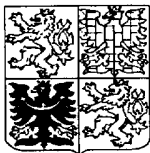


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286 169

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1993 - 1666
(22) Přihlášeno: 13.08.1993
(30) Právo přednosti:
13.08.1992 AT 1992/1630
(40) Zveřejněno: 16.03.1994
(Věstník č. 3/1994)
(47) Uděleno: 02.12.1999
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.02.2000
(Věstník č. 2/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
C 01 C 3/14
C 07 C 209/62

(73) Majitel patentu:

CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M. B. H.,
Linz, AT;

(72) Původce vynálezu:

Hackl Kurt Alfred, Linz, AT;
Müllner Martin, Linz, AT;
Schulz Erich, Ansfelden, AT;
Stern Gerhard, Sonnberg, AT;
Falk Heinz, Linz, AT;

(74) Zástupce:

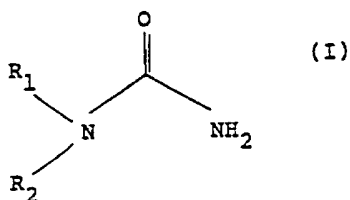
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1,
111 96;

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby kyseliny isokyanaté

(57) Anotace:

Způsob výroby kyseliny isokyanaté, při kterém se N,N-disubstituovaná močovina obecného vzorce I rozloží při teplotě 90 až 400 °C na nesnadno těkavý sekundární amin obecného vzorce R₁R₂NH a na kyselinu isokyanatou, která se odvádí hlavou kolony.



CZ 286169 B6

Způsob výroby kyseliny izokyanaté

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby kyseliny izokyanaté rozkladem N,N-disubstituovaných derivátů močoviny.

10 Dosavadní stav techniky

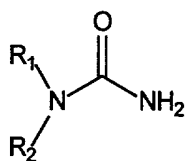
Kyselina izokyanatá představuje vzhledem ke své vysoké reaktivitě cenný stavební kámen, obsahující 1 atom uhlíku, pro syntézu velkého množství sloučenin.

15 Tuto látku je podle evropského patentového spisu č. 124 704 možno získat zahříváním roztavené močoviny ve vířivé vrstvě, uvedeným postupem se získá směs kyseliny izokyanaté a amoniaku. Izolace kyseliny izokyanaté z této směsi však působí potíže vzhledem k tomu, že se při chlazení směsi vytváří izokyanát amonný, který velmi snadno opět izomeruje na močovinu.

20 Z Chemical Abstracts, sv. 81, 1974, str. 172444m a svazek 82, 1975, str. 173135u je znám tepelný rozklad močoviny za současného oddělení amoniaku, při němž vzniká pevný produkt, kyselina kyanurová, kterou je pak možno při teplotě 330 až 600 °C rozložit na kyselinu izokyanatou. Rozklad však probíhá jen pomalu a neúplně. V evropském patentovém spisu č. 416 236 se pak popisuje zlepšené oddělování amoniaku ze směsi kyseliny izokyanaté a amoniaku
25 za přidání terciárních aminů nebo etherů. Vynález si klade za úkol navrhnout nový, jednoduchý způsob výroby kyseliny izokyanaté, při jehož provádění by bylo možno tuto kyselinu získat ve vysokém výtěžku a s vysokou čistotou bez nutnosti zařazení následných izolačních stupňů.

30 Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří způsob výroby kyseliny izokyanaté, který spočívá v tom, že se N,N-disubstituovaná močovina obecného vzorce I



(I),

35

kde

40 R_1 a R_2 jsou stejné nebo různé a znamenají alkylový zbytek o 1 až 24 atomech uhlíku s přímým, rozvětveným nebo cyklickým řetězcem, nesubstituovaný nebo substituovaný alkoxykupinou o 1 až 6 atomech uhlíku nebo fenylový zbytek, nesubstituovaný nebo substituovaný alkylovým zbytkem o 1 až 6 atomech uhlíku, alkoxykupinou o 1 až 6 atomech uhlíku, hydroxykupinou, atomem halogenu, jako chloru nebo bromu, nitroskupinou nebo aminoskupinou,

45

rozloží při teplotě 90 až 400 °C na nesnadno těkavý sekundární amin obecného vzorce $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$, v němž R_1 a R_2 má svrchu uvedený význam a na kyselinu izokyanatou, která se odvádí hlavou kolony.

Alkylovým zbytkem je například methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, sek.butyl, terc.butyl, hexyl, oktyl, decyl, dodecyl, hexadecyl, oktadecyl, cyklohexyl nebo cykloheptyl. Z alkoxykupin o 1 až 6 atomech uhlíku je možno uvést methoxykupinu, ethoxykupinu, propoxykupinu, butoxykupinu nebo hexyloxykupinu. Ze substituovaných fenylových zbytků je možno uvést například tolyl, aminofenyl nebo chlorfenyl.

Zvláště výhodnými výchozími látkami jsou například N,N-dibutylmočovina, N,N-dihexylmočovina, N,N-dioktylmočovina, N,N-didodecylmočovina, N,N-dihexadecylmočovina, N,N-dioktadecylmočovina, N,N-dicyklohexylmočovina a dibenzylmočovina. Tyto substituované deriváty močoviny je možno získat například N-alkylací močoviny, tak jak byla popsána v evropském patentovém spisu č. 471 983.

Substituované deriváty močoviny je možno použít i bez přítomnosti ředidla v kapalně formě nebo ve formě taveniny.

Rozklad je však možno provádět také v ředidle, které je za reakčních podmínek inertní. Z těchto ředidel padají v úvahu například alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako dodekan, hexadekan, oktadekan, toluen a xyleny nebo také ethery, jako diethylenglykoldibutylether nebo parafiny nebo směsi těchto látek. S výhodou se užije zejména hexadekan a diethylenglykoldibutylether.

Je však možno použít jako ředidlo také amin, vznikající při rozkladu močoviny.

Je také možno přidat k reakční směsi rozpouštědlo pro kyselinu izokyanatou, která brání polymeraci kyseliny izokyanaté nebo kyselinu izokyanatou stabilizuje tvorbou komplexů, toto rozpouštědlo je pak po skončené reakci možno kondenzovat v chladiči společně s kyselinou izokyanatou, čímž se získá čirý, dobře zpracovatelný roztok čisté kyseliny izokyanaté. Vhodným rozpouštědlem pro kyselinu izokyanatou jsou například alifatické nebo aromatické uhlovodíky, popřípadě ještě halogenované, například chloroform, methylenchlorid, toluen a xyleny a také ethery, jako tetrahydrofuran, dioxan, diisopropylether, diethylether, terc.butylmethylether, diethoxyethan, dimethoxyethan, diethylenglykoldialkylether nebo triethylenglykolalkylether za předpokladu, že teplota varu použitého rozpouštědla není vyšší, než použitá reakční teplota. Vhodným rozpouštědlem je toluen nebo ether, jako diethylenglykoldibutylether, diethylether, diethoxyethan nebo dimethoxyethan. Je vhodné přidat takové množství rozpouštědla, aby z chladiče byl získán nejvýše 10% roztok kyseliny izokyanaté.

Reakční teplota se v závislosti na použitém derivátu močoviny pohybuje v rozmezí 90 až 400, s výhodou 150 až 300 a zvláště 180 až 260 °C.

Izolaci výsledné kyseliny izokyanaté je možno uskutečnit různým způsobem.

Je například možno postupovat tak, že se kyselina izokyanatá nebo směs kyseliny izokyanaté a rozpouštědla oddestiluje a kondenzuje v chladiči, chlazeném kapalným dusíkem, nebo se absorbuje do některého ze svrchu uvedených vhodných rozpouštědel, jejichž teplota varu však může být vyšší, než reakční teplota.

Ke zlepšenému oddělení sekundárního aminu a kyseliny izokyanaté je možno použít také frakcionační kolonu, přičemž amin, popřípadě stržený spolu s produktem, je možno vymýt kondenzujícím rozpouštědlem znovu zpět do reakční směsi, nebo je možno kyselinu izokyanatou z reakční směsi odvádět proudem inertního plynu, například dusíku nebo oxidu uhličitého.

Uvedené postupy pro izolaci kyseliny izokyanaté je také možno kombinovat. Postup je přitom možno provádět po jednotlivých vsázkách nebo také kontinuálně, například v přístroji pro odpařování v tenké vrstvě nebo ve vyplněné koloně.

Tímto způsobem je možno získat kyselinou izokyanatou ve vysokém výtěžku a s vysokou čistotou. Získanou kyselinu izokyanatou je pak možno skladovat jako takovou nebo ve formě roztoku při teplotě -80 až -20 °C několik týdnů nebo je možno ji okamžitě dále zpracovat po absorpci v rozpouštědle přidáním odpovídající reakční složky.

Sekundární amin, který vzniká při tomto postupu jako druhý produkt je možno čistit například destilací za sníženého tlaku a použít jako výchozí látku pro různé další reakce, nebo je možno materiál ze spodku kolony, který obsahuje kromě sekundárního aminu také malé množství nezreagovaného derivátu močoviny a popřípadě ředidlo, dále přímo použít bez dalšího zpracování pro výrobu substituovaného derivátu močoviny způsobem podle evropského patentového spisu č. 410 168.

Praktické provedení způsobu podle vynálezu bude osvětleno následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

20 Příklad 1

Výroba kyseliny izokyanaté po vsázkách

Ve shodném zařízení, tvořeném reakční nádobou s přívodem pro inertní plyn a pro rozpouštědlo pro kyselinu izokyanatou, s teploměrem, nasazenou vyhřívatelnou, 20 cm dlouhou Vigreuxovou kolonou a chladičem se užije jako předloha 2% roztok dibenzylmočoviny v hexadekanu (1 g/49 g rozpouštědla) a pak se směs zahřívá na 200 °C za současného přivádění proudu dusíku v množství 17 litrů za hodinu. Mimoto se do spodku kolony přivádí diethylether v množství 80 ml za hodinu.

Vznikající kyselina izokyanatá a diethylether se absorbují do nádoby, promývané plynem, chlazené směsí vody a ledu a obsahující diethylether.

Ke stanovení výtěžku se organická fáze z této nádoby extrahuje vodu a obsah kyseliny izokyanaté se potenciometricky titruje dusičnanem stříbrným, nebo se organická fáze extrahuje vodným roztokem hydroxidu sodného a přebytek tohoto hydroxidu se pak stanoví zpětnou titrací kyselinou chlorovodíkovou.

Výtěžek: 86 %.

40 Obdobným způsobem jako v příkladu 1 je možno získat také sloučeniny z příkladů, uvedených v následující tabulce společně s reakčními podmínkami.

Tabulka 1

př. č.	derivát močoviny	ředidlo	Koncentrace roztoku % hmot.	teplota °C	Proud N ₂	rozpuštědlo pro kyselinu izokyanatou	výtěžek %
2	dibenzylmočovina	hexadekan	5	250	7 l/h	diethylether 40 ml/h	57
3	dibenzylmočovina	hexadekan	10	200	17 l/h	diethylether 80 ml/h	50
4	dibenzylmočovina	hexadekan	5	200	17 l/h	diethylether 40 ml/h	69
5	dibenzylmočovina	hexadekan	5	200	34 l/h	–	69
6	dibenzylmočovina	hexadekan	5	200	17 l/h	diethoxyethan 80 ml/h	80
7	dioktylmočovina	hexadekan	5	200	17 l/h	diethylether 80 ml/h	65

5 Příklad 8

Kontinuální postup v zařízení s tenkou odpařovací vrstvou

10 V průběhu jedné hodiny se do zařízení s tenkou odpařovací vrstvou přivádí roztok dioktylmočoviny v hexadekanu s obsahem 5 % hmotnostních dioktylmočoviny, reakční teplota je 230 °C. Do zařízení se přivádí proud dusíku rychlostí 17 litrů za hodinu. Vznikající kyselina izokyanatá se absorbuje do nádoby, obsahující jako předlohu 50 ml toluenu a chlazené vodou s teplotou 15 °C.

15 Ke stanovení výtěžku se extrahuje toluenový roztok hydroxidem sodným a obsah kyseliny izokyanaté se stanoví zpětnou titrací kyselinou chlorovodíkovou.
Výtěžek: 50 %.

20 Příklad 9

Kontinuální výroba ve vyplněné koloně

25 Kolona, vyplněná Raschigovými prstenci a opatřená chladičem se zahřeje na 250 °C a hlavou kolony se přivádí v množství 10 ml/h roztok dioktylmočoviny v hexadekanu s koncentrací 5 % hmotnostních. Do spodku se přivádí 17 litrů dusíku za hodinu. Stripovací plyn a vznikající kyselina izokyanatá se v chladiči chladí na teplotu místnosti a absorbují do baňky s promývacím plynem, chlazené směsí vody a ledové drti a naplněné diethyletherem.

30 Stanovení výtěžku se provádí obdobným způsobem, jako v příkladu 8.
Výtěžek: 86 %.

Příklad 10

Postup se provádí obdobným způsobem, jako v příkladu 9, avšak užije se roztok dioktylmočoviny v diethylenglykoldibutyletheru s koncentrací 5 % hmotnostních, roztok se přivádí rychlostí 10 ml/h, dusík se přivádí v množství 5 litrů za hodinu, reakční teplota je 200 °C.
Výtěžek: 48 %.

Příklad 11

Postup se provádí obdobným způsobem, jako v příkladu 9, avšak užije se roztok dibenzylmočoviny v diethylenglykoldibutyletheru s koncentrací 5 % hmotnostních, roztok se přivádí rychlostí 20 ml/h, jako rozpouštědlo pro kyselinu izokyanatou se užije 80 ml diethyletheru za hodinu, dusík se přivádí v množství 17 l/h a reakční teplota je 200 °C.
Výtěžek: 75 %.

Příklad 12

Postup se provádí obdobným způsobem jako v příkladu 9, avšak užije se roztok dioktylmočoviny v diethylenglykoldibutyletheru s koncentrací 5 % hmotnostních, roztok se přivádí rychlostí 10 ml/h, užije se 80 ml diethylenglykoldibutyletheru za hodinu jako rozpouštědla pro kyselinu izokyanatou, dusík se přivádí v množství 17 l/h a reakční teplota je 240 °C.
Výtěžek: 80 %.

Příklad 13

Postup se provádí obdobným způsobem jako v příkladu 9, avšak užije se roztok dioktylmočoviny v diethylenglykoldibutyletheru v koncentraci 10 % hmotnostních, roztok se přivádí rychlostí 20 ml/h, jako rozpouštědlo pro kyselinu izokyanatou se užije 80 ml diethylenglykoldibutyletheru za hodinu, dusík se přivádí rychlostí 17 l/h a reakční teplota je 240 °C.
Výtěžek: 68 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby kyseliny izokyanaté, vyznačující se tím, že se N,N-disubstituovaná močovina obecného vzorce I



kde

R₁ a R₂ jsou stejné nebo různé a znamenají alkylový zbytek o 1 až 24 atomech uhlíku s přímým, rozvětveným nebo cyklickým řetězcem, nesubstituovaný nebo substituovaný alkoxy-

skupinou o 1 až 6 atomech uhlíku, nebo fenylový zbytek, nesubstituovaný nebo substituovaný alkylovým zbytkem o 1 až 6 atomech uhlíku, alkoxykupinou o 1 až 6 atomech uhlíku, hydroxykupinou, atomem halogenu, jako chloru nebo bromu, nitroskupinou nebo aminoskupinou,

5

rozloží při teplotě 90 až 400 °C na nesnadno těkavý sekundární amin obecného vzorce R_1R_2NH , v němž R_1 a R_2 má svrchu uvedený význam a na kyselinu izokyanatou, která se odvádí hlavou kolony.

10

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako výchozí látka užije N,N-disubstituovaná močovina obecného vzorce I, v němž R_1 a R_2 znamenají přímý, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek o 4 až 20 atomech uhlíku nebo benzylový zbytek.

15

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se rozklad substituované močoviny provádí bez ředidla, nebo také v ředidle, inertním za reakčních podmínek, popřípadě v kombinaci s rozpouštědlem pro kyselinu izokyanatou a/nebo s proudem inertního plynu.

20

4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se provádí za reakční teploty v rozmezí 150 až 300, s výhodou 180 až 260 °C.

25

Konec dokumentu
