

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

104085



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

Zgłoszono: 04.05.74 (P. 170817)

Pierwszeństwo: 04.05.73. Stany  
Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano 01.10.1979

Int. Cl.<sup>2</sup>  
C07C 119/042

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Atlantic Richfield Company, Los Angeles  
(Stany Zjednoczone Ameryki)

## Sposób wytwarzania izocyjanianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania izocyjanianów przez termiczny rozkład estru kwasu karbaminowego.

Konwersja estrów kwasów karbaminowych do odpowiednich izocyjanianów i alkoholi była przedmiotem szerokich badań. W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2409712 (1946 r.) opisano pirolizę podstawionych przy atomie azotu estrów kwasu karbaminowego w fazie ciekłej pod ciśnieniem mniejszym od atmosferycznego dającą izocyjanian i alkohol. I tak, ester etoksyetoksyetylowy kwasu N-laurylokarbaminowego poddawano pirolizie w fazie ciekłej, w temperaturze 210°C—230°C, pod wysoką próżnią 2 mm Hg (czasu reakcji nie podano) uzyskując izocyjanian laurylu i etoksyetoksyetanol. Wydajność izocyjanianu wynosiła 75%. Zastosowanie tak wysokiej próżni stwarza poważne problemy przy prowadzeniu procesu w skali technicznej i w konsekwencji nie wydaje się możliwe, aby proces ten zrealizowany był w dużej skali. Inne przykłady wykazują znacznie mniejsze wydajności spadające do 37%.

W artykule w Journal of the American Chemical Society, str. 5495 i następne (1958 r.), Dyer i inni opisali termiczny rozkład monomerycznych karbaminianów typu RNHCOOR', w temperaturze powyżej 200°C, dający izocyjanian i alkohol. Autorzy jednak wskazują, że dwukarbaminiany wytworzone z metyleno-bis(4-fenylizocyjanianu)butanolu-1, 2,2-dwumetylopropanolu-1 oraz alkoholu

2

benzylowego, a także polikarbaminiany z metyleno-bis-4-fenylizocyjanianu) i heksandiolu-1,6 w czasie pirolizy w temperaturze 300°C dają dwutlenek węgla i macierzysty alkohol lub diol, a także dają pozostałość aminową pochodzącą z karbaminianu benzylu lub polikarbaminianu.

W innym artykule w Journal of the American Chemical Society, str. 2138 i następne (1959 r.), Dyer i inni wskazali, że karbanilan etylu (N-fenylkarbaminian etylu) daje izocyjanian fenylu z wydajnością 60—75% molowych w przeliczeniu na rozkładany karbanilan, w ciągu 6 godzin i 44—30%, w ciągu 4 godzin oraz alkohol, przy ogrzewaniu do temperatury 200°C pod ciśnieniem odpowiednio niskim (60—120 mm Hg) do odparowania alkoholu, lecz dostatecznie wysokim, aby nie odparował izocyjanian. Nawet w takich warunkach tworzą się również inne produkty. Pod ciśnieniem atmosferycznym nie uzyskuje się izocyjanianu fenylu, chociaż rozkładowi ulega 70% karbanilanu etylu. W temperaturze 250°C i pod ciśnieniem atmosferycznym karbanilan  $\alpha$ -metylobenzylu daje w znaczniejszych ilościach anilinę,  $\alpha$ -metylobenzylolanilinę, styren i dwutlenek węgla.

Dwukarbaminiany takie jak heksano-1,6-dwukarbaminian dwu-(2-acetoksyetylowy) zgodnie z opisem patentowym St. Zjedn. Am. nr 3054810 (1962 r.) można destylować w obecności zasadowego katalizatora, jak np. trójbenzylamina, pod obniżonym ciśnieniem, np. 6 mm Hg w tempera-

turze 215–260°C, uzyskując dwuizocyjanian heksametyleny z wydajnością 40%. Bez katalizatora wydajność wyniosła tylko 17%.

W opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1247451 (1971 r.) opisano wytwarzanie organicznych izocyjanianów na drodze niekatalitycznej pirolizy uretanów w temperaturze powyżej 250°C, lecz z niekorzystnie małą wydajnością. Przy zastosowaniu niższych temperatur wytworzony izocyjanian i alkohol reagują ponownie tworząc wyjściowy uretan. Potwierdza to wspomniane wcześniej prace, w których stosowano różne katalizatory i różne dobrane obniżone ciśnienia w przypadku poszczególnych karbaminianów. Wspomniany opis Wielkiej Brytanii zawiera propozycję pirolizy tolueno-2,4-dwukarbaminianu dwuetylowego w obecności katalizatora typu kwasu Lewisa, jak np. chlorek żelazowy do wytwarzania tolueno-2,4-dwuizocyjanianu (TDI), ściślej 2,4-dwuizocyjanianotoluen. Uzyskiwano wydajność około 59% moli. Ogólnie biorąc reakcję tę prowadzi się w temperaturze 400–600°C w obecności katalizatora i pod zmniejszonym ciśnieniem, powodującym odparowanie reagentów, przy czym z oparów wydziela się organiczny izocyjanian stanowiący produkt.

W japońskiej publikacji patentowej z dnia 19 stycznia 1973 r. zamieszczonej w Biuletynie Patentowym Japońskiej Agencji Patentowej nr 1973-1653 opisano szczególnie sposób wytwarzania alkiloizocyjanianów o niższych rodnikach alkilowych, z odpowiednich N-alkiloarylokarbaminianów o grupie alkilowej zawierającej 1–4 atomy węgla przez termiczny rozkład prowadzony w temperaturze wyższej od 200°C, a niższej od temperatury wrzenia zastosowanego jako środowisko reakcji węglanu dwuetylowego. Zastosowanym węglanem dwuetylowym są estry dwufenylove kwasu węglowego, tj. estry kwasu nieorganicznego.

W przeciwieństwie do powyższego sposobu w rozwiązaniu podanym w niniejszym zgłoszeniu jako rozpuszczalnik stosowane są estry organicznych kwasów karboksylowych, jak np. ftalan dwu-(2-etyloheksylu). Poza tym, sposobem według wynalazku wytwarzane są aromatyczne izocyjaniany o wyższej temperaturze wrzenia, tak że produkt może mieć temperaturę wyższą lub niższą od użytego rozpuszczalnika lub wytworzonego odpowiedniego alkoholu. Związki te wytwarzane są z estrów aromatycznych kwasów karbaminowych, a nie z N-alkiloarylokarbaminianów jak w zgłoszeniu japońskim.

Tak więc sposobem opisanym w wyżej przytoczonym zgłoszeniu japońskim nie można wytworzyć izocyjanianów związków aromatycznych o wyższej temperaturze wrzenia, otrzymywanych z doskonałą wydajnością według niniejszego wynalazku.

Chociaż monokarbaminiany można bez użycia katalizatora poddać pirolizie do monoizocyjanianu i alkoholu przy zastosowaniu podwyższonych temperatur i obniżonych ciśnień, to jednak uzyskane wydajności są niepożądanie niskie. Podobnie niektóre dwukarbaminiany poddawano pirolizie do dwuizocyjanianów i alkoholi, lecz wydajność reakcji była zwykle niezadawalająco niska dla

celów przemysłowych, a ponadto w większości przypadków głównym produktem rozkładu były aminy i dwutlenek węgla, a nie pożądanego dwuizocyjanian. We wspomnianym wcześniej opisie patentowym Wielkiej Brytanii stwierdzono również konieczność stosowania podwyższonej temperatury i obniżonego ciśnienia, oprócz katalizatora typu kwasu Lewisa, jak chlorek żelazowy, co czyni ten proces wysoce niekorzystnym z punktu widzenia zastosowania przemysłowego z uwagi na silne własności korozyjne takich kwasów.

Niniejszy wynalazek pozwala uniknąć tych problemów oraz innych trudności, związanych z przedstawionymi wyżej dotychczas znanymi sposobami. Sposób według wynalazku można realizować pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym bądź zmniejszonym. Wynalazek nie wymaga również użycia katalizatorów i daje bardzo wysoką wydajność izocyjanianu i alkoholu. Sposób ten można stosować ogólnie do estrów kwasów karbaminowych, lecz jest on szczególnie użyteczny do wytwarzania mono- i dwuizocyjanianów z odpowiednich estrów kwasów mono- i dwukarbaminowych.

Niniejszy wynalazek dotyczy więc sposobu wytwarzania izocyjanianów z karbaminianów na drodze oddziaływania podwyższonej temperatury na karbaminian w organicznym rozpuszczalniku obojętnym względem karbaminianu. Jako rozpuszczalnik stosuje się taki związek, który jest rozpuszczalnikiem wspomnianego estru, jest substancją ciekłą i trwałą w temperaturze reakcji rozkładu i nie reaguje z izocyjanianem wytworzonym w wyniku reakcji rozkładu. Rozpuszczalnikiem takim może być jeden lub większa liczba odpowiednich węglowodorów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że jako ester kwasu karbaminowego stosuje się ester o wzorze  $R(NHCOOR')_x$  lub  $(RNHCOO)_xR'$ , gdzie  $x$  oznacza 1, 2 lub 3  $R$  i  $R'$  oznaczają ewentualnie podstawione niereagującymi z izocyjanianami grupami, takimi jak grupy nitrowe, alkilowe lub atomy chlorowca rodniki alifatyczne, cykloalifatyczne, arylove lub alkiloarylove albo alkohylalkilowe, przy czym rodniki te mogą zawierać jedno wiązanie podwójne, jak i nie więcej niż 32 atomy węgla, a korzystnie oznaczają rodniki alifatyczne zawierające do 18 atomów węgla i ewentualnie jedno wiązanie podwójne, z tym, że  $R$  i  $R'$  mogą oznaczać jednakowe grupy jeśli  $x$  oznacza wartość liczbową 2 lub 3 i termiczny rozkład tego estru prowadzi się w temperaturze 175–350°C w obecności obojętnego rozpuszczalnika tego estru, wybranego spośród grupy związków charakteryzujących się zdolnością rozpuszczania, w temperaturze reakcji, co najmniej 3–5% wagowych estru kwasu karbaminowego poddawanego rozkładowi, takich jak mieszaniny alkilobenzenów o 9–15 atomach węgla w grupie alkilowej, alifatyczne węglowodory o 4–32 atomach węgla, chlorowcopochodne tych alifatycznych węglowodorów i mononitropochodne tych alifatycznych węglowodorów, albo związki tlenowe typu eterów, ketonów lub estrów, zawierające 4–32 atomy węgla w cząsteczce, a korzystnie takie węglowodory jak czterowodoronaftalen lub o-dwufenylobenzen, a

13,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych tolueno-2,4-dwuizocyjanianu i 12,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych monokarbaminianu, zaś nieprzereagowanego dwukarbaminianu pozostało 12,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych. Wskazuje to, że przy braku rozpuszczalnika ponad 62<sup>0</sup>/<sub>0</sub> dwukarbaminianu ulega rozkładowi bez wytworzenia użytecznych produktów, podczas gdy ta sama reakcja prowadzona w rozpuszczalniku daje znacznie większe wydajności pożądanego produktu.

Przykład XIII. (porównawczy). Doświadczenie analogiczne do opisanego w przykładzie XII, lecz prowadzone w temperaturze 260°C, bez rozpuszczalnika, dało produkt polimeryzacyjny w naczyniu reakcyjnym, tak iż nie udało się go wydobyć. Doświadczenia opisane w przykładach XII i XIII wskazują na konieczność prowadzenia reakcji w rozpuszczalniku, jeśli chce się uzyskać dużą wydajność izocyjanianu.

Przykład XIV. Mieszaninę 10 g tolueno-2,4-dwukarbaminianu dwuizopropylowego i 50 g n-heksadekanu ogrzewano w temperaturze 250°C w strumieniu azotu przepływającym przez roztwór z szybkością 25 l na godzinę. Konwersja do tolueno-2,4-dwuizocyjanianu wyniosła 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> po upływie 1,5 godziny. Doświadczenie to wykazało, że estry kwasów dwukarbaminowych i alkoholi drugorzędowych można przerabiać sposobem według wynalazku.

Przykład XV. Mieszaninę 10,7 g (0,03 mola) dwukarbaminianu 1,6-heksylenu o wzdrze 1 i 50 g n-heksadekanu ogrzewano w ciągu 2 godzin w temperaturze 250°C w strumieniu azotu przepływającym z szybkością 50 l na godzinę. Analiza produktu pobrana w czasie doświadczenia w postaci destylatu wykazała, że w warunkach reakcji wydajność izocyjanianu fenylu wyniosła 57,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych. Pozostały w reaktorze materiał stanowiły nieprzereagowane karbaminiany, tak że przy przedłużeniu czasu trwania reakcji uzyskać można bardzo wysoką wydajność izocyjanianu fenylu.

Przykład XVI. Mieszaninę 10 g tolueno-2,4-dwukarbaminianu dwuetylowego i 50 g n-oktadekanu o czystości technicznej ogrzewano w ciągu 1 godziny w temperaturze 250°C w strumieniu azotu o szybkości 30 l na godzinę. Wydajność toluenodwuizocyjanianu wyniosła 59,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych, a wydajność monokarbaminianu — 24,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych; reakcji nie uległo 1,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych karbaminianu. Maksymalna końcowa wydajność toluenodwuizocyjanianu wynosi więc około 86<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych.

Następne przykłady mają na celu zilustrowanie użycia handlowych alkilatów detergentowych jako rozpuszczalników w procesie według wynalazku.

Przykład XVII. Mieszaninę 10 g tolueno-2,4-dwukarbaminianu dwuetylowego i 50 g handlowego alkilatu detergentowego zawierającego związki o 10—12 atomach węgla w łańcuchu bocznym, z niewielkimi ilościami związków wyższych i niższych (średnia liczba atomów węgla w łańcuchu bocznym przy pierścieniu benzenowym w tym produkcie wynosiła 11,3), ogrzewano przez okres 1 godziny w temperaturze 250°C w strumieniu azotu o szybkości 30 l na godzinę. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono czterohydrofuranem i analizowano na zawartość toluenodwuizocyjanianu

i mono- oraz dwukarbaminianów w odniesieniu do ilości wprowadzonego dwukarbaminianu. Wydajność toluenodwuizocyjanianu wyniosła 52<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowe, a wydajność monokarbaminianu — 41,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych; nieprzereagowanego dwukarbaminianu pozostało 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych. Maksymalna końcowa wydajność toluenodwuizocyjanianu może więc wynieść 97<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych.

Przykład XVIII. Mieszaninę 10 g tolueno-2,4-dwukarbaminianu dwuetylowego i 50 g handlowego alkilatu detergentowego, o długości łańcucha bocznego 10—15 atomów węgla (ponad 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> o długości 12—14 atomów węgla) i o średniej długości łańcucha bocznego połączonego z pierścieniem benzenowym 13 atomów węgla, ogrzewano przez okres 1 godziny w temperaturze 250°C w strumieniu azotu o szybkości 30 l na godzinę. Wydajność toluenodwuizocyjanianu wyniosła 59,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych, a wydajność monokarbaminianu — 25,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych, przy czym nie przereagowało 1,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych dwukarbaminianu. Kończąca maksymalna wydajność toluenodwuizocyjanianu może więc wynieść ponad 86<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych.

W celu pokazania ciągłego przebiegu procesu według wynalazku wykonano poniższe doświadczenia.

Przykład XIX. Alkilat detergentowy stosowany w przykładzie XVII w ilości 100 ml umieszczono w kolbie z dnem kulistym o pojemności 300 ml zaopatrzonej w dwa wloty reagentów, rurkę do wprowadzania azotu, kolumnę Vigreux o długości 30 cm, termometr i rurkę do odprowadzania produktu. Do kolby pompowano z szybkością około 32 ml/godz. roztwór zawierający w 1 ml — 0,12 g tolueno-2,4-dwukarbaminianu dwuetylowego w czterohydrofuranie; jednocześnie do kolby wprowadzono alkilat detergentowy z szybkością około 8—10 ml/godzinę. Ta szybkość dozowania pozwalała utrzymać w kolbie poziom cieczy odpowiadający średniemu czasowi przebywania około 15 godzin. Przez kolbę przepuszczono azot z szybkością 30 l na godzinę. Zawartość kolby utrzymywano w temperaturze 250°C, zaś na szczycie kolumny temperaturę 130°C, dzięki odpowiedniej izolacji. W warunkach ustalonych wydajności toluenodwuizocyjanianu odprowadzanego z kolumny wynosiła 81<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych, przy jednoczesnej wydajności monokarbaminianu 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych. Ponadto w produkcie odprowadzanym bezpośrednio z kolby stwierdzono 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych toluenodwuizocyjanianu 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych monokarbaminianu oraz 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych dwukarbaminianu, co daje sumaryczną wydajność 93<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych.

Przykład XX. W tym samym aparacie, który stosowano w przykładzie XIX prowadzono analogiczną reakcję, lecz zastępując alkilat detergentowy n-heksadekanem. Warunki reakcji były takie same, lecz temperatura szczytu kolumny wynosiła 180°C. W warunkach ustalonych, przy średnim czasie przebywania około 20 godzin, wydajność toluenodwuizocyjanianu odbieranego przez kolumnę wyniosła 84<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowe, przy jednoczesnej wydajności monokarbaminianu — 9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> molowych. Ponadto w produkcie odprowadzonym bezpośrednio z re-

aktora występował 1% molowy toluenodwuzocyjanianu, 2% molowych monokarbaminianu i 1% molowy dwukarbaminianu, co daje sumaryczną wydajność 97% molowych.

W przykładach XVII i XVIII wykazano, że alkilobenzeny zawierające do 15 atomów węgla w łańcuchu bocznym, tj. tzw. alkilaty detergentowe, można stosować jako rozpuszczalniki w sposobie według wynalazku. Przykłady XIX i XX są ilustracją ciągłego prowadzenia procesu i wskazują, jak dużą wydajność można w ten sposób osiągnąć.

We wszystkich powyższych przykładach wykazano wykorzystanie sposobu według wynalazku do wytwarzania izocyjanianów odpowiadających różnym estrom różnych kwasów karbaminowych, na drodze rozpuszczalnikowej metody rozkładu termicznego pod ciśnieniem atmosferycznym.

Uzyskiwane wyniki wskazują, że sposobem według wynalazku uzyskać można wysokie wydajności izocyjanianów nawet wychodząc z estrów kwasów dwukarbaminowych, które dotychczas zwykle w reakcji pirolizy dawały co najwyżej niewielką wydajność izocyjanianów. Szczególnie istotne jest wykazanie, że w konwersji dwukarbaminianu powstaje pośredni monokarbaminian, który w ciągłej reakcji (lub przy zawracaniu) przereagowuje do dwuzocyjanianu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania izocyjanianów przez termiczny rozkład estru kwasu karbaminowego w podwyższonej temperaturze w obecności cieczy

organicznej prowadzony do wytwarzania i oddzielnego odzyskania izocyjanianu i alkoholu, **znamienny tym**, że ester kwasu karbaminowego o wzorze  $R(NHCOOR')_x$  lub o wzorze  $(RNHCOO)_xR'$ , gdzie  $x$  oznacza 1, 2 lub 3,  $R$  i  $R'$  oznaczają ewentualnie podstawione niereagującymi z izocyjanianami grupami, takimi jak grupy nitrowe, alkilowe lub atomy chlorowca rodniki alifatyczne, cykloalifatyczne, aryłowe lub alkiloaryłowe albo alkoksyalikilowe, przy czym rodniki te mogą zawierać jedno wiązanie podwójne, jak i nie więcej niż 32 atomy węgla, a korzystnie oznaczają rodniki alifatyczne zawierające do 18 atomów węgla i ewentualnie jedno wiązanie nienasycone, z tym że  $R$  i  $R'$  mogą oznaczać jednakowe grupy jeśli  $x$  oznacza wartość liczbową 2 lub 3 poddaje się termicznemu rozkładowi w temperaturze 175–350°C w obecności obojętnego rozpuszczalnika tego estru, wybranego spośród grupy związków charakteryzujących się zdolnością rozpuszczania w temperaturze reakcji co najmniej 3–5% wagowych estru kwasu karbaminowego, takich jak mieszaniny alkilobenzenów o 9–15 atomach węgla w grupie alkilowej alifatyczne węglowodory o 4–32 atomach węgla, chlorowcopodobne tych alifatycznych węglowodorów i mononitropochodne tych alifatycznych węglowodorów lub związki tlenowe typu eterów, ketonów lub estrów zawierające 4–32 atomy węgla w cząsteczce, jak i takie węglowodory jak czterowodoronaftalen lub o-dwufenylobenzen, a zwłaszcza n-heksadekan lub n-oktadekan lub mieszaniny tych rozpuszczalników.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek tlenowy typu estru stosuje się ftalan dwu-(2-etyloheksylowy).