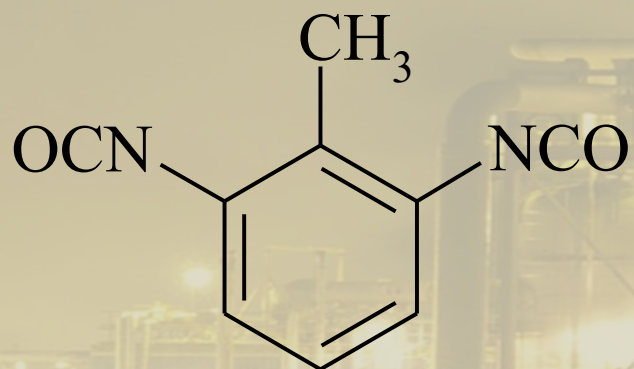


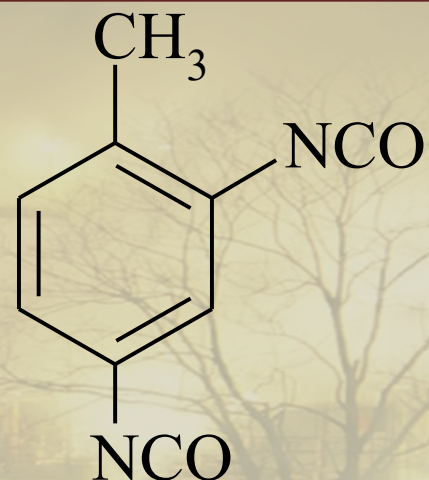


DIIZOCYJANIANY



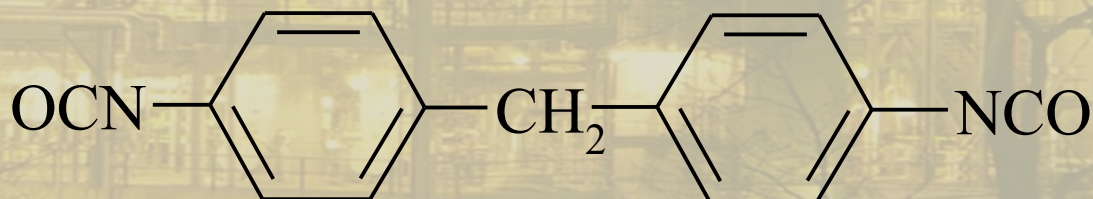
2,6-TDI

2,6-toluenodiizocyjanian



2,4-TDI

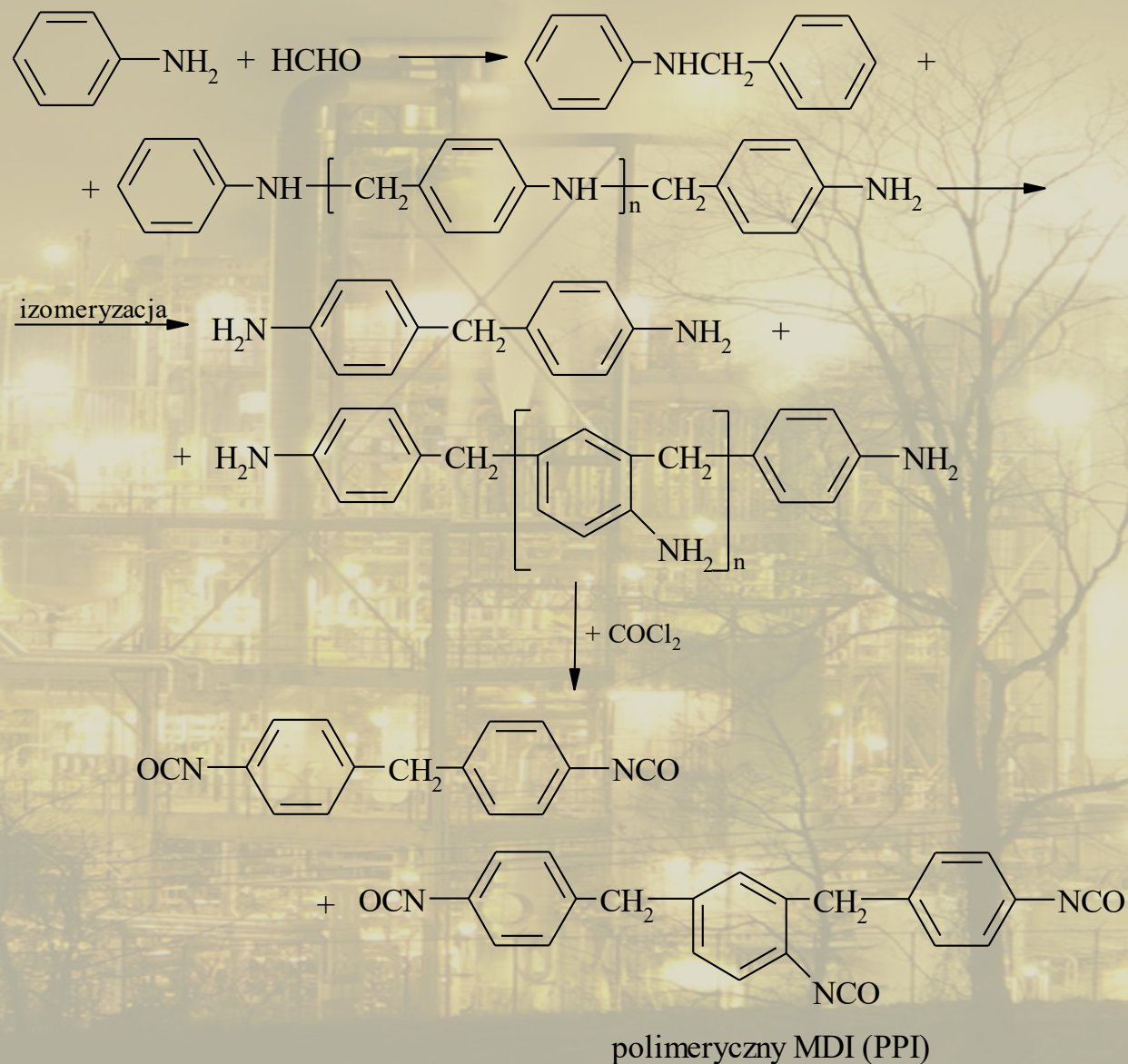
2,4-toluenodiizocyjanian



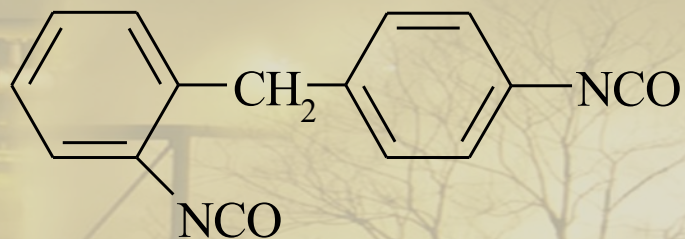
MDI

diizocyjanianodifenylometan

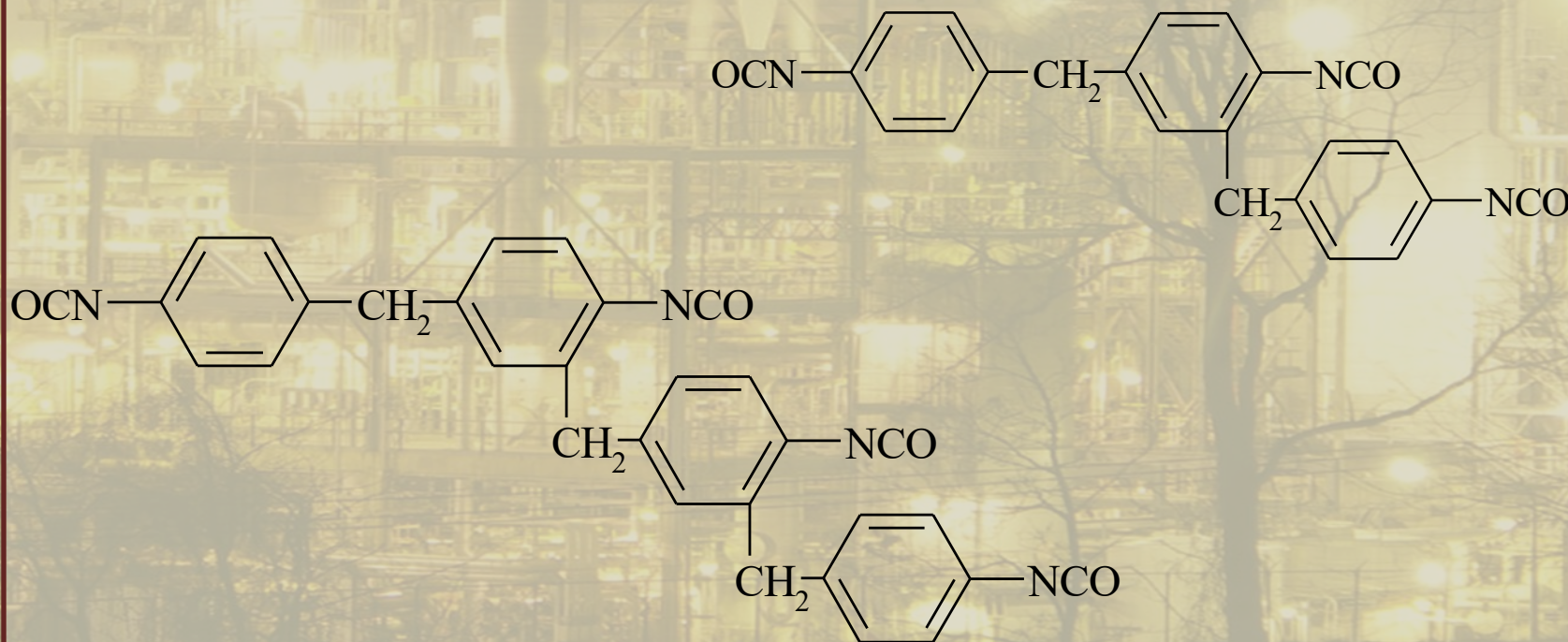
Otrzymywanie diizocyjanianodifenylometanu



produkty uboczne: izomer 2,4-:



wyższe, połączone poprzez grupę metylenową, polifenylopoliizocyjaniany,



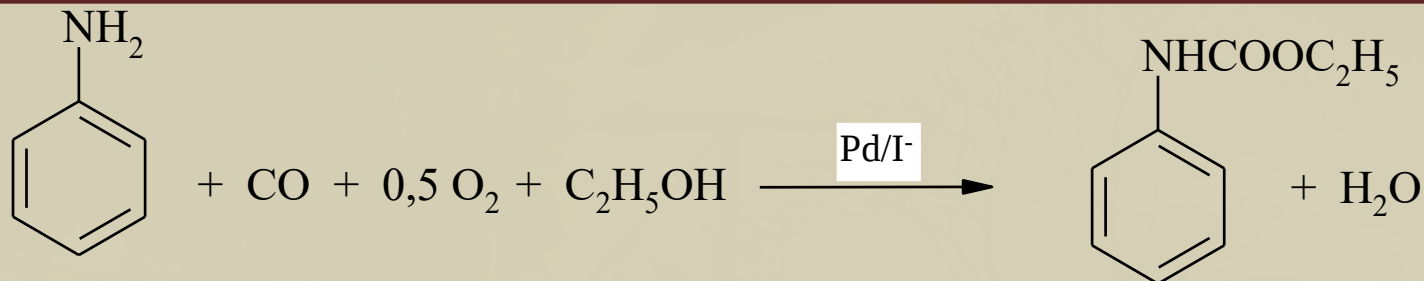
Warunki procesu:

- ☐ temperatura kondensacji - 100°C
- ☐ czas reakcji - 4 godzin
- ☐ pH=10-12
- ☐ Temperatura - 95°C

Proces Mobay

- ☐ kondensacja aniliny z aldehydem mrówkowym w obecności NaCl,
- ☐ fosgenowanie a fazie ciekłej - roztwór aminy w chlorobenzenie (18%) miesza się z roztworem fosgenu w benzenie (20%),
- ☐ proces w trzech reaktorach szeregowych w temperaturze 50, 120 i 140°C

Metoda Asashi (na etapie badań)



Warunki:

- ☐ utleniające karbonylownie w obecności metalicznego palladu z dodatkiem jodków jako promotora; temperatura 150-180°C, ciśnienie 50-80 bar; selektywność 95%, przy konwersji aniliny 95%;

Dalsze etapy:

- ☐ dwustopniowa kondensacja z formaldehydem; I stopień w temperaturze 60-90°C, pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności kwasu siarkowego w układzie dwufazowym; II stopień w obecności kwasu trifluorooctowego w układzie homogenicznym; selektywność ponad 95%, przy konwersji uretanoestru ok. 40%;
- ☐ termiczny rozkład diuretanu w temp. 230-280°C, pod ciśnieniem 10-30 bar; selektywność do MDI ponad 93%

TOLUILENODIIZOCYJANIANY

- ✓ **TDI-100 (zawierający 100% izomeru 2,4-),**
- ✓ **TDI-80 (zawierający 80% izomeru 2,4- i 20% izomeru 2,6)**
- ✓ **oraz TDI-65 (zawierający 65% izomeru 2,4- i 35% izomeru 2,6).**

Izocyjaniany reagują z tkanką organizmów żywych, a zatem wykazuje aktywne działanie fizjologiczne. W zależności od stężenia działanie TDI może mieć dwojakiego rodzaju następstwa. Jeśli stężenie par jest duże, TDI działa toksycznie, jeśli małe - uczulająco.

Grupa -NCO wchodzi w reakcję z białkiem nabłonka pęcherzyków płuc, powodując jego zmianę w antygen, przeciwko któremu ustrój wytwarza przeciwciała. Następuje niszczenie tkanki płucnej w drodze immunologicznej. Zmiany te prowadzą do trwałego kalectwa – niewydolności oddechowej.

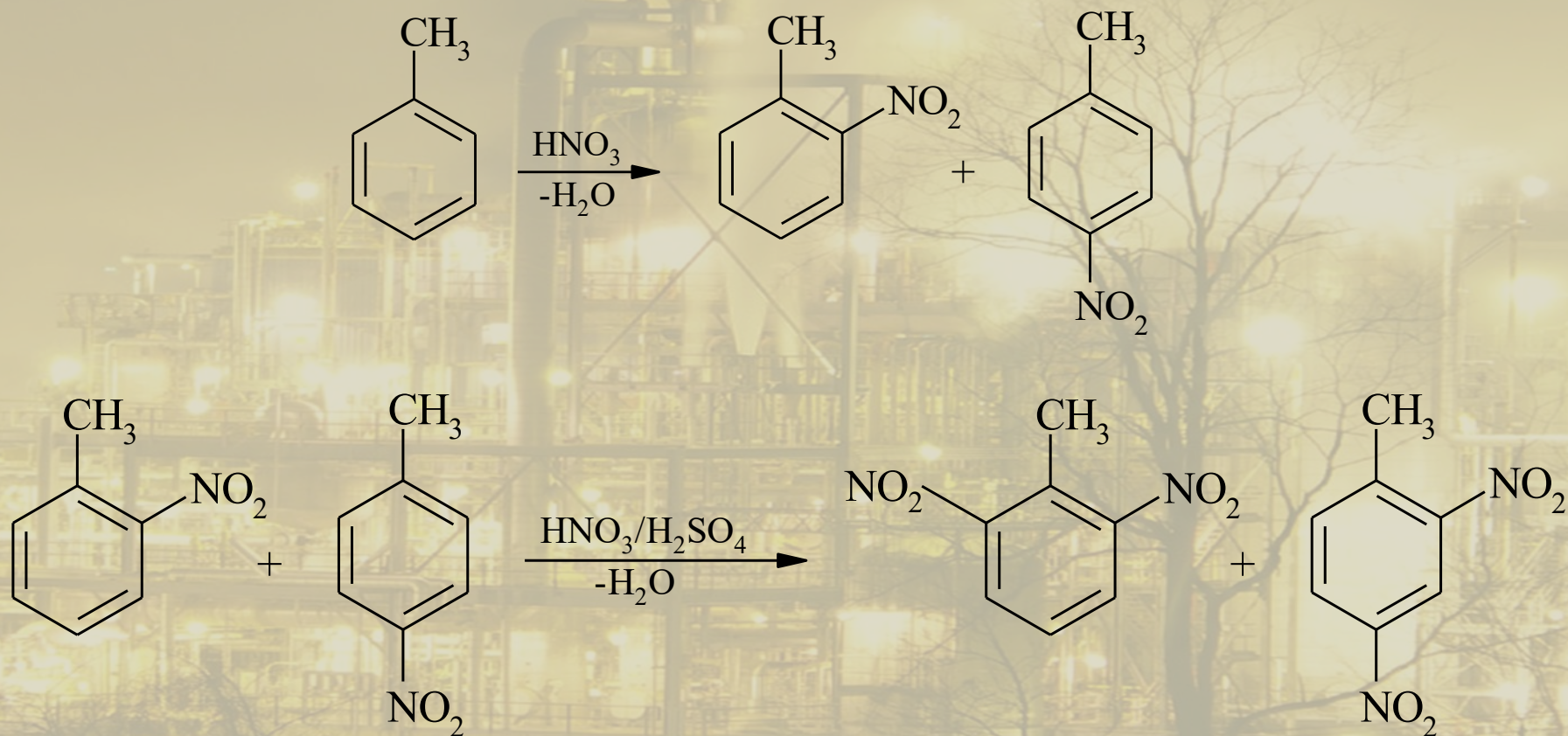
Człowiek odczuwa zapach, gdy stężenie par w powietrzu wynosi 0,2-3 mg/m³, a także 0,07 mg/m³. Zmianę bioelektrycznej aktywności mózgu rejestruje się podczas jednokrotnego działania par o stężeniu równym 0,05 mg/m³. Zatem, człowiek reaguje dopiero wówczas, gdy nastąpiło przekroczenie dopuszczalnego stężenia TDI w środowisku pracy.

OTRZYMYWANIE DIIZOCYJANIANÓW TOLUILENU

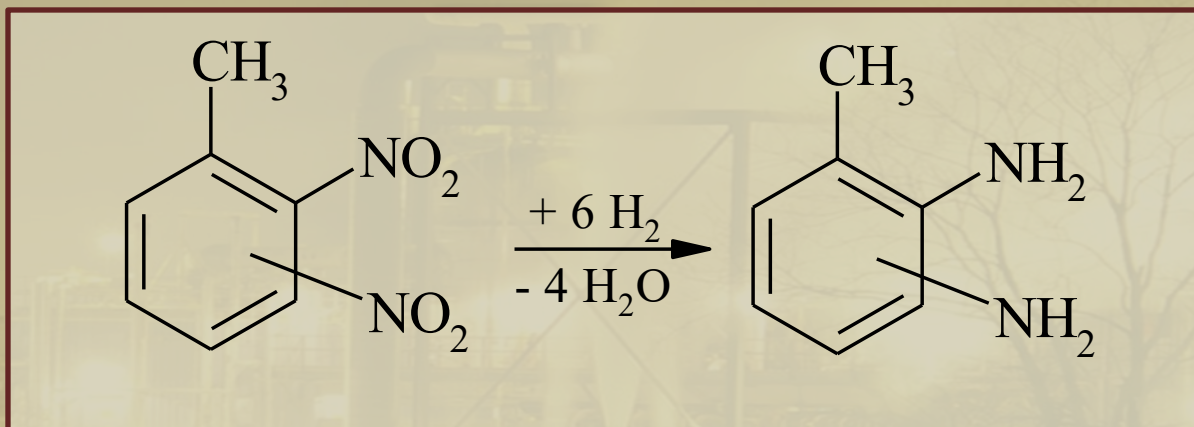
Metoda fosgenowa (etapy)

- ☐ nitrowanie toluenu do dinitrotoluenu,
- ☐ uwodornienie dinitrotoluenu do toluilenodiaminy, czyli diaminotoluenu,
- ☐ fosgenowanie do diizocyjanianu toluilu.

Nitrowanie toluenu



Uwodornienie dinitrotoluenów do toluenodiamin

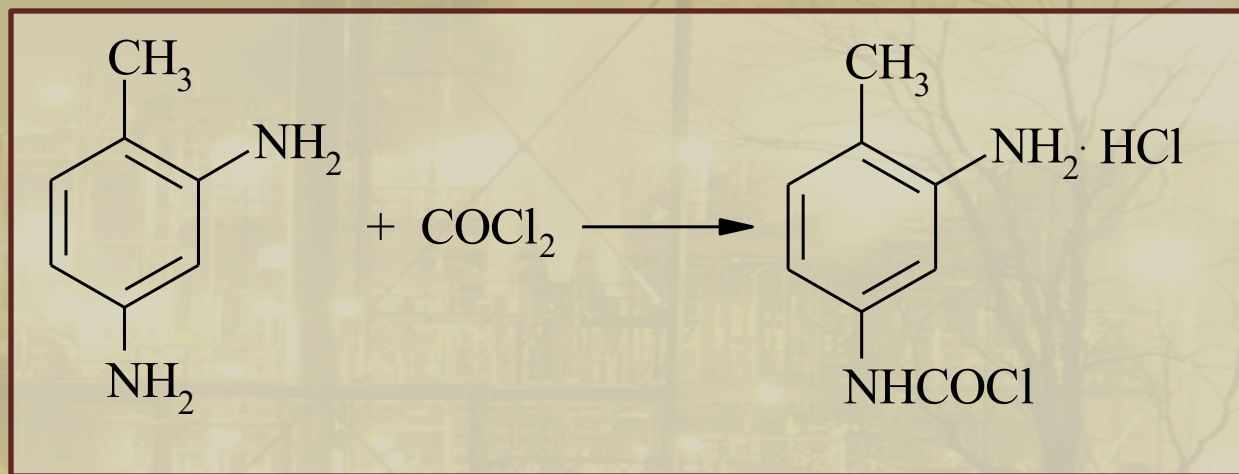


Warunki procesu:

- ☐ katalizator - nikiel Raney'a.
- ☐ alkohol metylowy jako rozpuszczalnik,
- ☐ ciśnienie wodoru - 8,5 MPa,
- ☐ temperatura - 170°C.

Fosgenowanie diaminotoluenu (wg Stanford Research Institute)

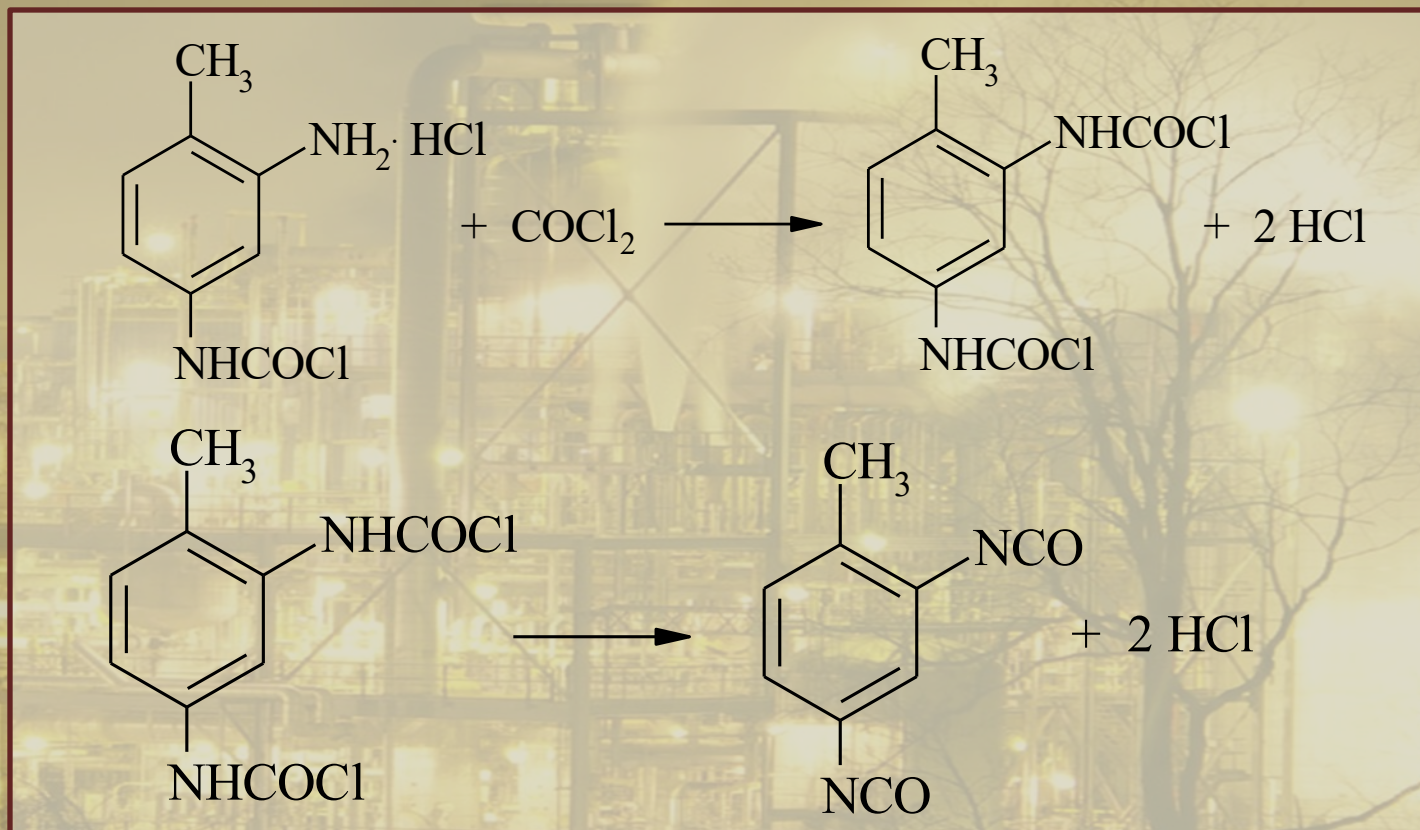
I etap – fosgenowanie “zimne”



Warunki:

- ☐ temperatura 0-50°C
- ☐ rozpuszczalnik – *o*-dichlorobenzen

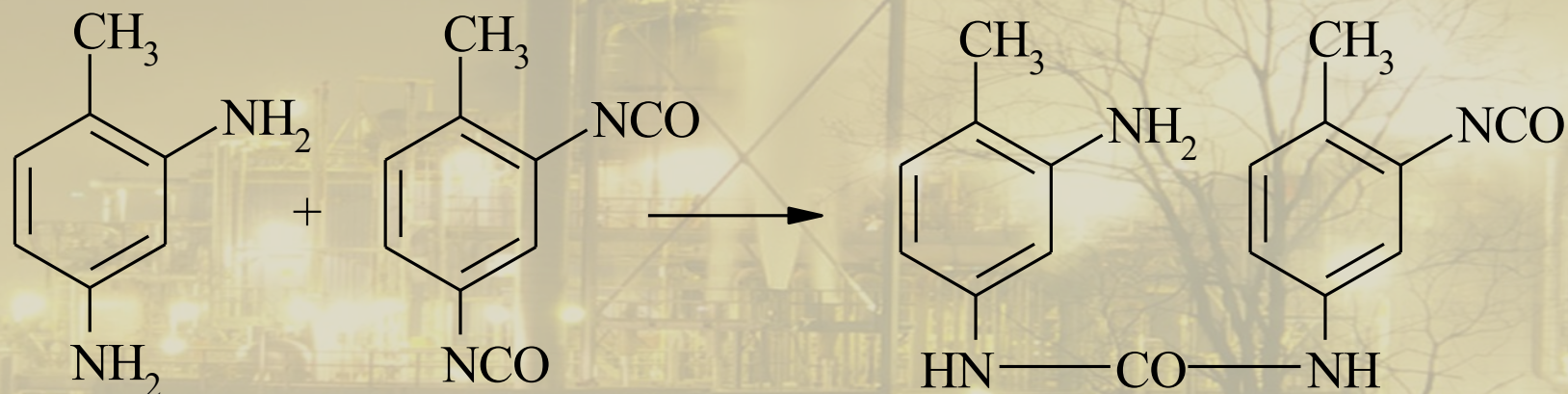
II etap – fosgenowanie “gorące”



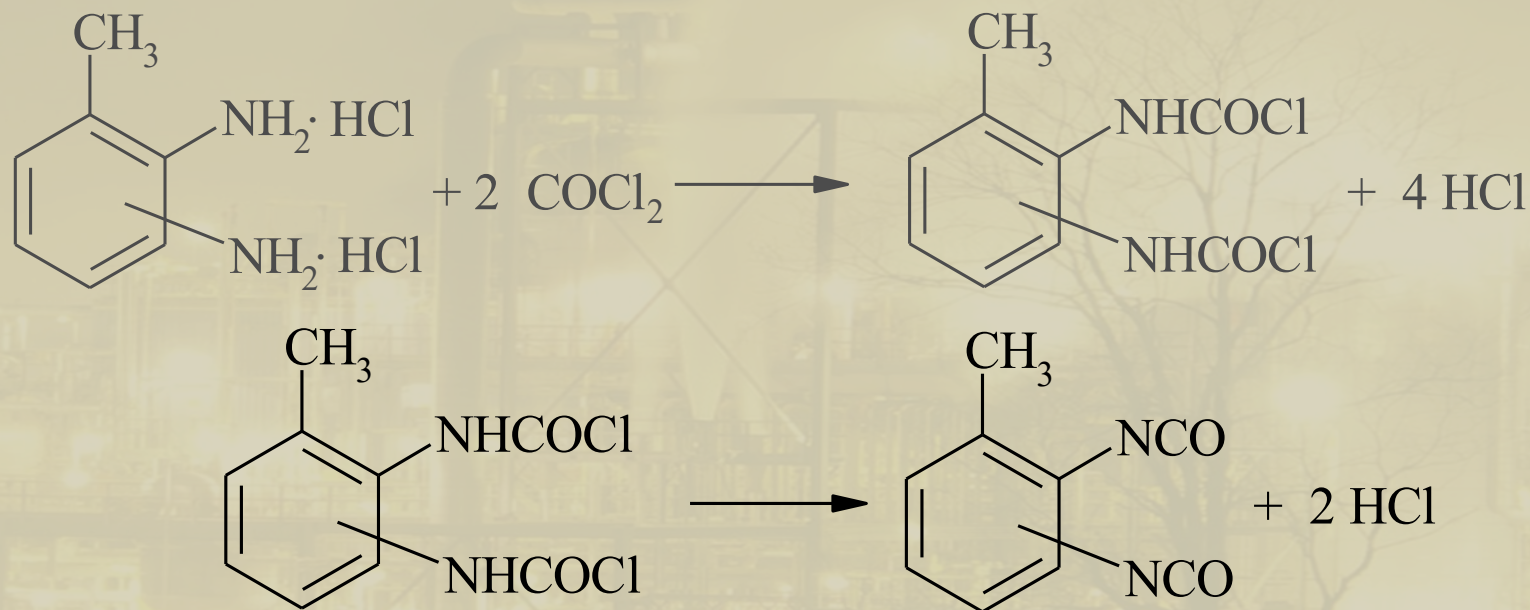
Warunki :

- ☐ temperatura 170-185°C
- ☐ rozpuszczalnik - o-dichlorobenzen

Reakcja uboczna



Proces jednoetapowy (metoda Mitsubishi Chemical)



Warunki:

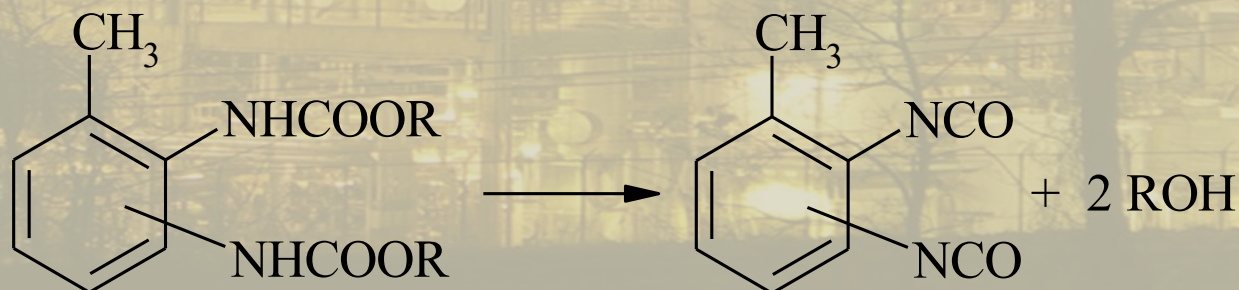
- ☐ nadmiar fosgenu,
- ☐ temperatura - 160-170°C.
- ☐ selektywność do toluilenodiizocyjanianów ok. 91% w przeliczeniu na diaminę i ok. 81% na toluen.
- ☐ Komercyjnie dostępne są mieszaniny 2,4- i 2,6-TDI zawierające izomery w stosunku 80:20 i 65:35

Karbonylowanie dinitrotoluenów

Mitsui Toatsu Chemicals

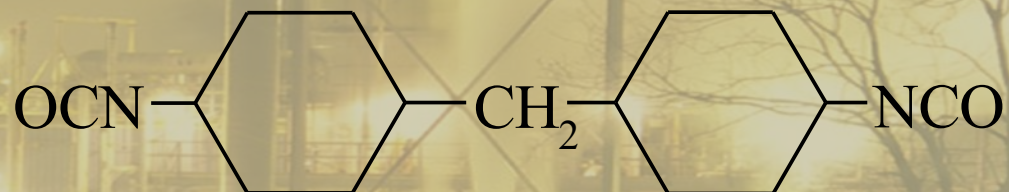


- ❑ reakcja w obecności alkoholu metylowego,
- ❑ temperatura - 160°C,
- ❑ ciśnienie - 7 MPa.
- ❑ katalizator - Pd/C z dodatkiem chlorku żelaza i pirydyny.
- ❑ prawie 100% konwersję surowca.



INNE DIIZOCYJANIANY

4,4'-diizocyjanian dicykloheksylometanu (HMDI)



W wyniku fosgenowania odpowiedniej diaminy powstałej w reakcji redukcji (np. w obecności katalizatora metalicznego) produktu kondensacji aniliny z aldehydem mrówkowym.

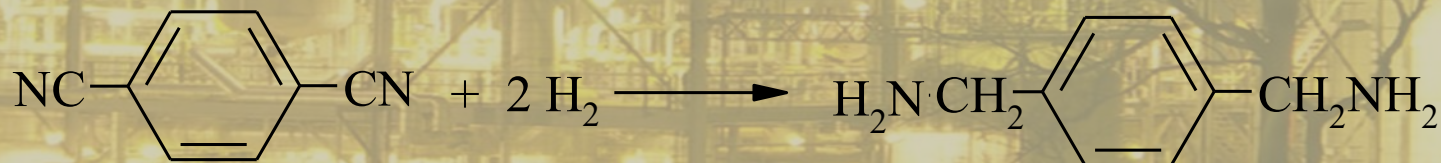
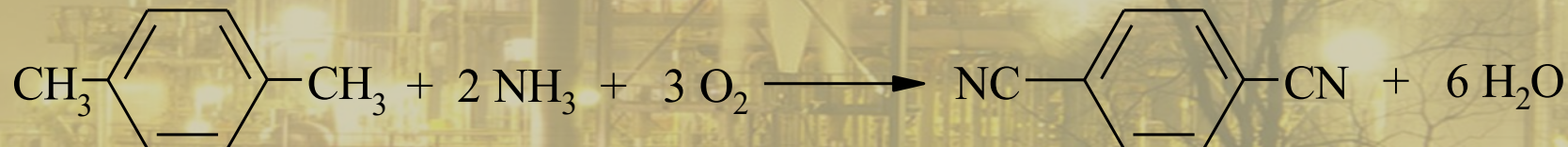
Heksametylenodiizocyjanian (HDI)



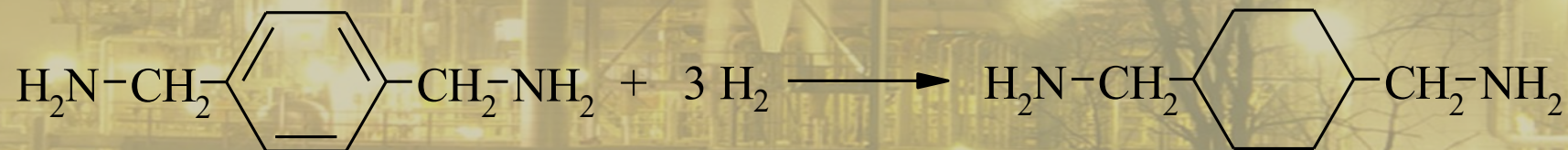
HDI jest produktem reakcji fosgenowania heksametylenodiaminy



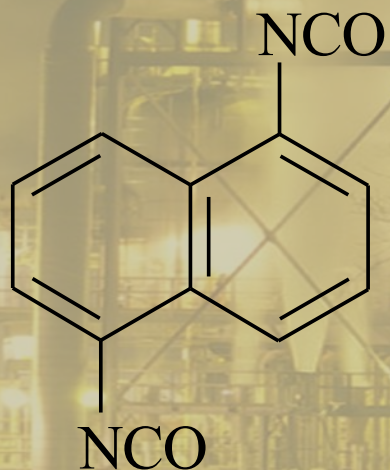
Diizocyjanian p-ksylenu (XDI)



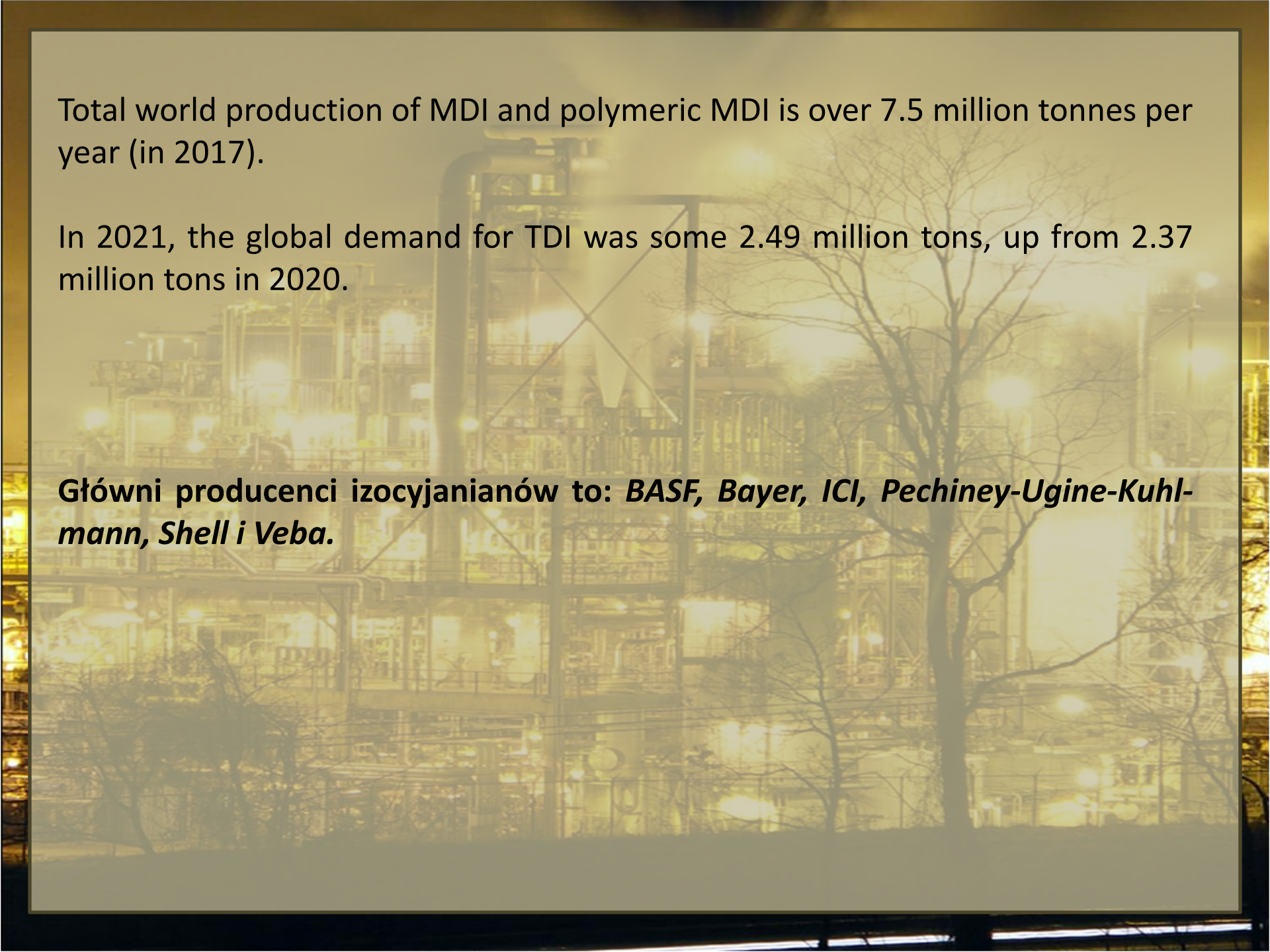
Zredukowany diizocyjanian p-ksylenu (HXDI)



Diizocyjanian naftylenonu (NDI)



NDI otrzymuje się na drodze reakcji fosgenowania odpowiedniej diaminy.



Total world production of MDI and polymeric MDI is over 7.5 million tonnes per year (in 2017).

In 2021, the global demand for TDI was some 2.49 million tons, up from 2.37 million tons in 2020.

Główni producenci izocyjanianów to: *BASF, Bayer, ICI, Pechiney-Ugine-Kuhlmann, Shell i Veba.*

APPLICATIONS

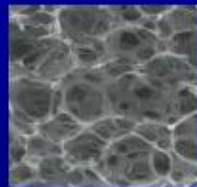
foams, elastomers, coatings, adhesives, encapsulants,
elastomeric fibers, films, gels, microcellular elastomers

4.3 – 4.8 US\$/kg (ester PU)

5.1 – 5.4 US\$/kg (ester PU)



sponges



microcellular shock absorber



cockpit panel

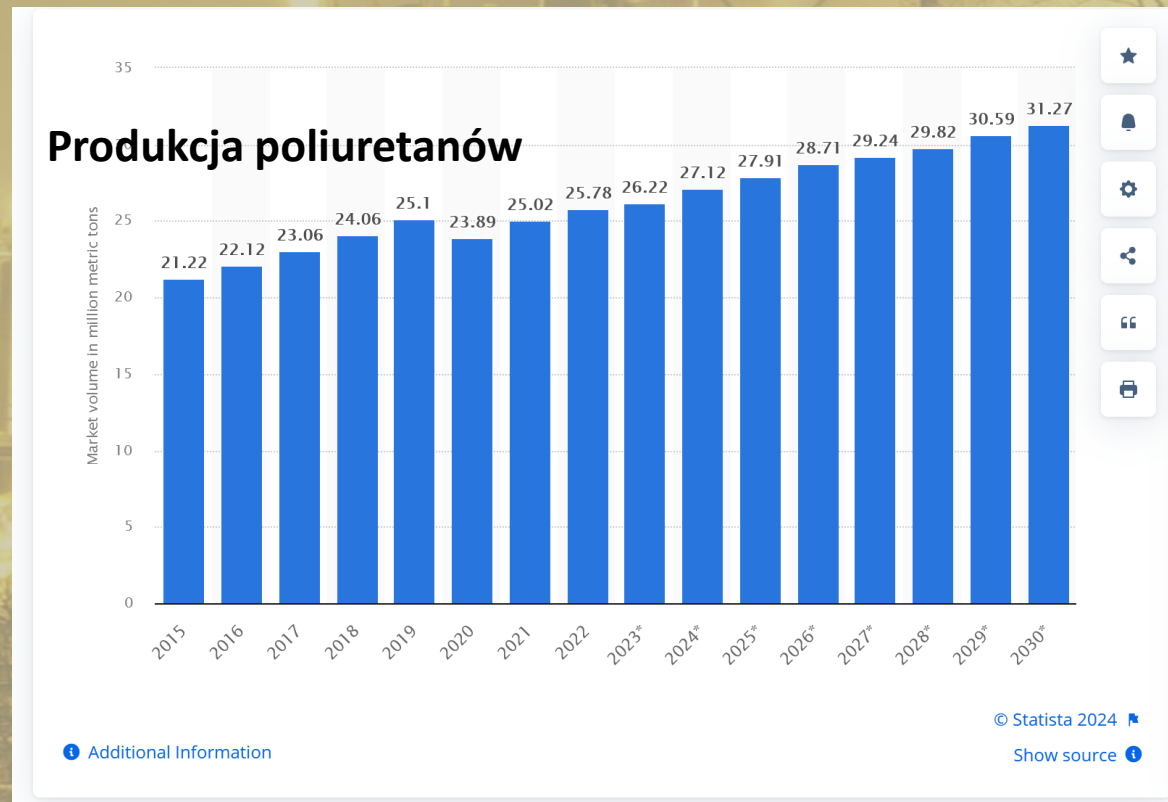


deep-water
insulating
elastomer



fire-resistant
safe

In 2021, the global MDI annual production capacity will be about **9.89 million tons**, and the European capacity will account for about 28.92%; the global TDI annual capacity will be about 3.467 million tons, and the European capacity will account for about 24.52%



Zastosowanie diizocyjanianów:

- ☐ TDI wykorzystywany jest przede wszystkim do produkcji pianek elastycznych.
- ☐ Czysty MDI jest używany do produkcji różnorodnych produktów poliuretanowych, takich jak powłoki, kleje, uszczelniacze i elastomery (CASE), takie jak farby, kleje i materiały odporne na warunki atmosferyczne.
- ☐ PMDI to wysoce wszechstronny produkt stosowany do produkcji szerokiej gamy pianek sztywnych, elastycznych, półsztywnych, poliizocyjanurowych i termoutwardzalnych.

PRODUKCJA DIIZOCYJANIANÓW W POLSCE

W Polsce toluenodiizocyjanian produkowany był w *Zakładach Chemicznych Organika-Zachem* w Bydgoszczy.