



(51) МПК
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/04 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008144792/04, 13.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.11.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 14.11.2007 US 61/003,000

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2010 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 20.07.2013 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 5484819 A, 16.01.1996. GB 1041442,
 07.09.1966. US 3859323 A, 07.01.1975.
 EP 0866057 A2, 23.09.1998. RU 2004137019 A,
 27.05.2006.

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, ООО "КВАШНИН,
 САПЕЛЬНИКОВ И ПАРТНЕРЫ", пат.пов.
 В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

**ШТУТЦ Херберт (DE),
 ХАЛЬПААП Райнхард (DE),
 ЛЕВКЕБАНДАРА Тилак Сурен (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE),
 БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС ЛЛСИ (US)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения алифатического изоцианата путем взаимодействия соответствующего первичного амина с фосгеном в присутствии или отсутствии инертной среды. Способ заключается в том, что поток амина подают на фосгенирование в газовой фазе при температуре выше 200°C, но не более 570°C и

абсолютных давлениях от 0,8 бара до 3 бар, причем поток амина имеет среднюю величину полярнографически восстанавливаемых примесей (ПВП) менее 10 молей на миллион молей. Способ позволяет получать слабоокрашенные или бесцветные изоцианаты со сравнительно низкой долей соединений, придающих цвет. 5 з.п. ф-лы, 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/04 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008144792/04**, **13.11.2008**

(24) Effective date for property rights:
13.11.2008

Priority:

(30) Convention priority:
14.11.2007 US 61/003,000

(43) Application published: **20.05.2010 Bull. 14**

(45) Date of publication: **20.07.2013 Bull. 20**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, OOO "KVASHNIN,
SAPEL'NIKOV I PARTNER Y", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**ShTUTT's Kherbert (DE),
KhAL'PAAP Rajnkhard (DE),
LEVKEBANDARA Tilak Suren (US)**

(73) Proprietor(s):

**BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE),
BAJER MATIRIAL'SAJENS LLSI (US)**

(54) **METHOD OF PRODUCING ISOCYANATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing an aliphatic isocyanate by reacting a corresponding primary amine with phosgene in the presence or absence of an inert medium. The method involves feeding an amine stream for gas-phase phosgenation at temperature higher than 200°C but

not higher than 570°C and absolute pressure from 0.8 bar to 3 bar, wherein the amine stream has average polarographically reducible impurities (PRI) of less than 10 moles per million moles.

EFFECT: method enables to obtain slightly coloured or colourless isocyanates with relatively low content of colouring compounds.

6 cl, 2 ex

RU 2 487 865 C2

RU 2 487 865 C2

Изобретение относится к области изоцианатов, в особенности, к способу получения изоцианата.

Фосгенирование алифатических или ароматических аминов для получения изоцианатов может проводиться, особенно предпочтительно, в газовой фазе. Такие процессы, в принципе, известны в течение длительного времени в предшествующих технологиях и теперь приняты в промышленности (EP-B 289840).

Частая проблема состоит в том, что, по любой причине, эти изоцианаты окрашены, или происходят нежелательные побочные реакции в последующих стадиях модификации, например, форполимеризации, образования биуретов или тримеризации, и, в конечном счете, оказывают неблагоприятное влияние на цвет полученных полиизоцианатов. Причины и источники такого изменения цвета множественны, так как не все примеси, присутствующие в подаваемых потоках, неизбежно приводят, в конечном счете, к нежелательному изменению цвета в продуктах прямого процесса или продуктах последующих процессов.

Задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы обеспечить способ получения изоцианата, имеющего светлый цвет, или приводящий к особенно слабо окрашенным, вплоть до бесцветным, полиизоцианатам, в особенности, когда исходные амины, которые используют при фосгенировании, имеют величину ПВП (полярографически восстанавливаемых примесей) менее 60 ммм (молей на миллион молей).

Решение этой задачи достигается предложенным способом получения изоцианата реакцией соответствующего амина с фосгеном в присутствии или отсутствии инертной среды, где поток амина подают на фосгенирование, причем этот поток имеет величину ПВП менее 60 молей на миллион молей (ммм).

Предпочтение отдают потоку амина, имеющему в среднем величину ПВП менее 40 ммм, особенно предпочтительно, менее 20 ммм, наиболее предпочтительно, менее 10 ммм.

Способ по изобретению, предпочтительно, проводят в одну стадию. Для целей настоящего изобретения это означает, что смешивание и реакция исходных материалов, чтобы сформировать продукт, происходит в одной зоне реакции. После того, как продукты покидают зону реакции, предпочтительно, происходит полная реакция вводимых аминогрупп с фосгеном. Особенно ценно стремиться к этому, потому что в ином случае непрореагировавшие аминогруппы могут приводить к формированию хлоргидрата или мочевины, что снижает полный выход изоцианата и, вследствие образования отложений, снижает время, в течение которого может эксплуатироваться реактор.

Предпочтение аналогично отдают непрерывной работе способа по изобретению.

Величину ПВП (полярографически восстанавливаемых примесей) в аминах определяют восстановлением в водных растворах методом дифференциальной импульсной полярографии (ДИП) в присутствии ацетата цинка в качестве внутреннего стандарта (-1,3 В против насыщенного каломельного электрода) при -1,5 В против насыщенного каломельного электрода при статическом электроде из капель ртути (СКРЭ) в атмосфере азота. Величины ПВП рассчитывают из отношения высот пиков и концентрации внутреннего стандарта цинка.

Вычисление количества Zn (мкмоль), добавленного в качестве внутреннего стандарта (в 10 мл основного раствора):

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn}) \times 5 \text{ мл} \times 10 \text{ мл} \times F}{25 \text{ мл} \times 1000 \text{ мл} \times M(\text{Zn})}$$

$n(\text{Zn})$ Количество (мкмоль) ацетата цинка, добавленного в качестве внутреннего стандарта.

$m(\text{Zn})$ Вес (г) дигидрата ацетата цинка, используемого в основном растворе (растворенного в воде в объеме 25 мл и разбавленного в отношении 1:200 водой).

$M(\text{Zn})$ Молекулярная масса дигидрата ацетата цинка: 219,53 г/моль.

F Переводной коэффициент 10^6 мкмоль/моль.

Вычисление величины ПВП

$$w(\text{ПВП}) = \frac{n(\text{Zn}) \times M(\text{амин}) \times I(\text{ПВЗ}) \times 100}{m(\text{амин}) \times w(\text{амин}) \times I(\text{Zn})}$$

$w(\text{ПВП})$: Содержание ПВП (ммм) образца амина

$n(\text{Zn})$ Количество (мкмоль) ацетата цинка, добавленного в качестве внутреннего стандарта

$m(\text{амин})$ Вес (г) используемого амина, подлежащего проверке

$M(\text{амин})$ Молекулярная масса амина (в случае гексаметилендиамина, 116,2 г/моль)

$w(\text{амин})$: Содержание (%) амина в анализируемом образце

$I(\text{ПВП})$ Ток (нА) пика ПВП

$I(\text{амин})$ Ток (нА) пика амина

В способе по изобретению возможно использовать все соединения с функциональными аминогруппами, имеющие, по меньшей мере, одну первичную аминогруппу, предпочтительно, от 1 до 3 аминогрупп, пока поток амина, вводимый в зону реакции, отвечает указанному выше критерию относительно средней величины ПВП. Несущественно, являются ли амины алифатическими, циклоалифатическими, арилифатическими или ароматическими.

Предпочтительные соединения с функциональными аминогруппами обычно имеют до 18 атомов углерода, и если множество аминогрупп присутствует в молекуле, они отделены одна от другой, по меньшей мере, двумя атомами углерода.

Предпочтение отдают использованию аминов указанного выше типа, которые могут быть введены в газовую фазу без разложения.

Особенно подходящими аминами для этой цели являются диамины и триамины на основе алифатических или циклоалифатических углеводородов, имеющих от 2 до 18 атомов углерода. Примеры представляют собой 1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин, ГМДА),

1-амино-3,3,5-триметил-5-аминометилциклогексан (ИФДА) и 4,4'- и/или 2,4'-диаминодициклогексилметан. Предпочтение отдают использованию 1,6-

диаминогексана (ГМДА).

Способ по настоящему изобретению аналогично может быть проведен с использованием ароматических аминов, которые могут быть, предпочтительно, введены в газовую фазу без разложения. Примеры предпочтительных ароматических аминов представляют собой толуолдиамин (ТДА) в виде 2,4 - или 2,6-изомеров или их смеси, диаминобензол, 2,6-ксилидин, нафталиндиамин (НДА) и 2,4'- или 4,4'-метиленди(фениламин) (МДФА) или смеси их изомеров. Среди них предпочтение отдают диаминам, особенно предпочтительно, 2,4- и/или 2,6-ТДА.

Исходные материалы амин и фосген могут также в каждом случае быть поданы вместе с инертной средой в реакционное пространство. Инертная среда представляет собой среду, которая при температуре реакции находится в газовой форме в пространстве реакции и не реагирует с соединениями, возникающими в ходе реакции. Инертную среду обычно смешивают с амином и/или фосгеном перед реакцией, но она также может быть введена отдельно от потоков подачи. Например, могут быть использованы азот, инертные газы, такие как гелий или аргон, либо ароматические соединения, такие как хлорбензол, дихлорбензол, ксилол, окись углерода или двуокись углерода. Предпочтение отдают использованию азота и/или хлорбензола в качестве инертной среды в случае амина, а в случае фосгена предпочтение отдают использованию хлористого водорода, полученного при регенерации фосгена, который был использован в избытке, и/или окиси углерода, азоту и/или хлорбензолу.

Предпочтительно, инертную среду используют в таком количестве, что отношение газовых объемов инертной среды к газовым объемам амина или фосгена составляет от 0,001 до 5, предпочтительно, от 0,01 до 3, особенно предпочтительно, от 0,1 до 1. Инертную среду, предпочтительно, вводят в реакционное пространство вместе с аминами.

Способ по изобретению, предпочтительно, проводят так, чтобы исходные материалы амин и фосген, а также изоцианат, который формируется в зоне реакции, находились в газообразном состоянии в условиях реакции, то есть формирование жидких капель, предпочтительно, исключают.

Фосген используют в мольном количестве от 1,0 до 10 относительно аминогрупп, предпочтительно, от 1,2 до 4 относительно аминогрупп.

Чтобы обеспечить указанные выше условия реакции, температуры в зоне реакции составляют, предпочтительно, более 200°C, особенно предпочтительно, более 260°C, наиболее предпочтительно, более 280°C.

Верхняя предельная температура составляет, предпочтительно, не более 570°C, особенно предпочтительно, не более 500°C.

Реакция фосгена с амином в соответствующей зоне реакции происходит при абсолютных давлениях от >0,1 бара до <20 бар, предпочтительно, от 0,5 бара до 10 бар, особенно предпочтительно, от 0,7 бара до 5 бар, наиболее предпочтительно, от 0,8 бара до 3 бар.

Обычно давление в линиях подачи в зону реакции выше, чем давление, указанное выше непосредственно в зоне реакции. Давление в линиях подачи составляет, предпочтительно, на величину от 20 до 2000 мбар выше, особенно предпочтительно, на от 30 до 1000 мбар выше, чем непосредственно в зоне реакции.

Обычно давление в областях процесса, примыкающих к фактической зоне реакции, предпочтительно, более низкое, чем в зоне реакции непосредственно. Давление там составляет, предпочтительно, на величину от 10 до 500 мбар ниже, особенно предпочтительно, на от 30 до 150 мбар ниже, чем в зоне реакции.

Исходные материалы, предпочтительно, вводят в зону реакции и пропускаются через нее при скорости потока в каждом случае от 3 до 100 м/с, предпочтительно, от 10 до 50 м/с.

5 Скорости потока этих двух исходных материалов, предпочтительно, устанавливают в пределах указанных выше интервалов так, что в зоне реакции достигают среднего времени контакта реакционной смеси аминов и фосгена обычно от 0,01 секунд до менее 15 секунд, предпочтительно, от >0,04 секунд до <10 секунд, особенно предпочтительно, от >0,08 секунд до <5 секунд. Для настоящих целей среднее время
10 контакта представляет собой период времени от начала смешивания исходных материалов до тех пор, пока они не покидают пространство реакции на их пути к стадии обработки. В предпочтительном варианте выполнения изобретения, поток в процессе по изобретению характеризуется числом Боденштейна более 10, предпочтительно, более 100 и особенно предпочтительно, более 250.

15 Размеры реакционного пространства и скоростей потока, предпочтительно, выбирают так, чтобы преобладал турбулентный поток реакционной смеси, то есть поток, имеющий число Рейнольдса, по меньшей мере, 2300, предпочтительно, по меньшей мере, 2700, где число Рейнольдса формируют, используя гидравлический
20 диаметр реакционного пространства.

В результате турбулентного потока достигают узкого интервала времени пребывания, имеющего низкое среднеквадратичное отклонение, менее 10%, предпочтительно, менее 6%.

Зона реакции, предпочтительно, не имеет внутренней подвижности.

25 Зона реакции может быть нагрета/охлаждена через ее внешнюю поверхность. Чтобы построить установки, имеющие высокие емкости, множество реакторных труб может быть соединено параллельно. Однако реакция также может быть проведена адиабатически. Это означает, что нагревающая или охлаждающая энергия не течет
30 посредством инженерных мер через внешнюю поверхность реакционного объема. Реакция, предпочтительно, происходит адиабатически.

После того, как реакционная смесь прореагировала в зоне реакции, необходимо быстрое охлаждение газов после реакции фосгенирования до температуры ниже 150°C, чтобы избежать формирования нежелательных побочных продуктов в
35 результате термического разложения моноизоцианата/диизоцианата/триизоцианата или в результате дальнейшей реакции олигомеризации/полимеризации, поскольку формируемые изоцианаты термически не устойчивы в течение длительного периода при температурах реакции от 260 до 570°C. Охлаждение до температур от 100 до 150°C
40 проводят в одноступенчатом или многоступенчатом промывном устройстве (быстрое охлаждение в промывной колонне) с использованием инертного растворителя, как описано в EP-A1 1403248, колонка 2, строка 39 - колонка 3, строка 18.

Подходящие растворители представляет собой, предпочтительно, углеводороды, которые могут быть, необязательно, замещены атомами галогена, например
45 хлорбензол, дихлорбензол и толуол. Особое предпочтение отдают использованию монохлорбензола в качестве растворителя. Также возможно использовать в качестве растворителя изоцианат или раствор полученного изоцианата, который также может циркулировать через теплообменник, чтобы удалять энергию. В промывном
50 устройстве изоцианат выборочно перемещают в промывной раствор. Растворитель отделяют от остающегося не содержащего изоцианата газа (избыточный фосген, хлористый водород, любая инертная среда и растворитель из промывного устройства) частичной конденсацией, и фосген затем регенерируют, например, посредством

поглощения в моноклорбензоле, а хлористый водород очищают, как описано в предшествующих технологиях, и повторно используют в качестве сырья.

Концентрированный раствор изоцианата, полученный при быстром охлаждении и в промывной колонне, предпочтительно, очищают физическим связыванием (растворением) и химическим связыванием хлористого водорода и фосгена посредством ректификации и разделяют на растворитель, низкокипящие побочные продукты, изоцианат и высококипящие соединения в дальнейших стадиях дистилляции. Предпочтение отдают использованию изоцианата.

Диизоцианаты и/или триизоцианаты, которые могут быть получены таким образом, могут быть использованы, особенно предпочтительно, в производстве полиуретановых покрытий, а также клеев и герметиков. Для этой цели их, предпочтительно, сначала вводят в реакцию, чтобы сформировать олигомерные полиизоцианаты, например изоцианураты, иминооксиадиазиндионы, биуреты, уретдионы, аллофанаты и/или форполимеры, а также, если подходит, блокируют методами, известными в промышленности.

Диизоцианаты и/или триизоцианаты, которые могут быть получены путем доведения до величин ПВП по изобретению, в потоке амина приводят в случае алифатических полиизоцианатов к цветовым индексам Хазена <150 по шкале Американской ассоциации здравоохранения (АРНА), предпочтительно, <100 по АРНА.

Примеры:

Настоящее изобретение далее иллюстрируют, но не ограничивают, следующими примерами.

Определение содержания гидролизуемого хлора (величина ГХ) проводили потенциометрическим титрованием: образец, подлежащий анализу, смешивали с метанолом и нагревали с обратным холодильником в течение 10 минут для формирования уретана. Полученную смесь затем разбавляли водой и гидролизовали кипячением с обратным холодильником. Образующийся здесь ионный хлор титровали аргентометрически, после подкисления азотной кислотой и добавления известной массы хлористого натрия, стандартным раствором нитрата серебра. Титрование проводили при контролируемом смещении (равновесное титрование) с возрастающим введением реагента и автоматической фиксацией точки эквивалентности.

Пример 1

В трубчатом реакторе, снабженном стадией конденсации изоцианата ниже по ходу потока и последующей обработкой изоцианата, непрерывно получали реакцией в газовой фазе гексаметилендиизоцианат из исходных материалов гексаметилендиамина и фосгена. Температуры двух потоков подачи составляли 300°C. Давление в трубчатом реакторе было слегка выше атмосферного в 1400 мбар. Фосген использовали в избытке 100 мол. % от теории. В результате условий адиабатической реакции, температура в реакторе росла до около 450°C.

Гексаметилендиамин, вводимый в реакцию, имел содержание ПВП менее 10 ммм (молей на миллион молей).

Продукт реакции гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) конденсировали после того, как он покидал реактор, отделяли от побочного хлористого водорода, инертных газов и избыточного фосгена и затем очищали последовательной дистилляцией.

Полученный ГМДИ имел содержание гидролизуемого хлора 15 млн. долей.

ГМДИ, полученный таким способом, обрабатывали далее (способом, аналогичным примеру 2 из EP 1158013 A1, стр.5), чтобы сформировать биурет, трифункциональный полиизоцианат, имеющий очень низкое давление паров, который используют в

системах покрытия поверхностей. Биурет фактически является прозрачным и бесцветным с цветовым индексом Хазена 30 по шкале АРНА.

Пример 2 (сравнительный пример)

Пример 1 повторяли при тех же условиях реакции.

5 Гексаметилендиамин, вводимый в реакцию, имел содержание ПВП в интервале от 60 до 80 мм (молей на миллион молей); среднее составляло 75 мм.

ГМДИ, полученный после последовательной дистилляции, имел содержание гидролизуемого хлора 40 млн. долей.

10 ГМДИ, полученный таким образом, обрабатывали далее, как в примере 1, чтобы сформировать биурет, трифункциональный полиизоцианат, имеющий очень низкое давление паров, который используют в системах покрытия поверхностей. Этот биурет имеет легкий желтоватый цвет и цветовой индекс Хазена 80 по шкале АРНА.

15 Хотя изобретение было описано подробно в предшествующем для цели иллюстрации, должно быть понятно, что такие подробности служат исключительно для этой цели и что могут быть сделаны вариации специалистами без отхода от сущности и объема изобретения, за исключением того, что может быть ограничено пунктами формулы изобретения.

20 Формула изобретения

1. Способ получения алифатического изоцианата путем взаимодействия соответствующего первичного амина с фосгеном в присутствии или отсутствии инертной среды, в котором поток амина подают на фосгенирование в газовой фазе при температуре выше 200°C, но не более 570°C и абсолютных давлениях от 0,8 бара до 3 бар, причем поток амина имеет среднюю величину полярнографически восстанавливаемых примесей (ПВП) менее 10 молей на миллион молей.

2. Способ по п.1, в котором фосгенирование амина проводят так, чтобы не происходило формирование жидких капель в зоне реакции.

3. Способ по п.1, в котором инертная среда выбрана из группы, состоящей из азота, окиси углерода, хлорбензола и их смесей.

4. Способ по п.1, в котором давление в линиях подачи амина или фосгена поддерживают на величину от 20 до 2000 мбар выше давления в зоне реакции, а давление в зонах ниже по ходу потока зоны реакции поддерживают на величину от 10 до 500 мбар ниже давления в зоне реакции.

5. Способ по п.1, в котором амин и фосген вводят в зону реакции и пропускают их через нее при скорости потока в каждом случае от 3 до 100 м/с, причем среднее время контакта реакционной смеси аминов и фосгена составляет от 0,01 с до менее 15 с.

6. Способ по п.1, в котором процесс проводят адиабатически.