

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

110484

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.12.76 (P. 194471)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1981

Int. Cl.² C08G 18/70

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Eugeniusz Gerejczyk, Romuald Klimaszewski,
Krystyna Straka, Leonard Szczepkowski, Tadeusz
Cieśla, Józef Papiński, Stanisław Hernacki, Maria
Mierzwa

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania stabilnych kompozycji poliizocyjanianowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji poliizocyjanianowych przez termiczną obróbkę surowych toluilenodwuzocyjanianów otrzymywanych w procesie fosgenowania mieszaniny toluilenodwuamin w obojętnym rozpuszczalniku.

Znane i powszechnie stosowane sposoby otrzymywania toluilenodwuzocyjanianów (TDI) polegają na fosgenowaniu mieszaniny toluilenodwuamin w obojętnym rozpuszczalniku. Z uzyskanej w ten sposób surówki izocyjanianów oddziela się chlorowodor, nadmiar fosgenu i rozpuszczalnik. Z pozostałej mieszaniny izocyjanianów i produktów ubocznych reakcji oddziela się TDI, najczęściej przez destylację próżniową, natomiast pozostałość podestylacyjna w postaci zestalających się substancji smolistych trudnych do usunięcia z aparatów destylacyjnych, stanowi bezużyteczny odpad.

Trudności z usuwaniem pozostałości można częściowo przezwyciężyć przez pozostawienie w smolach pewnych ilości TDI, poprzez użycie specjalnych aparatów wyparnych, względnie na drodze dodawania substancji pomocniczych, najczęściej w postaci wysokowrzących olejów.

Według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2884 359 i 3 169 141 destylację TDI prowadzi się z dodatkiem wysokowrzących olejów mineralnych, a uzyskaną mieszaninę olejów i substancji smolistych poddaje się spalaniu.

Znane są również metody wykorzystania pozo-

2

stałości podestylacyjnych do otrzymania amin przez poddanie ich hydrolizie wodą, kwasem solnym lub wodnymi roztworami zasad jak to podano w opisach patentowych Wielkiej Brytanii nr 795 639, Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 225 094, 3 331 876.

Według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 140 305 i 3 457 291, TDI odzyskuje się z pozostałości podestylacyjnej przez destylację w wyparkach cienkowarstwowych z mechanicznym rozprowadzeniem filmu pod ciśnieniem rzędu 0,7 do 5 mm sł. Hg. Suchą pozostałość o małej zawartości TDI przeznacza się do spalania lub poddaje się krakingowi termicznemu w wirującej wyparce typu młyna kulowego w temperaturze 200—300°C pod ciśnieniem 1—700 mm sł. Hg.

Według opisu patentowego Japonii nr 16 306 z 1968 roku smoły podestylacyjne stosuje się jako wypełnienie do płyt paździerzowych, natomiast według opisu patentowego RFN nr 1.229 720 smoły te miesza się z innymi izocyjanianami i przeznacza do otrzymywania nowych rodzajów izocyjanianów.

Znane są również opisy patentowe Francji nr 1 376 226 i Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 282 975 według których pozostałość podestylacyjną wygrzewa się w temperaturze 130—180°C w obecności fosgenu, a otrzymana w ten sposób mieszanina wykazuje dużą stabilność w trakcie magazynowania i może być stosowana do syntezy

pianek poliuretanowych. Ponadto znane są metody modyfikacji składu pozostałości podestylacyjnej przez kopolimeryzację z akrylanami i winylobenzenami jak to podano w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 316 285 i 3 245 941.

Według opisu patentowego Japonii nr 22 223 z 1971 roku jakość kompozycji otrzymywanych ze smół podestylacyjnych może być poprawiona przez wytworzenie ugrupowań izocyjanurowych.

Niedogodnością opisywanych metod wykorzystania pozostałości podestylacyjnych po TDI jest w przypadkach całkowitego oddestylowania monomerycznego TDI konieczność stosowania kosztownych urządzeń oraz otrzymywanie odpadów smolistych, które posiadają zastosowanie jedynie jako wypełniacze. Ciekawe są natomiast sposoby wykorzystania odpadów podestylacyjnych w postaci kompozycji poliizocyjanianowych stosowanych następnie do syntezy spienionych poliuretanów. Trudności jakie napotyka się w tym sposobie przeróbki pozostałości podestylacyjnych wiążą się z uzyskaniem stabilnych kompozycji zachowujących swoje właściwości podczas długotrwałego magazynowania. Trudności te usuwa się na drodze modyfikacji innymi typami tworzyw sztucznych, co niejednorodnie wpływa na właściwości uzyskiwanych tworzyw poliuretanowych, a w szczególności zaś w zakresie uzyskania odpowiedniej termoodporności i kruchości tworzywa.

W wyniku podjęcia szerokiego zakresu prac nad utylizacją pozostałości nieoczekiwanie stwierdzono, że stabilne kompozycje poliizocyjanianowe można otrzymać na drodze odpowiedniej obróbki termicznej surowych toluilenodwuizocyjanianów zarówno bez stosowania czynników dodatkowych jak również z udziałem nowych takich jak aminy aromatyczne, woda; związki chlorowco-fosforanowe.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego sposobu otrzymywania stabilnych kompozycji poliizocyjanianowych z pozostałości podestylacyjnych, które przydatne są do wytwarzania tworzyw poliuretanowych z pominięciem wyżej wspomnianych niedogodności. Kompozycje te w znacznym stopniu wpływają na rozszerzenie ich zastosowań nadając wyrobom korzystne cechy użytkowe.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu stabilnych kompozycji wieloizocyjanianowych przez termiczną obróbkę surowych toluilenodwuizocyjanianów w temperaturze 60—250°C do uzyskania w produkcie końcowym 5—50% substancji smolistych. Podczas tej obróbki w wyniku kontrolowanych reakcji ubocznych grup izocyjanianowych jak również reakcji tych ugrupowań z powstającymi substancjami przejściowymi uzyskuje się produkt zawierający ugrupowania izocyjanianowokarbo-
dwuimidowe i biuretowe. Dodawanie podczas obróbki chlorowcowych związków fosforoorganicznych w ilości 0,5%—40% wagowych dodatkowo wpływa korzystnie na poprawę stabilności produktu oraz obniża palność otrzymywanych na jego podstawie wyrobów poliuretanowych. Obróbkę termiczną z użyciem związków fosforoorganicznych należy prowadzić w temperaturze 900—180°C tak, ażeby uzyskać obniżkę zawartości grup izocyjanian-

nowych od 0,5 do 5% względem wartości wyjściowej.

Proces obróbki termicznej według wynalazku prowadzi się po usunięciu rozpuszczalnika a najbardziej efektywnie podczas destylacji toluilenodwuizocyjanianu, w czasie której narastająca ilość substancji smolistych wpływa autokatalitycznie na szybkość tworzenia się ugrupowań izocyjanianokarbo-
dwuimidowych oraz biuretowych. Najlepsze wyniki uzyskuje się, gdy surowce toluilenodwuizocyjaniany zateżają się do wartości 10—80% smół a następnie ponownie obrabia termicznie ze świeżymi porcjami izocyjanianów tj. toluilenodwuizocyjanianów lub poliizocyjanianopolifenylenometanów do uzyskania w końcowym produkcie 5—50% substancji smolistych. Czas wygrzewania uzależniony jest od temperatury, zawartości smół oraz innych dodatków takich jak: aromatyczne aminy, woda, fosforany, sprzyjających tworzeniu się karbo-
dwuimidów i biurefów. Proces wygrzewania może być kontrolowany przez kontrolę zawartości smół, pomiar absorpcji w podczerwieni (pasmo 2100—2200 cm⁻¹) bądź też według kryteriów testowych oceny właściwości wyrobów poliuretanowych. Najlepsze jednak wyniki ze względu na wysokie wymagania właściwości reologicznych mieszaniny, jej przetwórstwa i właściwości użytkowych pianki uzyskano przy zawartości smół 5,0—50% wagowych (wielkość kontrolowana analitycznie na specjalnych urządzeniach). Podany zakres stężeń daje szczególnie zadawalające rezultaty jeśli uzyskuje się go na drodze rozcieńczenia pozostałości podestylacyjnych zawierających 10—80% smół przy pomocy toluilenodwuizocyjanianu lub innych poliizocyjanianów. Przekroczenie tego zakresu szczególnie jego górnej granicy nie daje gwarancji uzyskania zadawalających rezultatów. Jako środki podwyższające stabilność kompozycji poliizocyjanianowych i obniżające palność stosuje się najczęściej związki takie jak fosforan trój-β-chloroetylowy, fosforan trój-2-3-dwuchloropropylowy, fosforan chloro- lub bromo-trójskylilowy i inne znane antypireny.

W trakcie badań stwierdzono ponadto, że dodanie wody lub amin aromatycznych takich jak anilina, chloroaniliny, toluenodwuaminy i poliaminopolifenylenometan, wpływa dodatkowo korzystnie na wytwarzanie połączeń karbo-
dwuimidowo-izocyjanianowo-biuretowych, przy czym obróbkę termiczną prowadzi się w tym przypadku w temp. 90—180°C. Zawartość tych połączeń w kompozycji poliizocyjanianowej wpływa korzystnie na poprawę stabilności oraz korzystnie wpływa na odporność termiczną i wytrzymałość mechaniczną otrzymywanych wyrobów poliuretanowych.

Proces tworzenia biurefów można prowadzić zarówno w strumieniu częściowo zateżonego izocyjanianu zawierającego 5—80% substancji smolistych jak i w strumieniu czystego toluilenodwuizocyjanianu. Jeśli proces otrzymywania biuretu prowadzi się według wariantu drugiego to wówczas otrzymuje się czysty toluilenodwuizocyjanian z dowolną ilością ugrupowań biuretowych.

Zaletą sposobu według wynalazku jest fakt, że z odpadów podestylacyjnych otrzymuje się kom-

pozycje poliizocyjanianowe. przeznaczone do wytwarzania cennych wyrobów poliuretanowych.

Istotę wynalazku zobrazowano poniższymi przykładami, które jednakże nie ograniczają zakresu jego stosowania.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, urządzenie dozujące, chłodnicę, płaszcz grzejny, dodaje się 3500 części wagowych o-dwuchlorobenzenu o zawartości 10 % wagowych fosgenu. Następnie wkrapla się powoli, dozując jednocześnie fosgen, 1220 części wagowych 25% roztworu toluilenodwuaminy utrzymując temperaturę w reaktorze 80–110°C. Po dodaniu całkowitej ilości roztworu aminy nie przerywając dodawania fosgenu podwyższa się temperaturę do 170°C i utrzymuje się w ciągu 2 godzin. Otrzymaną surówkę w ilości 4500 części wagowych poddaje się desorpcji osuszonym azotem w celu usunięcia chlorowodoru i fosgenu a następnie oddestylowuje się o-dwuchlorobenzen pod zmniejszonym ciśnieniem.

Surowy toluilenodwuizocyjanian w ilości 430 części wagowych zawierający 6,7% substancji smolistych poddaje się powolnemu wygrzewaniu z jednoczesnym oddestylowaniem izocyjanianu. Temperaturę w kolbie utrzymuje się na poziomie 110–160°C przy ciśnieniu 14 mm sł. Hg. Po oddestylowaniu 387 części wagowych toluilenodwuizocyjanianu otrzymuje się 43 części wagowe pozostałości o lepkości 1650 cP w 120°C wykazującej obecność pasma absorpcji w podczerwieni $V = 2160 \text{ cm}^{-1}$ co świadczy o istnieniu ugrupowań karbowuimidowych. Tak otrzymaną mieszaninę (o zawartości 70% substancji smolistych) miesza się z 43 częściami wagowymi toluilenodwuizocyjanianu, oraz 37 części wagowych fosforanu trój(B-chloroetylowego). Uzyskana w ten sposób kompozycja posiada następującą charakterystykę: 25,9% grup izocyjanianowych, 0,34% chloru hydrolizującego, bez osadu, gęstość w temperaturze 25°C 1,28 g/cm³, lepkość w temperaturze 25°C 840 cP (po 1 miesiącu magazynowania 888 cP). Analogiczna kompozycja otrzymana na bazie pozostałości zawierającej 85% substancji smolistych zawierała 0,7% osadów i po 1 miesiącu magazynowania dwukrotnie zwiększyła lepkość.

Kompozycja ta jest jednym ze składników stosowanych do otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowej. Drugi składnik otrzymuje się przez zmieszanie 100 części wagowych polieterolu o liczbie hydroksylowej 480, 0,5 części wagowych trójetylenodwuaminy, 2,5 części wagowych N,N-dwumetyloetanoloaminy, 1,5 części wagowych środka powierzchniowo-czynnego oraz 40 części wagowych tróchlorofluorometanu. Otrzymaną mieszaninę polioliową poddaje się homogenizacji, a następnie daje 135 części wagowych poprzednio otrzymanej kompozycji poliizocyjanianowej i dokładnie miesza przez 10 sek. Zawartość kubka wylewa się do formy papierowej otrzymując sztywną piankę poliuretanową przy następujących parametrach wytwarzania: czas startu 12 sek. czas wzrostu 82 sek. czas żelowania 106 sek. Pianka otrzymana po sezonowaniu w temperaturze pokojowej w ciągu 48 godzin ma następujące właściwości: gęstość pozorną 30,4 kg/m³, wytrzymałość na ściskanie w kie-

runku wzrostu 2,33 kG/cm², chłonność wody 3,78%, zawartość komórek zamkniętych 89,0%, współczynnik przewodnictwa cieplnego 0,017 kcal/m. godz.°C. Poddana testowi ASTM-D-1692 wykazuje własności samogasnące.

Przykład II. Proces otrzymywania toluilenodwuizocyjanianu prowadzono analogicznie jak w przykładzie I. Wytworzoną w ten sposób mieszaninę poreakcyjną poddano wygrzewaniu w temperaturze 110–160°C w jednoczesnym oddestylowaniem czystego toluilenodwuizocyjanianu aż do uzyskania około 70% wagowych substancji smolistych w cieczy wyczerpanej.

Do 120 części wagowych otrzymanej w ten sposób pozostałości podestylacyjnej dodano 30 części wagowych destylowanego toluilenodwuizocyjanianu, 90 g poliizocyjanianopolifenylenometanu, oraz 94 części wagowe fosforanu trój-(2,3-dwuchloropropylowego) a następnie wygrzewano w temperaturze 100°C w ciągu 60 minut. Otrzymana kompozycja poliizocyjanianowa charakteryzuje się następującymi właściwościami: zawartość grup NCO 28,1%, lepkość w 25°C 490 cP zaś chloru hydrolizującego 0,25%. Kompozycja ta ochłodzona do -40°C nie wytrącała osadów. Natomiast kompozycja otrzymana z tych surowców bez obróbki termicznej ochłodzona do -15°C wytrącała krystaliczne osady. Kompozycję tę w ilości 100 części wagowych zmieszano z 134 częściami wagowymi kompozycji polioliowej otrzymanej analogicznie jak w przykładzie I. Po wylaniu zawartości kubka do formy papierowej otrzymano piankę sztywną. Parametry wytwarzania: czas startu 15 sek., czas wzrostu 100 sek., czas żelowania 110 sek. Właściwości użytkowe: gęstość pozorną 33,0 kg/m³, wytrzymałość na ściskanie 2,48 kg/cm², chłonność wody 3,88%, zawartość komórek zamkniętych 86,2%. Pianka jest bez skurczu i wykazuje efekt samogaśnięcia. Pianka otrzymana na kompozycji bez wygrzewania surowców w 100°C daje lekki skurcz.

Przykład III. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie I z tym, że kompozycję poliizocyjanianową uzyskano przez zmieszanie 350 części wagowych pozostałości podestylacyjnej o zawartości 50% wagowych substancji smolistych oraz 350 części wagowych pozostałości podestylacyjnej o zawartości 50% wagowych substancji smolistych oraz 350 części wagowych niedestylowanego toluilenodwuizocyjanianu o zawartości 6,2% substancji smolistych. Po wygrzaniu w temperaturze 110°C przez 30 minut otrzymano kompozycję o następujących właściwościach: zawartość grup izocyjanianowych 37,1% wagowych, zawartość chloru hydrolizującego 0,21% wagowych, lepkość w 25°C 410 cP, gęstość w 25°C 1,27 g/cm³. Po 2 miesiącach magazynowania lepkość mieszaniny wynosiła 520 cP. Kompozycja analogicznie otrzymana na bazie pozostałości podestylacyjnych o zawartości 80% smół i bez wygrzewania zawierała 0,5% osadu zaś po 2 miesiącach magazynowania posiadała lepkość 2580 cP. Postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymano piankę sztywną o właściwościach analogicznych jak w przykładzie I. Palność wyrobu zgodnie z ASTM-D-1692 — palna.

Przykład IV. Proces prowadzi się analogicz-

nie jak w przykładzie I z tym, że kompozycję poliizocyjanianową otrzymuje się przez zmieszanie 200 części wagowych pozostałości podestylacyjnej o zawartości 50% substancji smolistych z 135 częściami wagowymi toluilenodwuiizocyjanianu o zawartości grup NCO równej 42% (zawartość biuretu wynosi 24,8% oraz 80 części wagowych fosforanu trój(B-chloroetylowego).

Po wygrzaniu w temperaturze 95°C w ciągu 30 minut otrzymuje się kompozycję o następującej charakterystyce: 28,4% zawartości grup izocyjanianowych, 0,28% zawartości chloru hydrolizującego, lepkość w 25°C 310 cP.

Postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymano piankę sztywną o następujących wskaźnikach użytkowych: gęstość pozorną 48 kg/m³, chłonność wody 3,5%, wytrzymałość na ściskanie w kierunku wzrostu 2,88 kG/cm², zawartość komórek zamkniętych 86,2%, palność według ASTM-D-1692 — samogasnąca.

Przykład V. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie I z tym, że otrzymaną w ilości 500 części wagowych pozostałość podestylacyjną zawierającą 30% substancji smolistych poddano działaniu 2,9 części wagowych wody w temperaturze 95—110°C w ciągu 3 godzin. Otrzymaną mieszaninę wygrzewano dodatkowo z 250 części wagowych surowego toluilenodwuiizocyjanianu zawierającego 5% substancji smolistych.

Otrzymana kompozycja posiadała następujące własności: zawartość grup izocyjanianowych 36,2% wagowych, zawartość chloru hydrolizującego 0,18% wagowych, lepkość w temperaturze 25°C 810 cP. Postępując analogicznie jak w przykładzie IV otrzymano piankę poliuretanową charakteryzującą się następującymi własnościami: gęstość pozorną 42,3 kg/m³, chłonność wody 3,4%, wytrzymałość na ściskanie 2,78 kG/cm², palność według ASTM-D-1692 samogasnąca.

Przykład VI. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie V z tym, że do otrzymania biuretu użyto 20 g aniliny. Mieszaninę wygrzewano w ciągu 5 godzin w temperaturze 150°C. Do tego dodano 300 g czystego toluilenodwuiizocyjanianu i wygrzewano w 120°C w ciągu 2,5 godziny. Następnie dodano 174 g fosforanu trój(chloroksyliłowego). Po wymieszaniu otrzymana kompozycja wykazywała bardzo dobrą stabilność podczas magazynowania.

Posiadała ona następujące właściwości: zawartość grup izocyjanianowych 27,9% wagowych, zawartość chloru hydrolizującego 0,12% wagowych, lepkość w temperaturze 25°C 560 cP.

Postępując analogicznie jak w przykładzie IV otrzymano piankę o następującej charakterystyce: gęstość pozorną 48,1 kg/m³, chłonność wody 2,8%, wytrzymałość na ściskanie 3,86 kG/m², palność według ASTM-D-1692 samogasnąca.

Przykład VII. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie VI z tym, że zamiast 20 g

aniliny użyto 12 g toluilenodwuaminy o zawartości 2,4-izomeru wynoszącej 80% wagowych. Mieszaninę wygrzewano w temperaturze 160° w ciągu 8 godzin, a następnie dodano 340 g czystego toluilenodwuiizocyjanianu oraz 180 g fosforanu trój(B-chloroetylowego).

Otrzymana kompozycja podczas przechowywania nie wytrącała osadów w przeciągu 6 miesięcy a spieniona dawała piankę sztywną o następujących właściwościach: gęstość pozorną 49,3 kg/m³, chłonność wody 2,1%, wytrzymałość na ściskanie 4,15 kG/cm², palność według ASTM-D-1692 niepalna.

Przykład VIII. Do 1740 części wagowych surowego toluilenodwuiizocyjanianu o zawartości 45,1% grup NCO otrzymanego sposobem jak w przykładzie I dodano 30 części wagowych wody destylowanej. Wodę wkraplano w temperaturze 80—85°C w ciągu 90 minut. Zawartość reaktora podgrzewano do temperatury 130—140°C i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 240 minut. Po ochłodzeniu ciekły produkt, bez osadu, charakteryzujący się następującymi właściwościami: zawartość grup NCO 36,4%, lepkość w 25°C 480 cP, gęstość w 25°C 1,25 G/cm³. Produkt magazynowany w 20°C w ciągu 2 miesięcy posiadał lepkość 509 cP. Oziębiony do temperatury -20°C nie wytrącał osadów. Spieniony według receptury podanej w przykładzie I dał piankę poliuretanową o następujących właściwościach: gęstość pozorną 38 kg/m³, wytrzymałość na ściskanie 2,61 kg/cm². Pianka nie wykazywała żadnego skurczu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stabilnych kompozycji poliizocyjanianowych z surowych toluilenodwuiizocyjanianów **znamienny tym**, że surowe toluilenodwuiizocyjaniany poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 60—250°C przy jednoczesnym oddestylowaniu toluilenodwuiizocyjanianów do momentu uzyskania w pozostałości podestylacyjnej 10—80% substancji smolistych zawierających ugrupowania karbodwuimidowe i biuretowe, po czym pozostałość podestylacyjną poddaje się dalszej obróbce termicznej z dodatkiem świeżych porcji toluilenodwuiizocyjanianów ewentualnie poliizocyjanianopolifenylometanów lub ich wzajemnych mieszanin w temperaturze 60—250°C, do uzyskania w końcowym produkcie 5—50% wagowych substancji smolistych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną prowadzi się w obecności 0,5—40% wagowych chlorowcoorganicznych estrów kwasu fosforowego takich jak fosforan trój(B-chloroetylowy), fosforan chloro- lub bromo- trójksyliłowy lub innych znanych antypirenów, względnie z dodatkiem lub bez wody i amin aromatycznych takich jak anilina, toluenodwuamina, chloroanilina, poliaminopolifenylometany w temperaturze 90—180°C.