

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

67 678

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

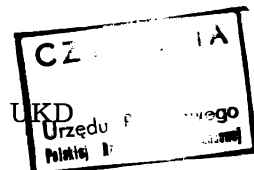
Zgłoszono: 27.X.1969 (P 136 523)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 10.VI.1973

Kl. 12o,22

MKP CO7c 119/04



Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Leonard Szczepkowski, Kry-  
styna Straka, Jerzy Kobierski, Daniel Just,  
Tadeusz Wilusz, Krzysztof Hochman

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz (Polska)

## Sposób wytwarzania izocyjanianów aromatycznych przez fosgenowanie I-rzędowych amin aromatycznych w obecności katalizatora

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-  
nia izocyjanianów aromatycznych przez fosgeno-  
wanie I-rzędowych amin aromatycznych w obec-  
ności katalizatora i w środowisku inertnego roz-  
puszczalnika.

W znanych sposobach fosgenowania amin stosuje  
się katalizatory o charakterze kwasów Lewisa np.  
 $\text{BF}_3$  lub zasady Lewisa, którymi są trzeciorzędowe  
aminy, względnie wzajemne kompleksy tych związ-  
ków. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr  
2.362.648 jako katalizatory stosuje się aromatyczne  
aminy trzeciorzędowe jak np. N,N-dwumetyloani-  
lina, a według opisu patentowego brytyjskiego nr  
574.222 jako katalizatory stosuje się związki typu  
 $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Natomiast według opi-  
sów patentowych St. Zjedn. Am. nr 2.733.254 i  
3.262.960 do reakcji fosgenowania amin jako katali-  
zator stosuje się związki typu  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ .  
Ponadto jako katalizatory stosowane są również  
związki alicykliczne jak np. według japońskiego  
opisu patentowego nr 22.928 z 1962 r. jako katali-  
zator stosuje się N-alkilomorfolinę względnie kom-  
pleksy tych związków z chlorkiem żelaza jak w  
japońskim opisie patentowym nr 17.565 z 1962 r.  
Znane jest również stosowanie jako katalizatorów  
IV-rzędowych soli amoniowych (japoński opis pa-  
tentowy nr 816.138) oraz czterometylomocznika  
(opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2.689.861).

Stosowane obecnie katalizatory fosgenowania  
amin są równocześnie katalizatorami przyspieszają-

2

cymi reakcję polimeryzacji izocyjanianów co jest ich  
dużą wadą. Powoduje to tworzenie się zwiększonej  
ilości produktów ubocznych o charakterze smolist-  
nym typu polimoczników i usieciowanych poliizo-  
cyjanianów trudnych do usunięcia z produktu.  
Obecność substancji smolistych w zwiększonej ilości  
obniża w efekcie wydajność końcową procesu a nie-  
kiedy wręcz przekreśla możliwość prowadzenia pro-  
cesu ze względu na trudności z opanowaniem ope-  
racji końcowego oczyszczania izocyjanianów.  
W konsekwencji stosowanie ich wymaga wielu do-  
datkowych czynności związanych z usunięciem ka-  
talizatora przed właściwą operacją oczyszczania izo-  
cyjanianów jak i zabezpieczeniem stabilności pro-  
duktu w czasie magazynowania.

Znane są sposoby zapobiegania tym niekorzyst-  
nym zjawiskom poprzez dodatek odpowiednich ilości  
chlorków kwasowych typu chlorku acetylu, jak  
to podano w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr  
2.891.983, ale stosowanie ich nie jest jednak wy-  
godne we wszystkich przypadkach.

Niedogodności te eliminuje sposób według wy-  
nalazku. Sposobem według wynalazku znany pro-  
ces fosgenowania I-rzędowych amin aromatycznych  
do izocyjanianów aromatycznych prowadzi się w  
obecności nowego katalizatora w postaci drugorzę-  
dowej aminy takiej jak np. dwumetyloamina, dwu-  
butyloamina, piperydyna, morfolina, metylocyklohe-  
ksyloamina oraz pochodne fosgenowe amin N,N'-  
-karbonyloamina oraz pochodne fosgenowe amin

takie jak N,N'-karbonylodwumorfolina i N,N'-karbonylodwupiperydyna.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku charakteryzuje się umiarkowanym działaniem polimeryzującym i nie wpływa ujemnie na stabilność surówki poreakcyjnej. Katalizator wprowadza się korzystnie do roztworu zawierającego rozpuszczony fosgen, do którego doprowadza się następnie aminę stanowiącą substrat jak też gazowy fosgen. Optymalna ilość wprowadzonego katalizatora musi być dobrana w zależności od rodzaju rozpuszczalnika, temperatury procesu, nadmiaru fosgeny, rodzaju stosowanej aminy. Stwierdzono, że najbardziej korzystne jest stosowanie około 0,01—0,05 części wagowych katalizatora na 1 część wagową aminy.

Stosowane katalizatory w sposobie według wynalazku nie powodują zmian w stabilności surówek poreakcyjnych, co eliminuje operację ich neutralizacji oraz ułatwiają przebieg oczyszczania izocyjanianów przez obniżenie lepkości powstających w tej operacji substancji smolistych. Przy stosowaniu jako substancji pomocniczych drugorzędowych amin, możliwa jest ich częściowa lub całkowita regeneracja. Natomiast stosowanie N,N'-karbonylodwumorfoliny i N,N'-karbonylodwupiperydyny powoduje ich wygodne i bezpieczne użycie ze względu na niską lotność par.

Dodatkową zaletą katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku jest skrócenie czasu trwania syntezy, możliwość stosowania w procesie wyższych stężeń aminy oraz obniżenie temperatury drugiego etapu syntezy, co powoduje zmniejszenie zawartości substancji smolistych w surówce poreakcyjnej.

Katalizator w sposobie według wynalazku stosuje się do fosgenowania takich amin aromatycznych jak: anilina, p-chloroanilina, 3,4-dwuchloroanilina, p-nitroanilina, p-toluidyna, o-fenilenodwuamina, toluilenodwuamina.

**Przykład I.** Do reaktora zaopatrzonego w mieszkadło, termometr, chłodnicę zwrotną umieszcza się 5950 g 17% roztworu fosgeny w chlorobenzenie i 13 g dwuizobutyloaminy. Następnie przepuszcza się przez tę mieszaninę gazowy fosgen wkrapłając jednocześnie 648 g 3,4-dwuchloroaniliny w 1552 g chlorobenzenu w temperaturze 30°C. Po dodaniu reagentów nie przerywając dozowania fosgeny podwyższa się temperaturę do 125°C i utrzymuje ją przez 30 minut. Po zakończeniu reakcji przerywa się dopływ fosgeny, a mieszaninę desorbuje w temperaturze 130°C za pomocą osuszonego azotu. Rozpuszczalnik usuwa się poprzez destylację próżniową otrzymując 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanian z wydajnością 92,5% w przeliczeniu na aminę. Bez dodatku katalizatora otrzymuje się wydajność 71,2%.

**Przykład II.** Prowadząc syntezę analogicznie jak w przykładzie I dodaje się do roztworu fosgeny w chlorobenzenie 13 g dwumetyloaminy. Końcowy produkt otrzymuje się z wydajnością 94,5% w przeliczeniu na aminę.

**Przykład III.** Prowadząc syntezę analogicznie jak w przykładzie I w obecności 10 g N-etyloaniliny

dodaje się do roztworu fosgeny w chlorobenzenie zamiast 3,4-dwuchloroaniliny, 1280 g aniliny. W wyniku reakcji uzyskuje się produkt z wydajnością 92% w przeliczeniu na aminę.

**Przykład IV.** Prowadząc syntezę analogicznie jak w przykładzie I fosgenowano w obecności 10 g piperydyny 16% roztwór p-chloroaniliny w chlorobenzenie. Otrzymano p-chlorofenyloizocyjanian z wydajnością 90,3% w przeliczeniu na aminę.

**Przykład V.** Prowadząc syntezę jak w przykładzie I dodaje się do roztworu fosgeny w chlorobenzenie 15 g morfoliny. Wkrapłając następnie 648 g 3,4-dwuchloroaniliny w chlorobenzenie otrzymano 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanian z wydajnością 91,7% w przeliczeniu na aminę.

**Przykład VI.** Do reaktora zaopatrzonego w termometr, mieszkadło, chłodnicę zwrotną oraz przewód doprowadzający fosgen umieszcza się 1340 g 20% roztworu fosgeny w chlorobenzenie i 8,2 g N,N'-karbonylodwupiperydyny. Następnie przepuszczając przez tę mieszaninę gazowy fosgen, wkrapla się mieszaninę 162 g 3,4-dwuchloroaniliny w 388 g chlorobenzenu, utrzymując temperaturę 30°C. Nie przerywając dozowania fosgeny ogrzewa się mieszaninę do temperatury 120°C i utrzymuje ją przez 20 minut. Po usunięciu nieprzereagowanego COCl<sub>2</sub> i HCl otrzymaną surową masę zateża się a następnie rektyfikuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Końcowy produkt uzyskuje się z wydajnością 97,5% w przeliczeniu na aminę. Prowadząc syntezę bez katalizatora N,N'-karbonylodwupiperydyny otrzymuje się wydajność 67,2%.

**Przykład VII.** Prowadząc syntezę analogicznie jak w przykładzie VI dodaje się do roztworu fosgeny w chlorobenzenie 4,5 g N,N'-karbonylodwumorfoliny. Fosgenując 162 g 3,4-dwuchloroaniliny otrzymano końcowy produkt z wydajnością 99,3% w przeliczeniu na aminę.

**Przykład VIII.** Proces prowadzi się analogicznie jak w przykładzie VI w obecności 8 g metylocykloheksyloaminy z tym, że dodaje się 200 g p-chloroaniliny, zamiast 3,4-dwuchloroaniliny. Uzyskuje się produkt p-chlorofenyloizocyjanian z wydajnością 95,8% w przeliczeniu na użytą aminę.

**Przykład IX.** Prowadząc syntezę analogicznie jak w przykładzie VI fosgenowano w obecności 12 g morfoliny 15% roztwór 3,4-dwuchloroaniliny w chlorobenzenie. Uzyskana wydajność 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu w przeliczeniu na użytą aminę wynosi 94,5%.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania izocyjanianów aromatycznych przez fosgenowanie I-rzędowych amin aromatycznych w obecności katalizatora i w środowisku inertnego rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się drugorzędową aminę taką jak np. dwumetyloamina, dwubutyloamina, piperydyna, morfolina, N-etyloanilina, metylocykloheksyloamina oraz pochodne fosgenowe amin takie jak N,N'-karbonylodwumorfolina i N,N'-karbonylodwupiperydyna.