

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

77 374

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 22

Zgłoszono: 21.01.1972 (P. 153030)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 119/04

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.04.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Leszek Gajzler, Tadeusz Cieśla, Andrzej Michalak, Jerzy Mikołajewski,
Jerzy Kobierski, Tadeusz Wilusz, Wiesław Wojciechowski, Krystyna Straka,
Konrad Rajski, Krystyna Dębicka
Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób rozdzielania izocyjanianów organicznych

Wynalazek dotyczy sposobu rozdzielania izocyjanianów organicznych zawartych w surowym produkcie z jednoczesną utylizacją powstających pozostałości.

Znane są sposoby wydzielania izocyjanianów organicznych, z surowych produktów wstępnie zatężonych przez destylację lub przez strącanie i ekstrakcję. Według patentu brytyjskiego 887874 miesza się roztwór surowego izocyjanianu w rozpuszczalniku obojętnym z frakcją ropy naftowej o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia izocyjanianu i różnej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Zanieczyszczenia wytrąca się w postaci osadu i usuwa się je mechanicznie, natomiast pozostałość poddaje się destylacji celem odzyskania izocyjanianu, obojętnego rozpuszczalnika i frakcji ropy naftowej.

Według opisu patentowego francuskiego 1.357.246 oczyszczanie prowadzi się na drodze destylacji izocyjanianu surowego albo pozostałości po oddestylowaniu rozpuszczalnika i części izocyjanianu. Rozpuszczalnikami mogą być nasycone węglowodory alifatyczne C_5-C_{10} i eter naftowy.

Według opisu patentowego belgijskiego 659.741 surowy izocyjanian miesza się z mieszaniną węglowodorów C_9-C_{12} i węglowodorów chlorowanych C_9-C_{12} z 3–20-krotną ich ilością. Wytrącane zanieczyszczenia oddziela się przez wirowanie, natomiast roztwór poddaje się destylacji skąd wydziela się rozpuszczalniki i izocyjanian.

Według opisu patentowego francuskiego 1.356.125 mieszaninę poreakcyjną poddaje się destylacji w obecności organicznego krzemianu wybranego z grupy alkilo, arylo lub alkiloarylo silanów albo ich mieszanin o temperaturze wrzenia wyższej od izocyjanianu. Oddestylowuje rozpuszczalnik i izocyjanian, a pozostałość kubową stanowi silan i produkty uboczne w postaci płynnej łatwo dającej się usuwać z aparatu. Silan od zanieczyszczeń można oddzielić przez filtrację, wirowanie, destylację lub ekstrakcję.

Według opisu patentowego francuskiego 1.352.516 surową mieszaninę poreakcyjną oczyszcza się na drodze destylacji w obecności chlorków kwasu karboksylowych ciekłych w warunkach destylacji i posiadających wyższą temperaturę wrzenia do oczyszczonego izocyjanianu. Osiągana wydajność destylacji wynosi do 24%.

Według opisów patentowych USA 2.889.257, angielskiego 798.636 surowy izocyjanian lub smolistą pozostałość powstającą po wstępnej destylacji poddaje się destylacji ciągłej w obecności węglowodorów nafto-

wych, które nie destylują w 300°C pod ciśnieniem 10 mm Hg. Przy tym używa się przynajmniej równej ilości węgłowodoru w stosunku do izocyjanianu. Destylację prowadzi się pod ciśnieniem 1–80 mm Hg w temperaturze 20–315°C. Pozostałość po destylacji jest zawiesziną w oleju, z której olej może być oddzielony przez wirowanie lub filtrowanie i zawrócony do procesu.

Niedogodnością wspomnianych metod rozdzielania izocyjanianów jest powstawanie dużych ilości produktów ubocznych obniżających wydajności procesu oraz operowanie dużymi ilościami najczęściej łatwopalnych rozpuszczalników i stosowanie drogich oraz trudno dostępnych związków krzemianoorganicznych lub innych substancji pomocniczych, wymagających regeneracji

Sposób rozdzielania izocyjanianów według wynalazku eliminuje wspomniane niedogodności, gdyż przebiega bez stosowania substancji pomocniczych, polega na krystalizacji w niskich temperaturach i separacji wydzielonych kryształów z wstępnie zatężonego produktu do 75–95% oznaczalnego izocyjanianu. Separację kryształów stanowiących głównie izomer 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu prowadzi się znanymi metodami, najlepiej przez odwirowanie od ciekłej pozostałości stanowiącej mieszaninę izomerów 4,4'-2,4 i innych oraz poliizocyjanianów o zawartości izocyjanianu oznaczalnego 65–90%. Stopień wydzielenia izomeru 4,4' wynosi około 15–70%. Pozostałość ciekłą stosuje się bez dalszej obróbki do otrzymywania pianek, lakierów, klejów i innych wyrobów poliuretanowych.

Surowe kryształy oddziela się od śladowych ilości cieczy macierzystej znanymi metodami na drodze destylacji lub ekstrakcji i strącania oraz topienia strefowego.

Produkt technicznie czysty o zawartości 99,5–99,8% dwuizocyjanianodwufenylometanu przeznacza się do wytwarzania włókien poliuretanowych, sztucznej skóry, i innych wyrobów poliuretanowych. Zaletą sposobu według wynalazku jest wysoka wydajność procesu, prostota operacji wydzielania oraz obniżenie kosztów wytwarzania izocyjanianów.

Przykład I. 2232 g wstępnie zatężonego produktu technicznego o zawartości 84,6% izocyjanianu oznaczalnego w przeliczeniu na dwuizocyjanianodwufenylometan, 0,29% chloru hydrolizującego, o lepkości około 300 cP i gęstości 1,224 g/cm³, oziębia się do temperatury 0°C i pozostawia w tej temperaturze przez 24 godziny. W tym czasie część produktu wypada w formie kryształów, które oddziela się od cieczy znanymi metodami, najlepiej na drodze wirowania. Otrzymuje się 429 g kryształów o temperaturze topnienia 32–36°C, zawartości izocyjanianu oznaczalnego 93% chloru hydrolizującego 0,45% oraz 1740 g odcieku w formie ciemno-brunatnej cieczy o zawartości izocyjanianu oznaczalnego 82% chloru hydrolizującego 0,14% o lepkości 120 cP i gęstości 1,225 g/cm³. Produkt krystaliczny poddaje się rekrystalizacji z węglowodorów alifatycznych, najlepiej z benzyny ekstrakcyjnej. Otrzymuje się 460 g czystego produktu o temperaturze topnienia 38–40°C zawierającego 99,7% głównego składnika 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 0,04% chloru hydrolizującego.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I otrzymane zanieczyszczone kryształy poddaje się destylacji przy czym otrzymuje się 475 g produktu o temperaturze topnienia 37–39°C zawierającego 99,5% 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu oraz 0,05% chlorku hydrolizującego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania mieszaniny izocyjanianów organicznych zawierających głównie 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometan, **znamienny tym**, że rozdzielanie prowadzi się na drodze krystalizacji oraz separacji otrzymanych kryształów z wstępnie zatężonego do zawartości 75–95% surowego izocyjanianu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że krystalizację prowadzi się w temperaturze od +15 do -5°C.

3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że wydzielany produkt krystaliczny poddaje się oczyszczaniu ogólnie znanymi metodami takimi jak: przemylaniu za pomocą węglowodorów, ponowna krystalizacja z węglowodorów alifatycznych, destylacja lub topienie strefowe.