



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35553 (13) C2

(51) 6 C07C263/10, 265/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

(21) 93002663

(22) 12.10.1993

(24) 16.04.2001

(31) 9212436

(32) 16.10.1992

(33) FR

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Джулак Фаузі, FR, Ревелант Деніс, FR, Вакус Паскаль, FR

(73) РОН-ПУЛЕНК ШИМІ, FR

(56) GB-A-656726

(57) 1. Способ получения ароматических соединений, замещенных, по меньшей мере, двумя группами изоцианатов, путем контакта соответствующего ароматического амина с фосгеном в газовой фазе, **отличающийся** тем, что используют, по меньшей мере, одно соединение (А), относящееся к диамину, соответствующее формуле (I):



в которой R является ароматическим звеном с  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ , предпочтительно с  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ , замещенное или незамещенное одним или несколькими алкильными радикалами с  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ , предпочтительно с  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , и, кроме того, введение реагентов производят при условии, что течение в зоне контакта является турбулентным и число Рейнольдса смеси реагентов на уровне зоны контакта составляет по меньшей мере 3000.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что используют, по меньшей мере, одно соединение (А), которое выбирают из группы, содержащей толуолдиамин, ксиллилендиамин, фенилендиамин отдельно или в смеси, вместе с их изомерами или без них.

3. Способ по любому из пп. 1, 2, **отличающийся** тем, что используют избыток фосгена в пределах молярной доли 0-300% в зависимости от количества функций амина, присутствующего в соединении (А).

4. Способ по любому из пп. 1-3, **отличающийся** тем, что используют избыток фосгена предпочтительно в пределах молярной доли 10-300%, и, в частности, в пределах молярной доли 10-200%, в зависимости от количества функций амина, присутствующего в соединении (А).

5. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что используют, по меньшей мере, одно соединение (А) и (или) фосген отдельно или в присутствии растворяющего газа-носителя.

6. Способ по п. 5, **отличающийся** тем, что используют одно соединение или соединения (А), концентрация по массе которых в указанном растворителе составляет 3-30%, предпочтительно 10-20%.

7. Способ по любому из пп. 1-6, **отличающийся** тем, что используют реактор трубчатой формы.

8. Способ по п. 7, **отличающийся** тем, что указанные выше реагенты вводят в условиях, при которых число Рейнольдса смеси реагентов на уровне зоны контакта составляет предпочтительно, по меньшей мере, 5000 и, в частности, по меньшей мере 8000.

9. Способ по п. 8, **отличающийся** тем, что реагенты вводят в условиях, при которых скорость газовой смеси вводимых реагентов составляет 3-15 м/с при диаметре трубки реактора 2-6 мм.

10. Способ по любому из пп. 1-9, **отличающийся** тем, что газовую смесь получают путем контакта реагентов, который протекает подобно течению, которое создается поршнем.

11. Способ по любому из пп. 1-10, **отличающийся** тем, что его проводят при продолжительности пребывания реагентов в реакторе 1-15 секунд, предпочтительно 3-6 секунд.

12. Способ по любому из пп. 1-11, **отличающийся** тем, что реагенты вводят в контакт при температуре 250-500°C, в частности, при температуре 300-400°C.

13. Способ по любому из пп. 1-12, **отличающийся** тем, что его осуществляют при давлении, близком к атмосферному.

14. Способ по любому из пп. 1-13, **отличающийся** тем, что ароматическое соединение, замещенное, по меньшей мере, двумя группами изоцианатов, которое получают при помощи способа по любому из предыдущих пунктов, отделяют при помощи его избирательной конденсации в растворителе, температура кипения которого превышает температуру разложения хлористого карбамила, соответствующего указанному выше ароматическому соединению.

(19) UA (11) 35553 (13) C2

Настоящее изобретение относится к способу получения ароматических соединений, замещенных, по меньшей мере, двумя группами изоцианатов. В частности, оно относится к способу получения толуолдиизоцианата, его изомеров отдельно или в смеси.

Получение ароматических соединений, замещенных одной или несколькими группами изоцианатов в результате реакции аминов с фосгеном в газовой фазе известно уже давно, хотя реально эта реакция получила широкое распространение только для преобразования монофункциональных аминов.

Так, в заявке на изобретение Великобритании № 656726, поданной от имени фирмы "Монсанто", описано фосгенирование в газовой фазе алифатических моноаминов, например метиламина или этиламина, или ароматических моноаминов, например анилина. Однако, реакция полифункциональных аминов с фосгеном в этой заявке не рассматривается.

В заявке на изобретение Великобритании № 1165831, поданной от имени фирмы "Ай-Си-Ай", описывается реакция в газовой фазе ароматических или алифатических моно- или полифункциональных аминов с фосгеном с целью получения соответствующих изоцианатов, причем реакция протекает в цилиндрическом реакторе, оснащенном подвижным механическим перемешивающим элементом. Такому способу присущи недостатки, связанные с вращающимися деталями механической мешалки, например проблемы обеспечения герметичности оси вращения, проблемы загрязнения и, следовательно, заедания подвижного перемешивающего элемента, возникающего из-за приклеивающихся побочных продуктов реакций.

Следовательно, целью настоящего изобретения является создание способа, свободного от указанных выше недостатков, который относится к получению ароматических соединений, замещенных, по меньшей мере, двумя группами изоцианатов. Предлагаемый изобретением способ характеризуется тем, что в газовой фазе в контакт с фосгеном вводят по меньшей мере одно соединение (А), содержащее по меньшей мере двухфункциональный первичный амин и, по меньшей мере, одно ароматическое звено, а также тем, что реактор, в котором осуществляется контакт этих реагентов, не имеет подвижного перемешивающего элемента.

Следовательно, предлагаемый изобретением способ позволяет получать изоцианаты в результате преобразования указанных выше аминов без необходимости протекания реакции в реакторе, который оснащен подвижным перемешивающим элементом. Таким образом, отпадает необходимость в реакторах, содержащих такие подвижные механические перемешивающие элементы, как описанные, в частности, в заявке на изобретение Великобритании № 1165831.

Ниже приводится более подробное описание предлагаемого изобретением способа.

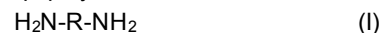
Как говорилось выше, предлагаемый способ заключается в введении в контакт с фосгеном в газовой фазе по меньшей мере одного соединения (А), содержащего по меньшей мере двухфунк-

циональный амин и, по меньшей мере, одно ароматическое звено.

В соответствии с одним конкретным вариантом изобретения, способ осуществляют путем использования по меньшей мере одного соединения (А), содержащего по меньшей мере двухфункциональный первичный амин и по меньшей мере одно ароматическое звено в  $C_6$ - $C_{14}$ , предпочтительно в  $C_6$ - $C_{10}$ , замещенное или незамещенное одним или несколькими насыщенными или ненасыщенными, линейными, циклическими или разветвленными углеводородными радикалами в  $C_1$ - $C_{10}$ .

Если говорить более точно, то указанные выше углеводородные радикалы, замещающие, в случае необходимости, указанные выше ароматические звенья, могут быть выбраны из группы, содержащей алкильные, арильные, алкиларильные и арилалкильные радикалы в  $C_1$ - $C_{10}$ , предпочтительно в  $C_1$ - $C_6$ .

Предпочтительно соединение (А) соответствует следующей формуле:



в которой R - описанное выше замещенное или незамещенное ароматическое звено.

В соответствии с еще одним конкретным вариантом осуществления изобретения, используют, по меньшей мере, одно соединение (А), в котором указанное выше звено R, в случае необходимости, замещается одним или несколькими алкильными радикалами в  $C_1$ - $C_{10}$ , предпочтительно в  $C_1$ - $C_6$ .

В качестве звена R можно, в частности, называть бензольный и нафталиновый циклы, замещенные или незамещенные одним или несколькими метиловыми, этиловыми, пропиловыми, бутиловыми, амиловыми, гексиловыми радикалами и/или их изомерами.

Предпочтительно способ осуществляется путем использования по меньшей мере одного соединения (А), выбранного из группы, содержащей толуолдиамин, коилилендиамин, фенилендиамин; причем, эти соединения могут использоваться отдельно или в смеси, вместе с их изомерами или без них.

Наиболее предпочтительным соединением (А) является толуолдиамин.

В общем, предлагаемый изобретением способ осуществляется при избытке фосгена в пределах молярной доли 0-300% в зависимости от количества функций амина, присутствующего в соединении (А). Предпочтительно избыток фосгена используют в пределах молярной доли 10-300%, и в частности в пределах 10-200%, в зависимости от количества функций амина в соединении (А).

Следует отметить, что большие количества не оказывают никакого влияния на реакцию, в частности на выход реакции.

В соответствии с изобретением, вступающие в реакцию путем контакта реагенты, то есть по меньшей мере одно соединение (А) и фосген, могут вводиться отдельно или в присутствии растворяющего газа-носителя. Под растворяющим газом-носителем подразумевается любой газ, который является растворяющим и инертным по отношению к реагентам и продуктам реакции. Кроме таких инертных газов, как, в частности, азот, в равной степени можно использовать пар раство-

рителя, который предназначен для растворения соединения (А) и /или фосгена. Указанный выше растворитель может быть выбран, в частности, из группы, содержащей бензол, ксилол, ортодихлорбензол, моноклорбензол.

В случае, когда соединение (А) растворяется в растворителе, то до введения его в контакт с фосгеном концентрация соединения в указанном растворителе составляет по массе 3-30%. Предпочтительно эта концентрация составляет 10-20%.

Как говорилось раньше, реакция в соответствии с изобретением, протекает в реакторе, в котором отсутствует подвижный механический перемешивающий элемент. Под подвижным перемешивающим элементом подразумеваются классические механические подвижные перемешивающие средства.

Реакция, в соответствии с изобретением, может осуществляться в любом типе реактора, материал которого совместим с рабочими условиями. Следовательно, реакция может осуществляться, в частности, в реакторе, изготовленном из стекла или стали, легированной или покрытой слоем эмали.

Что касается формы реактора, то реакцию в соответствии с изобретением осуществляют предпочтительно в трубчатом реакторе, хотя заранее не исключаются и другие формы.

Введение реагентов может осуществляться различными методами. Предпочтительно их вводят путем впрыскивания при помощи сопла. Это сопло может состоять, например, из двух concentрических трубок, вставленных одна в другую и образующих центральную и кольцеобразную части. Соединение (А) и фосген, предварительно растворенные в газе-носителе, могут вводиться через центральную или кольцеобразную части.

В соответствии с одним конкретным и предпочтительным вариантом осуществления изобретения, реагенты вводятся в условиях, при которых на уровне зоны контакта указанных реагентов создается турбулентное течение. Однако можно отметить, что не исключается введение реагентов при наличии ламинарного течения.

В частности, число Рейнольдса смеси реагентов на уровне зоны контакта составляет по меньшей мере 3000, предпочтительно, по меньшей мере, 5000 и в частности, по меньшей мере 8000.

В качестве примера, при диаметре трубки в пределах 2-6 мм, такое значение числа Рейнольдса соответствует как раз скорости введения газовой смеси реагентов, равной 3-15 м/с. Преимущество таких низких скоростей введения газов заключается в том, что снижается степень разъедания материала реактора.

Кроме скорости газовой смеси реагентов, которая способствует получению турбулентного течения, такое течение можно также создавать при помощи конкретной формы реактора, например при помощи сужения стенок реактора или также при помощи различных внутренних статических препятствий, например перегородок. Можно также предусмотреть сочетание скорости газовой смеси реагентов с формой реактора, содержащего, в случае необходимости, внутренние препятствия и любые другие средства, известные специалистам в данной области.

Как только простым и удобным образом осуществится введение реагентов в контакт, отпадает необходимость поддерживать турбулентное течение смеси. Следовательно, особенно хорошим является течение, аналогичное создаваемому поршнем, причем степень конверсии возрастает вдоль оси реактора. Таким образом, для указанных выше диаметров трубки скорость смеси после зоны контакта и почти на выходе реактора может изменяться в пределах от 15 м/с до такой незначительной скорости, как 0,5 м/с.

Продолжительность нахождения реагентов в реакторе составляет предпочтительно 1-15 секунд. В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления изобретения, продолжительность нахождения реагентов в реакторе составляет 3-6 секунд.

Неожиданным образом было установлено, что такой порядок величин продолжительности нахождения реагентов в реакторе не вызывает уменьшения выхода реакции фосгенирования, несмотря на теплочувствительный характер реагентов и получаемых продуктов.

Температура, при которой протекает предлагаемая изобретением реакция фосгенирования обычно находится в пределах 250-500°C. В частности, указанная температура реакции находится в пределах 300-400°C. Под температурой реакции подразумевается температура, которая устанавливается в реакторе.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения, реагенты подогреваются перед введением их в контакт в реакторе. Обычно температура предварительного нагрева реагентов относится к тому же порядку величин, что и температура, необходимая для осуществления фосгенирования.

В тех случаях, когда соединение (А) используется в присутствии растворителя, то обычно предварительно осуществляют растворение в жидкой фазе указанного реагента в этом растворителе. Полученная смесь затем выпаривается при температуре, требуемой для реакции, при помощи любых методов, известных специалистам в данной области.

Предлагаемый изобретением способ может быть осуществлен под давлением, пониженным давлением или атмосферным давлением. Например, устанавливаемое в реакторе давление может изменяться в пределах 0,5-1,5 бар абсолютного давления. Предпочтительно способ осуществляют при давлении, которое является близким к атмосферному.

Сразу же после осуществления реакции фосгенирования полученные продукты, а также реагенты, которые не прореагировали, отделяются при помощи любых методов, известных специалистам в данной области.

Продукт изоцианата можно отделить, например, при помощи его избирательной конденсации в соответствующем растворителе.

Для удобства указанный растворитель предпочтительно выбирается таким образом, что его температура кипения превышает температуру разложения хлористого карбамида, соответствующего образовавшемуся изоцианату. Выбор растворителя, отвечающего этому критерию по-

звolyет избежать последующего разложения указанного хлористого карбамида.

Кроме того, этот же растворитель предпочтительно должен обладать способностью конденсироваться при температуре, при которой продукты, в частности оставшийся фосген и образовавшаяся хлористоводородная кислота, сохраняют газообразное состояние.

Затем извлеченный изоцианат очищается, в частности, при помощи перегонки.

Что касается таких продуктов, как фосген или хлористоводородная кислота, то они могут быть разрушены путем обработки такой щелочью, как едкий натр. Они могут быть также отделены при помощи любых известных методов с целью их повторного использования.

Например, фосген может быть отделен от хлористоводородной кислоты путем перегонки, путем адсорбции в растворителе при низкой температуре с последующим возвращением в цикл при осуществлении способа фосгенирования.

Ниже приводятся конкретные примеры, которые ни в коей мере не ограничивают осуществление изобретения.

Пример 1. В трубчатый реактор из нержавеющей стали, вместимостью 250 см<sup>3</sup> (длина 60 см и диаметр 2,3 см), который подогревается электрически до температуры 320°C, вводят: через центральную часть инжектора предварительно нагретый до 320°C и растворенный в о-дихлорбензоле 2,4-толуолдиамин при соответствующих расходах 102,5 г/ч и 922,5 г/ч; через кольцеобразную часть инжектора газообразный фосген, предварительно нагретый до температуры 320°C при расходе 515,6 г/ч (или с избытком, равным приблизительно молярной доле 200% относительно количества функций амина).

После инъекции число Рейнольдса газовой смеси на уровне зоны контакта составляет 9000 (что соответствует скорости газа, равной 0,5 м/с).

Продолжительность пребывания реагентов в реакторе составляет 1,8 секунды.

Абсолютное давление в реакторе составляет 1,8 бар, а температура - 320°C.

Выходящая из реактора газовая смесь вводится в противоточную колонку, наполненную о-дихлорбензолом при 180°C. Толуолдиизоцианат (температура кипения составляет 250°C при абсолютном давлении 1 бар) конденсируется и извлекается у основания колонки.

Неконденсируемые вещества (хлористоводородная кислота, фосген) переносятся в колонку для разрушения при помощи едкого натра.

При коэффициенте превращения, равном 100%, выход толуолдиизоцианата относительно введенного в реактор толуолдиамина составляет 92%.

Содержание отходов [отходы/(отходы + толуолдиизоцианат)], измеренное путем микроперегонки, составляет 7,5%.

Пример 2. В реактор, идентичный описанному в примере 1 и нагреваемый до 320°C, вводят: через центральную часть инжектора *m*-фенилендиамин при расходе 90 г/ч и о-дихлорбензол при расходе 810 г/ч, которые испаряются при температуре 320°C; через кольцеобразную часть инжектора предварительно нагретый до температуры 320°C газообразный фосген при расходе 515,6 г/ч (или с избытком, равным приблизительно молярной доле 200% относительно количества функций амина).

Продолжительность пребывания реагентов в реакторе составляет 2 секунды.

Другие рабочие условия являются идентичными рабочим условиям, описанным в примере 1.

Выход *m*-фенилендиизоцианата составляет 93% относительно вводимого *m*-фенилендиамина при содержании остатков в 5,8%.

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---