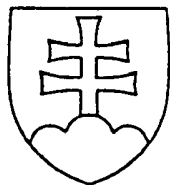


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

717-93

(22) Dátum podania: 08.07.93

(31) Číslo prioritnej prihlášky: A 1630/92

(32) Dátum priority: 13.08.92

(33) Krajina priority: AT

(43) Dátum zverejnenia: 08.06.94

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁵:

C 07 C 263/06,
275/06,
275/28

(71) Prihlasovateľ: CHEMIE LINZ GESELLSCHAFT M.B.H., Linz, AT;

(72) Pôvodca vynálezu: HACKL Kurt Alfred, Dipl. Ing. Dr., Linz, AT;
MÜLLNER Martin, Dipl. Ing. Dr., Linz, AT;
SCHULZ Erich, Ansfelden, AT;
STERN Gerhard, Dipl. Ing. Dr., Ansfelden, AT;
FALK Heinz, Univ. Prof. Dr., Linz, AT;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob výroby kyseliny izokyanatej rozkladom N, H-disubstituovanej močoviny

(57) Anotácia:

Spôsob výroby kyseliny izokyanatej sa realizuje tak, že sa N, N-disubstituovaná močovina rozloží pri vyššej teplote a na ťažko prchavý sekundárny amín a na kyselinu izokyanatú, ktorá sa potom odvádza cez hlavu kolóny.

Spôsob výroby kyseliny izokyanatej

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby kyseliny izokyanatej rozkladom N,N-disubstituovaných derivátov močoviny.

Doterajší stav techniky

Kyselina izokyanatá predstavuje vzhľadom k svojej vysokej reaktivite cenný stavebný kameň, obsahujúci 1 atóm uhlíka na syntézu veľkého množstva zlúčenín.

Túto látku je podľa európskeho patentového spisu EP-A-0 124 704 možné získať zahrievaním roztavenej močoviny vo vírivej vrstve. Uvedeným postupom sa získa zmes kyseliny izokyanatej a amoniaku. Izolácia kyseliny izokyanatej z tejto zmesi však pôsobí ťažkosti vzhľadom k tomu, že sa pri chladení zmesi vytvára izokyanát amónny, ktorý veľmi ľahko opäť izoméruje na močovinu.

Z Chemical Abstracts, zv. 81, 1974, str. 172444m a zväzok 82, 1975, str. 173135u je známy tepelný rozklad močoviny za súčasného oddelenia amoniaku, pri ktorom vzniká pevný produkt, kyselina kyanurová, ktorú je potom možné pri teplote 330 až 600 °C rozložiť na kyselinu izokyanatú. Rozklad však prebieha len pomaly a neúplne. V európskom patentovom spise EP-A-0416 236 sa potom popisuje zlepšené oddeľovanie amoniaku zo zmesi kyseliny izokyanatej a amoniaku za pridania terciárnych amínov alebo éterov. Vynález si kladie za úlohu navrhnúť nový, jednoduchý spôsob výroby kyseliny izokyanatej, pri jeho realizácii by bolo možné túto kyselinu získať vo vysokom výťažku a s vysokou čistotou bez nutnosti zaradenia následných izolačných stupňov.

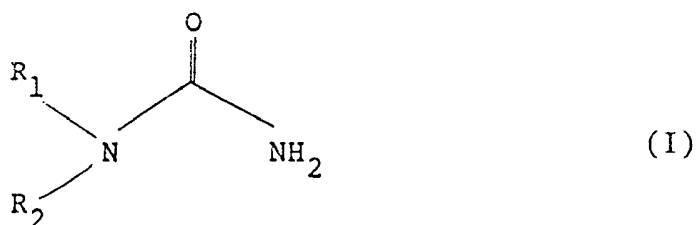
Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvorí spôsob výroby kyseliny izokyanatej, ktorý spočíva v tom, že sa N,N-disubstituovaná

močovina rozloží pri vyššej teplote na ťažko prchavý sekundárny amín a na kyselinu izokyanatú, ktorá sa odvádza hlavou kolóny.

Ako východiskové látky na výrobu kyseliny izokyanatej spôsobom podľa vynálezu sú zásadne vhodné všetky N,N-disubstituované deriváty močoviny, ktoré sa pri zahrievaní rozkladajú na kyselinu izokyanatú a na ťažko prchavý sekundárny amín.

Výhodné sú hlavne N,N-disubstituované deriváty močoviny všeobecného vzorca I



kde

R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú alkylový zvyšok s 1 až 24 atómami uhlíka s priamym, rozvetveným alebo cyklickým reťazcom, nesubstituovaný alebo substituovaný alkoxy skupinou s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenolovým zvyškom alebo fenolový zvyšok, nesubstituovaný alebo substituovaný alkylovým zvyškom s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxy skupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, hydroxy skupinou, atómom halogénu, ako chlóru alebo brómu, nitro skupinou alebo aminoskupinou.

Alkylovým zvyškom je napríklad metyl, etyl, propyl, izopropyl, butyl, sek.butyl, terc.butyl, hexyl, oktyl, decyl, dodecyl, hexadecyl, oktadecyl, cyklohexyl alebo cykloheptyl. Z alkoxy skupín s 1 až 6 atómami uhlíka je možné uviesť metoxy skupinu, etoxy skupinu, propoxy skupinu, butoxy skupinu alebo hexyloxy skupinu. Zo substituovaných fenolových zvyškov je možné uviesť napríklad tolyl, aminofenyl alebo chlorfenyl.

Osobitne výhodnými východiskovými látkami sú napríklad N,N-dibutylmočovina, N,N-dihexylmočovina, N,N-dioktylmočovi-

na, N,N-didodecylmočovina, N,N-dihexadecylmočovina, N,N-dioktadecylmočovina, N,N-dicyklohexylmočovina a dibenzylmočovina. Tieto substituované deriváty močoviny je možné získať napríklad N-alkyláciou močoviny, tak ako bola opísaná v európskom patentovom spise EP-A-0 471 983.

Substituované deriváty močoviny je možné použiť aj bez prítomnosti riedidla v kvapalnej forme alebo vo forme taveniny.

Rozklad je však možné realizovať aj v riedidle, ktoré je za reakčných podmienok inertné. Z týchto riedidiel pripadajú do úvahy napríklad alifatické alebo aromatické uhľovodíky, ako dodekan, hexadekan, oktadekan, toluén a xylény alebo tiež étery, ako dietylenglykoldibutyléter alebo parafíny alebo zmesi týchto látok. S výhodou sa použije najmä hexadekan a dietylenglykoldibutyléter.

Je však možné použiť ako riedidlo aj amín, vznikajúci pri rozklade močoviny.

Je tiež možné pridať k reakčnej zmesi rozpúšťadlo pre kyselinu izokyanatú, ktoré bráni polymerácii kyseliny izokyanatej alebo kyselinu izokyanatú stabilizuje tvorbou komplexov. Toto rozpúšťadlo sa potom po skončení reakcie môže kondenzovať v chladiči spoločne s kyselinou izokyanatou, čím sa získa číry, dobre spracovateľný roztok čistej kyseliny izokyanatej. Vhodným rozpúšťadlom kyseliny izokyanatej sú napríklad alifatické alebo aromatické uhľovodíky, prípadne ešte halogénované, napríklad chloroform, metylénchlorid, toluén a xylény a tiež étery, ako tetrahydrofuran, dioxan, diisopropyléter, dietyléter, terc.butylmetyléter, dietoxyetán, dimetoxyetán, dietylenglykoldialkyléter alebo trietylenglykolalkyléter za predpokladu, že teplota varu použitého rozpúšťadla nie je vyššia ako použitá reakčná teplota. Vhodným rozpúšťadlom je toluén alebo éter, ako dietylenglykoldibutyléter, dietyléter, dietoxyetán alebo dimetoxyetán. Je výhodné pridať také množstvo rozpúšťadla, aby sa z chladiča získal najviac 10 % roztok kyseliny izokyanatej.

Reakčná teplota sa v závislosti na použitej deriváte močoviny pohybuje v rozmedzí 90 až 400, s výhodou 150 až

300 a hlavne 180 až 260 °C.

Izoláciu výslednej kyseliny izokyanatej je možné uskutočniť rôznym spôsobom.

Je napríklad možné postupovať tak, že sa kyselina izokyanatá alebo zmes kyseliny izokyanatej a rozpúšťadla oddestiluje a kondenzuje v chladiči, chladenom kvapalným dusíkom alebo sa absorbuje do niektorého z vyššie uvedených vhodných rozpúšťadiel, ktorých teplota varu však môže byť vyššia ako reakčná teplota.

K zlepšenému oddeleniu sekundárneho amínu a kyseliny izokyanatej je možné použiť aj frakcionačnú kolónu, pričom amín, prípadne strhnutý spolu s produktom sa môže vymyť kondenzujúcim rozpúšťadlom znovu späť do reakčnej zmesi, alebo je možné kyselinu izokyanatú z reakčnej zmesi odvádzať prúdom inertného plynu, napríklad dusíka alebo oxidu uhličitého.

Uvedené postupy pri izolácii kyseliny izokyanatej je tiež možné kombinovať. Postup je pritom možné realizovať po jednotlivých vsádzkach alebo tiež kontinuálne, napríklad v prístroji pre odparovanie v tenkej vrstve alebo vo vyplnenej kolóne.

Týmto spôsobom je možné získať kyselinu izokyanatú vo vysokom výťažku a s vysokou čistotou. Získanú kyselinu izokyanatú je potom možné skladovať ako takú alebo vo forme roztoku pri teplote -80 až -20 °C niekoľko týždňov alebo je možné ju okamžite ďalej spracovať po absorpcii v rozpúšťadle pridaním zodpovedajúcej reakčnej zložky.

Sekundárny amín, ktorý vzniká pri tomto postupe ako druhý produkt je možné čistiť napríklad destiláciou za zníženého tlaku a použiť ako východiskovú látku na rôzne ďalšie reakcie alebo je možné materiál zo spodku kolóny, ktorý obsahuje okrem sekundárneho amínu tiež malé množstvo nezreagovaného derivátu močoviny a prípadne riedidlo ďalej priamo použiť bez ďalšieho spracovania na výrobu substituovaného derivátu močoviny spôsobom podľa európskeho patentového spisu EP-A-0 410 168.

Praktická realizácia spôsobu podľa vynálezu bude vysvetlená nasledujúcimi príkladmi.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad 1

Výroba kyseliny izokyanatej po vsádzkach

Vo vhodnom zariadení, tvorenom reakčnou nádobou s prívodom pre inertný plyn a pre rozpúšťadlo kyseliny izokyanatej, s teplomerom, nasadenou vyhrievateľňou, 20 cm dlhou Vigreuxovou kolónou a chladičom sa použije ako predloha 2 % roztok dibenzylmočoviny v hexadekane (1 g/49 g rozpúšťadla) a potom sa zmes zahrieva na 200 °C za súčasného privádzania prúdu dusíka v množstve 17 litrov za hodinu. Okrem toho sa do spodku kolóny privádza dietyléter v množstve 80 ml za hodinu.

Vznikajúca kyselina izokyanatá a dietyléter sa absorbujú do nádoby, premývanej plynom, chladenej zmesou vody a ľadu a obsahujúcej dietyléter.

Na stanovenie výťažku sa organická fáza z tejto nádoby extrahuje vodou a obsah kyseliny izokyanatej sa potenciometricky titruje dusičnanom strieborným alebo sa organická fáza extrahuje vodným roztokom hydroxidu sodného a prebytok tohto hydroxidu sa potom stanoví spätnou titráciou kyselinou chlorovodíkovou.

Výťažok: 86 %.

Obdobným spôsobom ako v príklade 1 je možné získať tiež zlúčeniny z príkladov, uvedených v nasledujúcej tabuľke spoločne s reakčnými podmienkami.

Tabuľka 1

pr.č.	derivát močoviny	riedidlo	koncentrácia roztoku % hmot.	teplota °C	prúd N ₂	rozpušťa dlo pre kyselinu izokyanatú	výťažok %
2	dibenzylmočovina	hexadekan	5	250	7 l/h	dietyléter 40 ml/h	57
3	dibenzylmočovina	hexadekan	10	200	17 l/h	dietyléter 80 ml/h	50
4	dibenzylmočovina	hexadekan	5	200	17 l/h	dietyléter 40 ml/h	69
5	dibenzylmočovina	hexadekan	5	200	34 l/h	-	69
6	dibenzylmočovina	hexadekan	5	200	17 l/h	dietoxyetán 80 ml/h	80
7	dioktylmočovina	hexadekan	5	200	17 l/h	dietyléter 80ml/h	65

Príklad 8

Kontinuálny postup v zariadení s tenkou odparovanou vrstvou

V priebehu jednej hodiny sa do zariadenia s tenkou odparovanou vrstvou privádza roztok dioktylmočoviny v hexadekane s obsahom 5 % hmotnostných dioktylmočoviny, reakčná teplota je 230 °C. Do zariadenia sa privádza prúd dusíku rýchlosťou 17 litrov za hodinu. Vznikajúca kyselina izokyanatá sa absorbuje do nádoby, obsahujúcej ako predlohu 50 ml toluénu a chladenej vodou s teplotou 15 °C.

Ku stanovení výťažku sa extrahuje toluénový roztok hydroxidom sodným a obsah kyseliny izokyanatej sa stanoví spätnou titráciou kyselinou chlorovodíkovou.

Výťažok: 50 %.

Príklad 9

Kontinuálna výroba vo vyplnenej kolóne

Kolóna, vyplnená Raschigovými prstencami a opatrená chladičom sa zahreje na 250 °C a hlavou kolóny sa privádza v množstve 10 ml/hod roztok dioktylmočoviny v hexadekane s koncentráciou 5 % hmotnostných. Do spodku sa privádza 17 litrov dusíku za hodinu. Stripovací plyn a vznikajúca kyselina izokyanatá sa v chladiči chladia na teplotu miestnosti a absorbujú do banky s premývacím plynom, chladenej zmesi vody a ľadovej drte a naplnenej dietyléterom.

Stanovenie výťažkov sa uskutočňuje obdobným spôsobom ako v príklade 8.

Výťažok: 86 %.

Príklad 10

Postup sa uskutočňuje obdobným spôsobom ako v príklade 9, avšak sa použije roztok dioktylmočoviny v dietylenglykoldibutylétere s koncentráciou 5 % hmotnostných, roztok sa privádza rýchlosťou 10 ml/h, dusík sa privádza v množstve 5 litrov za hodinu, reakčná teplota je 200 °C.

Výťažok: 75 %.

Príklad 11

Postup sa uskutočňuje obdobným spôsobom ako v príklade 9, avšak sa použije roztok dibenzylmočoviny v dietylenglykoldibutylétere s koncentráciou 5 % hmotnostných, roztok sa privádza rýchlosťou 20 ml/h, ako rozpúšťadlo pre kyselinu izokyanatú sa použije 80 ml dietyléteru za hodinu, dusík sa privádza v množstve 17 l/h a reakčná teplota je 200 °C.

Výtazok: 75 %.

Príklad 12

Postup sa uskutočňuje obdobným spôsobom ako v príklade 9, avšak použije sa roztok dioktylmočoviny v dietylenglykoldibutylétere s koncentráciou 5 % hmotnostných, roztok sa privádza rýchlosťou 10 ml/h, použije sa 80 ml dietylenglykoldibutyléteri za hodinu ako rozpúšťadla pre kyselinu izokyanatú, dusík sa privádza v množstve 17 l/h a reakčná teplota je 240 °C.

Výtazok: 80 %.

Príklad 13

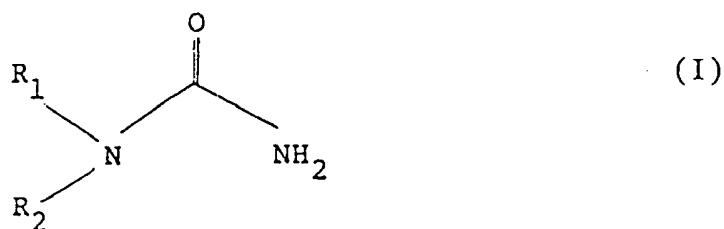
Postup sa uskutočňuje obdobným spôsobom ako v príklade 9, avšak použije sa roztok dioktylmočoviny v dietylenglykoldibutylétere v koncentrácii 10 % hmotnostných, roztok sa privádza rýchlosťou 20 ml/h, ako rozpúšťadlo pre kyselinu izokyanatú sa použije 80 ml dietylenglykoldibutyléteri za hodinu, dusík sa privádza rýchlosťou 17 l/h a reakčná teplota je 240 °C.

Výtazok: 68 %.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby kyseliny izokyanatej, v y z n a č u -
j ú c i s a t ý m, že sa N,N-disubstituovaná močovina roz-
loží pri vyššej teplote na ťažko prchavý sekundárny amín
a na kyselinu izokyanatú, ktorá sa odvádza hlavou kolóny.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a
t ý m, že sa ako východisková látka použije N,N-disubsti-
tuovaná močovina všeobecného vzorca I



kde

R_1 a R_2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú alkylový zvyšok
s 1 až 24 atómami uhlíka s priamym, rozvetveným alebo
cyklickým reťazcom, nesubstituovaný alebo substituova-
ný alkoxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka alebo feno-
lový zvyšok, nesubstituovaný alebo substituovaný alky-
lovým zvyškom s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxyskupinou
s 1 až 6 atómami uhlíka, hydroxyskupinou, atómom halo-
génu, ako chlóru alebo brómu, nitroskupinou alebo ami-
noskupinou.

3. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a
t ý m, že sa ako východisková látka použije N,N-disubsti-
tuovaná močovina všeobecného vzorca I, v ktorom R_1 a R_2 zna-
menajú priamy, rozvetvený alebo cyklický alkylový zvyšok
s 4 až 20 atómami uhlíka alebo benzolový zvyšok.

4. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa rozklad substituovanej močoviny realizuje bez riedidla, alebo tiež v riedidle, inertnom za reakčných podmienok, prípadne v kombinácii s rozpúšťadlom pre kyselinu izokyanatú a/alebo s prúdom inertného plynu.

5. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že reakčná teplota je v rozmedzí 150 až 300, s výhodou 180 až 260 °C.