



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

Zgłoszono: 24.02.75 (P. 178314)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.76

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1979

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

Twórcy wynalazku: Leonard Szczepkowski, Stanisław Hernacki, Tadeusz Cieśla, Zbigniew Gruszka, Tadeusz Wilusz, Maria Mierzwa, Aleksander Mazurkiewicz

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz (Polska)

### Spesób stabilizacji organicznych izocyjanianów

1

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizacji organicznych izocyjanianów przeciwko zmianie zabarwienia podczas ich magazynowania i przetwórstwa.

Izocyjaniany organiczne w szczególności zaś aromatyczne są po oczyszczeniu bezbarwne i stosowane w tej postaci dają tworzywa poliuretanowe bezbarwne względnie dowolnie zabarwione. Jednakże związki te podczas magazynowania ulegają żółknieniu, co w poważnym stopniu ogranicza ich stosowanie w szczególności zaś do pianek elastycznych, lakierów, włókien syntetycznych, elastomerów itp.

Znane dotychczas sposoby zapobiegania zmianie barwy polegają na dodatku do świeżo oczyszczonych produktów odpowiedniej ilości stabilizatora będącego najczęściej antyutleniaczem bądź też absorbentem promieni UV.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.479.393 zaleca się stosowanie jako stabilizatora szeregu alifatycznych i aromatycznych boranów w ilościach 0,001—3% względem użytego izocyjanianu. W opisie patentowym RFN nr 1.242.219 stosuje się jako stabilizator N-podstawiane pochodne etylenoiminy. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.226.411 zastrzega stosowanie pochodnych bisfenolowych jak na przykład: 4,4'-Butylideno-bis-(3-metylo-6-III-rz.butylofenol); 4,4'-Metyleno-bis-(2-metylo-6-III-rz.butylofenol); 4,4'-metyleno-bis-(2,6-dwu-III-rz.butylofenol) a w szczególności polibutylované 4,4'-izopropylidenobis-

2

fenole, zaś opis patentowy nr 3.226.412 pochodnych związków karbazydowych.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.226.415 można uzyskać podobne efekty stosując podstawione pochodne trójhidroksybenzoiłowe, względnie pochodne aldoksymowe, według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.284.480. Dość szeroką liczbę związków z grupy eterów i tioeterów zastrzega opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.885.420 jak na przykład: p-krezolometyloeter; 4-III-rz.butylo-3-metyloksytoluen; 1,4-dioksan; pirogallolo-1,3-dwumetyloeter; siarczek metylo-p-toluenowy; metyleno-bis (pięcioklorofenyłowy siarczek) itp., dwufenyłowy siarczek. Ciekawe również efekty stabilizujące osiągnięto stosując podstawione tiomoczniki (opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.835.421; 3.275.671; 3.281.446).

W opisach patentowych Wielkiej Brytanii nr 1.014.043 i ZSRR nr 242.889 zastrzeżono również liczną grupę związków bisfenolowych oraz tiobisfenolowych jako stabilizatorów. Przykładami powyższymi stabilizatorów są: 2,2'-tiobis-/6,2'-metylobenzyl-4-metylofenol; 2,2'-tiobis(4-metylo-6-rz.butylo) fenol; 2,2'-tiobis- (6-metylofenol).

Przedstawione sposoby stabilizacji organicznych izocyjanianów przeciwko zmianie zabarwienia wykazują dużą różnorodność zarówno ze względu na rodzaj asortymentowy stosowanych dodatków jak również i efekty stabilizujące. Część z nich posia-

da stosunkowo słabe właściwości zapobiegania zmianie barwy bądź też przyczynia się do przebiegu reakcji ubocznych co w wielu przypadkach ogranicza możliwości ich zastosowania. Ponadto w przeważającej większości są to typowe antyutleniacze wykazujące swoje działanie jedynie w czystych produktach izocyjanianowych.

Jak wykazały dokładne badania na szybkość zmiany barwy izocyjanianów mają wpływ nie tylko czynniki zewnętrzne jak na przykład temperatura, światło, tlen lecz w szczególności obecność zanieczyszczeń będących wynikiem rodzaju surowców bądź też sposobu wytwarzania organicznego izocyjanianu. Stabilizatory stosowane według wynalazku posiadają po pierwsze lepszą rozpuszczalność w izocyjanianie ponadto w stosunku do wielu powyżej wymienionych lepsze właściwości stabilizacyjne. Z przebadanych znanych stabilizatorów typu 2,6-dwu-III-rz-butylo-4-metylofenolu, 2,2'-metylenobis(4-metylo-6-III-rz-butylofenolu); 1,4-dioksanu, 2,2'-tiobis-(6-metylofenolu) osiągnięto jedynie niewielką poprawę stabilizacji (do 3 tygodni). Efekt stosowania stabilizatorów według wynalazku był bardziej zauważalny w podwyższonej temperaturze. Przykładowo stosowany 4,4'-izopropylideno-bis-(3,5-dwu-III-rz-butylofenol) daje w podwyższonej temperaturze charakterystyczne zabarwienie i w większości wypadków zastosowanie jego jest ograniczone.

Sposób stabilizacji według wynalazku polega na dodaniu do świeżo destylowanego organicznego izocyjanianu związku o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym A oznacza:  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; B oznacza atom węgla (C),  $\text{C}_6\text{H}_7-$ ,  $-\text{CHCCl}_3$ ,  $-\text{C}=\text{CCl}_2$ , S, O,  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ ; X, Y oznaczają  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{CH}_3$ , H,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  lub inny halogen natomiast k, l, m, n oznaczają cyfry od 0 do 3 zaś p wynosi 0 lub 1 a  $q=0-4$ , w ilościach 0,0001–5% względem izocyjanianu. Stabilizator ten może być układem jedno- lub wieloskładnikowym złożonym ze związków odpowiadających powyższemu wzorowi użytych w odpowiednim stosunku wagowym. Ilość oraz skład proponowanego układu stabilizującego zależy w dużej mierze od rodzaju izocyjanianu, czasu i warunków magazynowania oraz parametrów dalszego przetwórstwa.

Dodatkowym efektem stosowania stabilizatorów w sposobie według wynalazku jest zapobieganie zmianie zabarwienia izocyjanianów nawet w dras-

tycznych warunkach przechowywania i przetwórstwa to znaczy w podwyższonych temperaturach (nawet 100°C), obecności światła białego, powietrza i wilgoci co stanowi niezwykle istotne złagodzenie wymaganych reżimów magazynowania.

Dalszym efektem stosowania stabilizatorów w sposobie według wynalazku jest możliwość jednoczesnego uzyskania stabilizacji i standaryzacji gotowego produktu. Poprzez odpowiedni dobór układu stabilizującego można wraz ze stabilizacją regulować poziom chloru hydrolizującego — ważnego parametru charakteryzującego reaktywność otrzymanego produktu końcowego. Dotychczas parametr ten regulowano poprzez dodatek chlorków kwasowych. Niektóre z dotychczas stosowanych stabilizatorów wywierają niekorzystny wpływ na zawartość czynnych grup izocyjanianowych w stabilizowanych produktach co w znacznym stopniu ogranicza ich użycie szczególnie w większych ilościach. Odpowiedni dobór układu stabilizującego w sposobie według wynalazku pozwala wyeliminować te niedogodności przez co istnieje możliwość użycia ich w większych ilościach a tym samym znacznego wydłużenia okresu magazynowania i złagodzenia warunków przetwórstwa.

Sposób stabilizacji zgodnie z wynalazkiem zobrażowano przykładami, które jednakże nie ograniczają możliwości jego stosowania.

Przykład I. Do świeżo destylowanych porcji mieszaniny 2,4- i 2,6-toluilenodwuzocyjanianu w stosunku wagowym 80:20 dodawano żądane ilości pojedynczych stabilizatorów lub układów stabilizacyjnych. Z próbek tych pobierano okresowo pewne ilości produktu w celu dokonania oceny przydatności badanego stabilizatora względem próbek magazynowanych bez stosowania substancji dodatkowych.

Efekt stosowania stabilizatorów badano w różnych warunkach magazynowania przy dostępie powietrza, w podwyższonej temperaturze, w obecności ozonu, w normalnych warunkach przyjętych ogólnie dla izocyjanianów. Wyniki stosowania stabilizatorów zobrażowano w tablicy 1 w postaci zmian zabarwienia, porównanego ze skalą platynowo-kobaltową (Pt/Co —) mieszanina chloroplatynianu potasowego i chlorku kobaltowego), toluilenodwuzocyjanianów w zależności od czasu przechowywania w temperaturach pokojowej i 100°C (skalę Pt/Co sporządzono w zakresie 0–220).

Tablica 1

| Rodzaj stabilizatora                                                                          | Zaw. sub.<br>% wag. | Barwa w skali Pt/Co |     |            |     |     |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----|------------|-----|-----|------------|
|                                                                                               |                     | A                   | B   | C          | D   | E   | F          |
| 1                                                                                             | 2                   | 3                   | 4   | 5          | 6   | 7   | 8          |
| Bez stabilizatora                                                                             | —                   | 90                  | 180 | poza skalą | 150 | 220 | poza skalą |
| Trój (2-metylo-4-hydroksy-5-III-rz. butylo/butan + 2,4,4'-trójchloro-2'-hydroksydwufenyloeter | 0,03<br>+<br>0,1    | 10                  | 15  | 20         | 30  | 40  | 40         |
| Trój (2-metylo-4-hydroksy-5-III-rz. butylo/butan                                              | 0,05                | 10                  | 18  | 25         | 30  | 50  | 60         |

| 1                                                                                                                 | 2                 | 3  | 4  | 5  | 6        | 7        | 8        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----|----|----|----------|----------|----------|
| 2,4,6-trój-(N,N-dwumetyloamino-etylo(fenol+2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1,1-trójchloroetan                         | 0,03<br>+<br>0,1  | 15 | 20 | 65 | nie bad. | nie bad. | nie bad. |
| 2,2-bis(4-hydroksy-3,5-bis)N,N-dwumetyloamino-etylo(fenilo)-propan+2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1-dwu-chloroetylen | 0,02<br>+<br>0,5  | 15 | 20 | 75 | nie bad. | nie bad. | nie bad. |
| 2,4,4'-trójchloro-2'-hydroksydwufenyloeter                                                                        | 0,05              | 10 | 15 | 15 | 20       | 30       | 70       |
| 2,4,4'-trójchloro-2'-hydroksydwumetyloeter+2,2-bis(4-hydroksyfenylo)1,1,1-trójchloroetan                          | 0,02<br>+<br>0,1  | 10 | 15 | 20 | nie bad. | nie bad. | nie bad. |
| Cztero-(4-metylo-keto-etylo-2,6-III.rz. butylo-fenilo) metan                                                      | 0,02              | 10 | 15 | 25 | 15       | 20       | 60       |
| Cztero-(4-metylo-keto-etylo-2,6-III.rz. butylo-fenilo)-metan+2,4,4'-trójchloro-2'-hydroksydwufenyloeter           | 0,01<br>+<br>0,01 | 10 | 15 | 20 | nie bad. | nie bad. | nie bad. |
| 4,4'-tiobis(3-metylo-6-III.rz.butylo-fenol)                                                                       | 0,002             | 10 | 15 | 15 | 15       | 20       | 20       |
| 4,4'-tiobis(3-metylo-6-III.rz.butylo-fenol)-2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1,1-trójchloroetan                        | 0,002<br>+<br>0,1 | 10 | 15 | 20 | nie bad. | nie bad. | nie bad. |
| 2,4,4'-trójchloro-2'-hydroksydwufenyloeter+4,4'-tiobis(3-metylo-6-III.rz.butylofenol)                             | 0,01<br>+<br>0,02 | 10 | 10 | 15 | 10       | 15       | 20       |

Zastosowanie niektórych znanych stabilizatorów daje następujące rezultaty:

| 1                                                      | 2                         | 3  | 4  | 5  | 6                   | 7   | 8   |
|--------------------------------------------------------|---------------------------|----|----|----|---------------------|-----|-----|
| 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan                        | 0,5                       | 30 | 70 | 80 | 50                  | 100 | 120 |
| 2,2-bis(4-hydroksy-3,5-dwu(III-rz.-butylofenylo)propan | 0,1                       | 20 | 50 | 90 | 40                  | 80  | 100 |
| 2,2-metylenobis(4-metylo-6-III-rz.-butylofenol)        | 0,05                      | 25 | 50 | 75 | 50                  | 80  | 80  |
| 4,4'-izopropylideno-bis(3,5-dwu-III-rz.butylofenol)    | 0,1                       | 20 | 40 | 50 | zmienia zabarwienie |     |     |
| 2-merkaptobenzimidazol                                 | maks. rozp.<br>w TDI—0,05 | 10 | 20 | 20 | nie badano          |     |     |

gdzie:

- A — barwa po 1 miesiącu magazynowania w temperaturze pokojowej
- B — barwa po 3 miesiącach magazynowania w temperaturze pokojowej
- C — barwa po 6 miesiącach magazynowania w temperaturze pokojowej
- D — barwa po 50 godzinach magazynowania w temperaturze 100°C
- E — barwa po 200 godzinach magazynowania w temperaturze 100°C
- F — barwa po 500 godzinach magazynowania w temperaturze 100°C

Należy ponadto zaznaczyć, że do wytwarzania poliuretanów dopuszcza się toluilenodwuizocyjanian o maksymalnym zabarwieniu według skali Pt/Co na poziomie 15—20. Z tablicy wynika, że nie wszystkie stosowane stabilizatory spełniają ten warunek.

Przykład II. Proces stabilizacji prowadzono analogicznie jak w przykładzie I z tym, że zamiast toluilenodwuizocyjanianu stosowano 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometan. Uzyskane efekty ilustruje poniższa tabela 2.

Przykład III. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz wprowa-

Tabela 2

| Rodzaj stabilizatora                                                 | Zaw. stab.<br>w % wag. | Warunki<br>magazynowa-<br>nia | Barwa w skali Pt/Co |           |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------|
|                                                                      |                        |                               | po 1 m-cu           | po 3 m-ch |
| Trój(2-metylo-4-hydroksy-5-III-rz.butylo)butan                       | 0,05                   | temp. 50°C                    | 15                  | 25        |
| 2,4,4'-trójchloro-2'-hydroksydwufenyloeter                           | 0,05                   | temp. 50°C                    | 10                  | 15        |
| Cztero-(4-metyloketo-etylo-2,6-III-rz.butylo-1-hydroksy-fenylo)metan | 0,05                   | temp. 50°C                    | 10                  | 20        |
| 4,4'-tiobis(3-metylo-6-III-rz.butylofenylo)                          | 0,005                  | temp. 50°C                    | 10                  | 15        |

dzono 174 g toluilenodwuiizocyjanianu (stosunek izo-  
merów 2,4— i 2,6 wynosi 80:20% wagowych) oraz 15  
100 g octanu etylu. Zawartość kolby podgrzano do  
temperatury 60°C i po dodaniu 0,3 g trójetyloami-  
ny utrzymywano w tej temperaturze przez 2 godzi-  
ny. Następnie dodano 0,4 g chlorku benzoilu i mie-  
szano przez 0,5 godziny uzyskując prepolimer o na-  
stępujących właściwościach:

— zawartość grup izocyjanianowych — 16,2%  
— barwa w skali jodowej — 35

Po jednym miesiącu magazynowania w tempera-  
turze pokojowej zawartość grup izocyjanianowych 25  
nie ulega zmianie, natomiast barwa w skali jodo-  
wej wynosiła 150.

Analogicznie przeprowadzona synteza z zastoso-  
waniem 2,4,6-trój(N,N-dwumetyloaminometylo)feno-  
lu zamiast trójetyloaminy dała prepolimer o właś-  
ciwościach:

— zawartość grup izocyjanianowych — 15,3%  
— barwa w skali jodowej — 6

Po upływie 1 miesiąca magazynowania w tempera-  
turze pokojowej barwa prepolimeru w skali jodo-  
wej wynosiła 8.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób stabilizacji organicznych izocyjanianów  
przez dodatek środków stabilizujących, **znamienny**  
tym, że do oczyszczonego izocyjanianu dodaje się  
jako stabilizator co najmniej jedną substancję o  
ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku w  
którym A oznacza:  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; B oznacza:  
atom węgla (C);  $-\text{C}_4\text{H}_7-$ ;  $-\text{CHCCl}_3-$ ;  $-\text{C}=\text{CCl}_2-$ ; S;  
O;  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2-$ ;  $-\text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$ ; X, Y oznaczają:  
 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{CH}_3$ ; H,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  lub  
inny halogen natomiast k, l, m, n oznaczają cyfry  
od 0 do 3, zaś p wynosi 0 lub 1 a  $q=0-4$ , w ilości-  
ciach 0,0001—5% wagowych w stosunku do izocy-  
janianu.

