

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

71717

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12p,10/05

Zgłoszono: 26.06.1970 (P. 141 601)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07d 55/36

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 26.10.1974

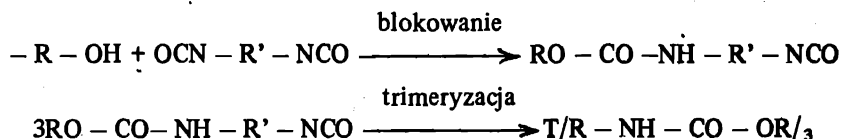
Twórcy wynalazku: Stanisław Hernacki, Tadeusz Lesiak, Antoni Rosołowicz, Krystyna Straka, Leonard Szczepkowski, Andrzej Szmaciński, Tadeusz Wilusz
Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz (Polska)

Otrzymywanie trimerów cyklicznych zawierających blokowane grupy izocyjanianowe

Wynalazek dotyczy otrzymywania cyklicznych trimerów z zablokowanymi grupami izocyjanianowymi na drodze jednoczesnego blokowania i trimeryzacji poliizocyjanianów przy czym w reakcji czynnik blokujący pełni rolę katalizatora polimeryzacji.

W znanych dotychczas sposobach metody otrzymywania termostabilnych izocyjanianów o żądanych właściwościach elektroizolacyjnych sprowadza się do zablokowania części grup izocyjanianowych związkami hydroksylowymi i następnie w obecności katalizatorów poddaje się trimeryzacji pozostałe grupy. W efekcie tego otrzymuje się podstawione izocyjanurany, będące cyklicznymi trimerami z zablokowanymi grupami izocyjanianowymi.

Podstawienie tych związków można przedstawić za pomocą następujących reakcji:



gdzie R', R — oznacza rodnik fenyłowy lub jego pochodne, T oznacza pierścień izocyjanurowy.

Otrzymane trimery w kompozycji z odpowiednimi poliolami utwardzane w podwyższonej temperaturze dają powłoki o znakomitych właściwościach dielektrycznych i mechanicznych.

W charakterze czynników blokujących używa się związków hydroksylowych typu alkoholi alifatycznych, alicyklicznych oraz pochodnych fenolu. Typowymi przykładami wymienionej grupy związków są: metanol, glikol etylenowy, butandiol, trójmetylopropan, alkohol benzylowy i jego pochodne, cykloheksanol, fenol, krezole, ksylenele itp.

Trimeryzację prowadzi się w obecności katalizatorów, przy czym dobór warunków procesu oraz rodzaju katalizatora jest bardzo różnorodny.

Dotychczasowe metody otrzymywania cyklicznych trimerów odznaczające się tym, że prowadzone są w dwóch stadiach: blokowanie a następnie trimeryzacja niezablokowanej części grup izocyjanianowych. Patent USA nr 2.952.665 opisuje otrzymywanie tych związków na drodze blokowania fenolem lub krezolem

w temperaturach około 150°C, a następnie trimeryzacji w obecności III-rzędowych amin w temperaturze 150–220°C. W powyższej metodzie nie używa się inertnych rozpuszczalników organicznych jakkolwiek dopuszcza się stosowanie nadmiaru czynnika blokującego spełniającego rolę rozpuszczalnika. Patent nr 3.154.522 do trimeryzacji zablokowanych izocyjanianów zaleca stosowanie układu katalitycznego trójetylenodwuaminy i III-rzędowych imin jako katalizatorów. Patent francuski nr 1.411.633 opisuje blokowanie, a następnie trimeryzację w rozpuszczalniku organicznym wobec katalizatorów typu III-rzędowych fosfin jak trójbutylofosfina względnie III-rzędowych amin którymi mogą być pięciometylodwuetylenotrójaminy lub związków ołowiu. Ponadto stosuje się jako katalizatory trimeryzacji układy: trójetylenodwuamina – tlenek alkilenu jak w patencie USA nr 3.168.483 lub III-rzędowa amina- tlenek alkilenu, patent USA nr 3.21.709.

Inny sposób otrzymywania cyklicznych trimerów mono i poliizocyjanianów opisano w patencie USA nr 2.954.365, polegający na stosowaniu układu katalitycznego złożonego z III-rzędowej aminy alifatycznej i estru kwasu karbaminowego, otrzymanego z izocyjanianu i związku hydroksylowego.

Sposób otrzymywania trimerów zawierających blokowane grupy izocyjanianowe według wynalazku polega na równoczesnym blokowaniu i trimeryzacji grup izocyjanianowych w odpowiednich warunkach, przy czym używany tu czynnik blokujący spełnia rolę kokatalizatora umożliwiającego przeprowadzenie reakcji blokowania i trimeryzacji w jednostopniowym procesie. Czynniki blokującymi są związki hydroksylowe wymienione wcześniej. W charakterze katalizatorów używa się związków z III-rzędowym azotem w cząsteczce typu alifatycznego, aromatycznego, alicyklicznego i heterocyklicznego. Typowymi przykładami tej grupy substancji są: pięciometylo-dwuetylenotrójamina, trójetylenocztveroamina, trójetylenodwuamina, N-pochodne morfoliny itp. Jako izocyjaniany stosuje się w przeważającej mierze poliizocyjaniany typu aromatycznego jak np. 2,4-toluilenodwuizocyjanian, 2,6-toluilenodwuizocyjanian, 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometan itp.

Sposób otrzymywania trimerów zawierających blokowane grupy izocyjanianowe według wynalazku polega na tym, że związek blokujący miesza się z mniejszą ilością niż w metodach znanych, katalizatorem i do tak przygotowanej mieszaniny dodaje się dwuizocyjanian. Reakcja w początkowej fazie przebiega w temperaturze od 100–180°C przy czym ciepło reakcji wykorzystuje się do podgrzania całego układu umożliwiającego przebieg trimeryzacji bez dodatkowego doprowadzania ciepła. Temperaturę reakcji reguluje się szybkością dodawanego dwuizocyjanianu. Zwykle w końcowej części procesu doprowadza się nieco ciepła w celu całkowitego dokończenia reakcji. Reakcja blokowania i trimeryzacji może przebiegać bez użycia inertnego rozpuszczalnika organicznego. Dopuszcza się jednak stosowanie pewnych ilości rozpuszczalnika, bez usuwania go z gotowego produktu. Ilość stosowanego związku hydroksylowego może się wahać od 0,5–1,0 gramorównoważnika hydroksylowego na jeden gramorównoważnik izocyjanianowy, przy czym najbardziej polecana jest wartość bliska dolnej granicy wskazanego stosunku. Prowadzenie procesu według wynalazku powoduje, że użycie nawet równoważnych teoretycznie ilości czynnika blokującego, pozwala na stosowanie go jako katalizatora w procesie trimeryzacji.

Zaletą sposobu według wynalazku, w stosunku do wcześniej omówionych pozycji patentowych jest jednoetapowy przebieg procesu pozwalający racjonalnie wykorzystać ciepło blokowania i trimeryzacji, łatwy do kontrolowania i regulowania procesu, zmniejszający czas syntezy i zużycie katalizatora. Ilość stosowanego katalizatora wynosi 0,001–0,02 gramorównoważnika na gramorównoważnik izocyjanianowy.

Końcowy produkt otrzymany sposobem według wynalazku zawiera 12–15% zablokowanych grup izocyjanianowych.

Przykład I. W kolbie o pojemności 1 l zaopatrzonej w termometr, mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 227 g p-krezolu i 0,5 g trójetylenodwuaminy. Zawartość kolby ogrzewa do 140°C i wkrapla się powoli 330 g 2,4-toluilenodwuizocyjanianu. Szybkość wkraplania reguluje przebieg reakcji w ten sposób, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 175°C. Otrzymany produkt daje kruszącą się żywicę o przełomie muszlowym. Ilość grup izocyjanianowych związanych z krezolem wynosi 14,2%.

Przykład II. Do kolby reakcyjnej jak w przykładzie I odważa się 227 g trójkrezolu technicznego i 0,5 g trójetylenodwuaminy. Zawartość ogrzewa do temperatury 120°C i wkrapla się 261 g toluilenodwuizocyjanianu o zawartości 80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6. Temperatura reakcji nie może przekroczyć 170°C. Otrzymany produkt o zawartości 13,6% grup –NCO związanych z krezolami wykazuje doskonałe właściwości elektroizolacyjne w kompozycjach z poliestrami. Zawartość wolnego toluilenodwuizocyjanianu nie przekracza 0,5%.

Przykład III. Syntezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie 2 z tym, że zamiast trójetylenodwuaminy używa się 0,8 g pięciometylodwuetylenotrójaminy rozpuszczonej w 20 g o-dwuchlorobenzenu. Końcowy produkt zawiera 12,5% zablokowanych grup izocyjanianowych. Natomiast ilość wolnego toluilenodwuizocyjanianu nie przekracza 0,5%.

Przykład IV. Syntezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie II z tym że zamiast trójkrezolu technicznego używa się 68 g mieszaniny zawierającej 70% wagowych trójmetylopropanu i 30% butandiolu. Otrzymany produkt zawiera poniżej 0,1% wagowych wolnego toluilenodwuizocyjanianu.

Przykład V. Syntezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie III z tym, że zamiast pięciometylo-dwuetylenotrójaminy stosuje się 0,9 g trójetyleńoczteroaminy.

Przykład VI. Syntezę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie II z tym, że zamiast trójkrezolu technicznego używa się 198 g fenolu z 0,7 g trójetylenodwuaminy rozpuszczonej w 80 g o-dwuchlorobenzenu. Otrzymany produkt zawiera 11,8% grup $-NCO$ związanych z fenolem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania cyklicznych trimerów poliizocyjanianu polegający na blokowaniu grup izocyjanianowych związkami hydroksylowymi i następnie trimeryzacji pozostałych grup izocyjanianowych w obecności katalizatorów, znamienny tym, że reakcję blokowania i trimeryzacji prowadzi się jednostopniowo przez dozowanie poliizocyjanianu do mieszaniny czynnika blokującego i katalizatora wykorzystując właściwości kokatalizujące czynnika blokującego oraz wydzielane ciepło reakcji blokowania do jednoczesnej reakcji trimeryzacji, przy czym przebieg reakcji regulujemy szybkością dozowania poliizocyjanianów do mieszaniny reakcyjnej.