuretanów.

Dotychczas znany sposób otrzymywania metoksymetylenoizocyjanianu polega na reakcji α -eteru chlorometylowego i cyjanianu sodu w środowisku obojętnego rozpuszczalnika w obecności aktywatorów takich jak np. dwumetyloformamid. Proces przebiega w ciągu 5–8 godzin z wydajnością około 86%.

Zasadniczą niedogodnością techniczną tego sposobu otrzymywania jest stosunkowo długi czas procesu, a także konieczność uprzedniego dokładnego odwodnienia substratów, które w czasie transportu, magazynowania i reagowania tych składników nie zabezpieczone są przed zawilgoceniem, co obniża wydajność reakcji i zwiększa czas jej trwania, a także zwiększa stopień zanieczyszczenia produktu związkami nie posiadającymi grup izocyjanianowych. Zanieczyszczony produkt wpływa niekorzystnie na jakość otrzymywanych poliuretanów z takiego monomeru.

Znany jest również sposób otrzymywania metoksymetylenoizocyjanianu, w którym wymienione wady eliminuje się częściowo przez dodatek do środowiska reakcji węgla wapnia w postaci karbidu. Dzięki temu znajdująca się w środowisku reakcji woda reaguje z karbidem.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu wytwarzania jest to, że w wyniku reakcji karbidu z wodą tworzy się acetylen i węgiel wapnia, które w niekorzystny sposób wpływają na stopień zanieczyszczenia środowiska reakcji, a także mogą powodować jej skierowanie w innym kierunku.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie powyższych niedogodności, a zwłaszcza związanie wody oraz wydzielanie nowych produktów ubocznych, oraz wydadne przyspieszenie procesu, zaś zagadnieniem technicznym jest opracowanie sposobu umożliwiającego ten cel.

Zagadnienie to zostało rozwiązane przez dodanie do środowiska reakcji sita molekularnego o średnicy porów 3–4 Å w ilości 0,001–10 części wagowych w stosunku do wsadu, a najlepiej 0,2 części wagowych. Dobór sita molekularnego pod kątem wielkości porów umożliwia selektywną sorpcję związków o mniejszych średnicach cząsteczek w stosunku do związków o większych średnicach. Przy użyciu do reakcji otrzymywania metoksymetylenoizocyjanianu sita molekularnego o wielkościach porów przepuszczalnych jedynie dla wody, a nieprzepuszczalnych dla eteru chlorometylowego i metoksymetylenoizocyjanianu uzyskuje się natychmiastowe i pełne

selektywne zaabsorbowanie wody, a tym samym całkowite odwodnienie środowiska reakcji w każdym stadium jej trwania. Do tego celu najlepiej nadają się sita molekularne o średnicach por 3 i 4 Å użyte w ilości kilku procent wagowych.

Zasadniczą korzyścią techniczną sposobu otrzymywania według wynalazku jest możliwość pełnego odwodnienia środowiska reakcji bez potrzeby uprzedniego odwadniania substratów. W wyniku odwodnienia nie powstają żadne produkty uboczne, a sito molekularne po następnym wydzieleniu ze środowiska reakcji daje się w łatwy sposób zregenerować. Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest to, że znajdująca się w środowisku reakcji woda nie może już reagować zarówno z eterem chlorometylowym jak i produktem reakcji, dzięki czemu nie powstają inne uboczne produkty takie jak głównie kwas solny i formaldehyd, co korzystnie wpływa na osiągnięcie dużych wydajności. Dalszą zaletą sposobu jest to że w obecności sita molekularnego proces otrzymywania metoksymetylenoizocyjanianu przebiega kilkakrotnie szybciej niż bez jego dodatku, przez co stan równowagi końcowej uzyskuje się po 1,5 godziny zamiast po 5–8 godzinach.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d. Do reaktora o pojemności 5 litrów zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną zakończoną rurką z chlorkiem wapnia, termometr, mieszadło kotwicowe i wkraplacz z rurką sięgającą do dna reaktora, wlewa się 2100 części wagowych ksylenu i mieszając dodaje się 1150 części wagowych cyjanianu sodu, 21 części wagowych dwumetyloformamidu oraz 83 części wagowych sita molekularnego o wielkości porów 4 Å. Mieszaninę podgrzewa się do temperatury 115°C i wkrapla się 900 części wagowych eteru chlorometylowego z taką szybkością, aby nie następowało obniżenie temperatury poniżej 80°C, co trwa około 0,5 godziny. Po 1,5 godziny od rozpoczęcia wkraplania eteru chlorometylowego do reaktora podłącza się chłodnicę destylacyjną i odpędza mieszaninę ksylenu, dwumetyloformamidu i metoksymetylenoizocyjanianu. Z reaktora wypłukuje się wodą sól kuchenną, nieprzereagowany cyjanian sodu, oraz sito molekularne, po czym sito molekularne oddziela się od wody drogą dekantacji przepłukuje trzykrotnie wodą i poddaje regeneracji przez suszenie w temperaturze 250°C, natomiast oddestylowaną mieszaninę ciekłych produktów poddaje się rektyfikacji odbierając w temperaturze 90°C metoksymetylenoizocyjanian. Otrzymuje się 770 części wagowych metoksymetylenoizocyjanianu, co stanowi 85% wydajność. Otrzymany metoksymetylenoizocyjanian jest bezbarwną cieczą o temperaturze wrzenia 90°C i ciężarze właściwym 1,032 g/cm³.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania metoksymetylenoizocyjanianu na drodze reakcji eteru chlorometylowego z cyjanianem sodu w obecności ksylenu i dwumetyloformamidu, znamienny tym, że do środowiska reakcji dodaje się sito molekularne o średnicy porów 3–4 Å w ilości 0,001–10 części wagowych korzystnie 0,2 części wagowej w stosunku do masy reakcyjnej.