

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 116 607

Int. Cl. C 08 g 33/08

Kl. 39 b⁵-33/08

Patentsøknad nr. 167 283 Inngitt 15. III 1967

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21. IV 1969

Prioritet begjært fra: 19. III-66 Tyskland, nr. F. 48.709

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, 509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Dr. Gerhard Grögler, Leverkusen, Richard-Wagner-Str. 9 og
Erwin Windemuth, kjemiker, Leverkusen, Berta-von-Suttner-Str. 40, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av nettdannede iminopolymere.

Det er kjent ved hjelp av oppvarmning eller ved innvirkning av sure katalysatorer å overføre lavmolekylære polyetylenurinstoffer, som eksempelvis er dannet ved omsetning av polyisocyanater med alkyleniminer til nettdannede uoppløselige nitrogenholdige kunststoffer. Denne fremgangsmåte har imidlertid den ulempe at nettdannelsesreaksjonen på grunn av polyetylenurinstoffenes høye reaktivitet er vanskelig å kontrollere. Videre kan sluttproduktene med hensyn til deres egenskaper ikke tilpasses alle krav i praksis på grunn av det begrensede antall av de disponible utgangskomponenter. Det er videre kjent å omsette isocyanatmodifisert polyuretanmasser med minst to isocyanatgrupper med alkyleniminer og på i og for seg kjent måte å underkaste de dannede N,N-alkylenurinstoffgruppelholdige produkter for en nettdannelsesreaksjon.

Anvendbarheten av disse N,N-alkylenurin-

stoffer begrenses hvis etylenimin anvendes på grunn av manglende bestandighet av oppløsningene. De viser ved værelsestemperatur en stadig viskositetsøkning således at etter noen tid inntreir overgang i en geléaktig tilstand og endelig fullstendig utherdning. Basiske hjelpestoffer viser ingen stabiliserende virkning.

Videre kan N,N-alkylenurinstoffer som er oppbygget av isocyanatmodifiserte polyuretanmasser med et NCO-innhold på mindre enn 3,0 pst. og alkyleniminer på grunn av det lille antall av nettdannelsesbroer bare herdes ufullkomment termisk.

Oppfinnelsens gjenstand er en fremgangsmåte til fremstilling av nettdannede iminopolymere av minst to isocyanatgruppelholdige reaksjonsprodukter av polyisocyanater og organiske forbindelser med reaksjonsdyktige hydrogenatomer og etyleniminer, og fremgangsmåten er karakterisert ved at man omsetter et reaksjons-

produkt som har minst to isocyanatgrupper med en mengde av et N-substituert etylenimin som er tilnærmet ekvivalent med en NCO-gruppe, hvis N-substituent har hydrogen som er reaksjonsdyktig med NCO-gruppene og underkaster på i og for seg kjent måte omsetningsproduktet en nettdannelsesreaksjon.

De minst to isocyanatgruppeholdige reaksjonsprodukter av polyisocyanater og organiske forbindelser med reaksjonsdyktige hydrogenatomer fås på kjent måte. Forbindelser med reaksjonsdyktige hydrogenatomer som kan reagere med NCO-grupper, er spesielt slike med to eller flere OH-grupper i molekylet. Av de meget tallrike forbindelser som er tilordnet denne gruppe skal eksempelvis følgende nevnes: di- eller polyoler som etylenglykol, propylenglykol, butandiol, hexandiol, octadecen-9,10-diol-(1,12), tiodiglykol, 2,2-dimetyl-propandiol-(1,3), octadecandiol, 2-etylenhexandiol-(1,3), 2,4-dimetyl-2-propylheptandiol-(1,3), buten- eller butindiol-(1,4), dietylenglykol, trietylenglykol, glycerin, hexantriol-(1,2,6), trietanolamin, pentaerytrit, chinit, hexahydropyrocatechin, 4,4'-dihydrodicyclohexyl-dimetylmethan eller N-metyldietanolamin.

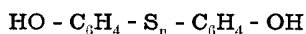
Flerverdige fenoler som o-, m- eller p-dioksybenzol, trioksybenzoler, 4,4'-dioksydifeny, 6,6'-dioksy-3,3'-dietyldifeny, 2,2'- eller 4,4'-dioksydibenzyl, 4,4'-dioksy-difenyldimetylmethan, dioksydifenyldimethan, 4,4'-dioksydifeny-1,1-isobutan, polymetylen-bis-fenoler av typen



idet n kan være et helt tall inntil 18, trekjernede bisfenoler hvis kjerner er forbundet med hverandre ved hjelp av $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -grupper, hydrochinonetylen-dieter, dioksybenzofenoner med den generelle formel



bisfenolsulfider med den generelle formel



idet n kan være et helt tall inntil 3 og benzolkjernene kan være substituert. 4,4'-dioksydifenyldisulfon, di-(oksy-p-tert.butyl-benzyl)-cyclohexylamin, tetra-(oksybenzyl)-alkylen-diaminer som tetra-(oksydimetyl-benzyl)-etylendiamin.

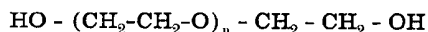
Med spesiell fordel anvendes slike polyfunksjonelle hydroksyl-forbindelser som fås ved tilleiring av alkylenoksyder til de ovennevnte polyoler eller ved polymerisasjon av alkylenoksyder innbefattet tetrahydrofuran.

Det kan adderes en eller også flere mol av et alkylenoksyd. Selvsagt er det også mulig å anvende blandinger av alkylenoksyder for omsetningene. Ifølge denne arbeidsmåte fås f. eks. lineære eller forgrenede polyetylen-, polypropylen- eller polybutylenglykoletere, idet det foretrekkes forbindelser med molekylvekter fra 150 til 2000.

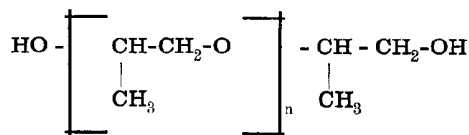
Tilleiring av alkylenoksyder til andre enn bare hydroksylgruppeholdige forbindelser fører likeledes til brukbare polyoler. Som utgangs-

komponenter kan eksempelvis nevnes: alifatiske, hydroaromatiske eller aromatiske mono- eller polyfunksjonelle aminer eller aminalkoholer som etanolamin, dietanolamin, etylendiamin, cyclohexylamin, anilin eller flerbasiske karbonsyrer, oksykarbonsyrer, amider eller sulfonamider, av flerbasiske karbonsyrer.

Som ytterligere forbindelser med flere hydroksylgrupper kan anføres: hydroksylgruppeholdige polyacetal, slik de er omtalt i de tyske patenter nr. 1 039 744 og 1 045 095 eller på kjent måte ved kondensasjon av tiodiglykol og dets derivater med seg selv eller andre svovelfrie, flerverdige alkoholer fremstillbare polytioetere. Lineære eller forgrenede overveiende hydroksylgruppeholdige polyestere resp. polyesteramider som er tilgjengelige etter kjente fremgangsmåter fra polyfunksjonelle alkoholer, aminoalkoholer, oksykarbonsyrer, aminokarbonsyrer resp. lactamer eller polykarbonsyrer resp. lactoner. Det kan nevnes noen forbindelser som er egnet til fremstilling av slike polyestere eller polyesteramider, idet det etter kjente regler ved avstemning av mengdeforholdene av de enkelte komponenter fås polyestere av forskjellige molekylvekter og også med forskjellige store antall endegrupper. Etylenglykol, dietylenglykol, glykoler av den generelle formel



eller



idet n betyr et helt tall større enn 1, butylenglykoler, glycerin, trimetylolpropan, hexantriol, pentaerytrit, ricinolsyre, oksystearinsyre, adipinsyre, ftalsyre, tereftalsyre, tetraklorftalsyre, maleinsyre, ved polymerisasjon av fra umettede fettsyrer fremstilte dimere eller høyerefunksjonelle flerbasiske karbonsyrer så vel som enkle eller flere ganger umettede fettsyrer. Selvsagt kan av forannevnte eller andre byggestener utvinne polyestere eller polyesteramider også være modifisert med monofunksjonelle alkoholer, aminer eller karbonsyrer, mettede eller umettede fettsyret som f. eks. oljesyre, elaeostearinsyre, ricinensyre eller licansyre.

Til omsetning med tri- eller høyerefunksjonelle isocyanater resp. modifisering med de ovenfor anførte hydroksylforbindelser tilgjengelige utgangsmaterialene kan også anvendes enverdige alkoholer med den generelle formel $\text{R}-\text{OH}$, hvor R betyr en lineær, forgrenet, mettet eller umettede alkyl-, cycloalkyl-, aralkyl- eller arylgruppe som også kan inneholde heteroatomer eller substituent, som f. eks. etylalkohol, octadecen-9-ol-(1), fettalkoholer med 12 til 20 C-atomer, propargylalkohol, hexandiolmonometyleter, glykolmonoacetat, 1,2-epoksy-3-oksypropan, cyclohexanol, benzylalkohol, fenyletylalkohol, kanelalkohol, fenol, kresoler, xyleneoler eller p-allyl-fenyl. Videre monofunksjonelle al-

koholer som fremstilles ved tilleiring av en eller flere mol av et alkyleneoksyd som etylenoksyd, propylenoksyd, 1,2- eller 2,3-butylenoksyd, epiklorhydrin eller styroloksyd til de forannevnte alkoholer eller til mercaptaner, monokarbonsyrer, karbonsyreamider, sekundære alifatiske, aralifatiske, aromatiske aminer eller sulfonamider.

Til fremstilling av utgangsmaterialene kan det anvendes monofunksjonelle og/eller polyfunksjonelle isocyanater. Da det for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen imidlertid som utgangsmateriale kreves minst to isocyanatgruppeholdige reaksjonsprodukter kan monofunksjonelle isocyanater bare benyttes til modifisering. Eksempelvis fås av 1 mol av en trifunksjonell hydroksylkomponent og 1 mol av et monofunksjonelt isocyanat en bifunksjonell hydroksylkomponent med en uretangergruppe, som etter ytterligere omsetning med polyisocyanater kan tjene som utgangsmateriale til omsetning av etyleniminene. Det ligger for hånden at ved denne arbeidsmåte kan det oppnås verdifulle modifiseringer ved typen av resten R av det monofunksjonelle isocyanat R-NCO.

Innen oppfinnelsens ramme er det egnet f. eks. metyl-, etyl-, allyl-, n-butyl-, dodecyl-, octadecyl-, oleyl-, cyclohexyl-, 1-klor-hexyl-, 1-cyan-3-propyl-isocyanat. Videre isocyanat-ediksyreetyler, isocyanatcapronsyreester, etyler-propylisocyanat, n-butyl-glykoleterpropylisocyanat, fenyl-, o-, n- og p-toluylisocyanat, benzyl-, fenyl-etyl, difenylmetan-4-, 3,4,6-triklorfenyl- eller m-cyanfenylisocyanat. Videre isocyanater av naftalin eller flerkjernede ringssystemer som 1- eller 2-naftyl- eller fenantryl-3-isocyanat.

Som egnede polyisocyanater som enten kan anvendes for seg eller i ønskelig blanding, kan følgende nevnes eksempelvis: alifatiske diisocyanater med den generelle formel OCN-R-NCO , hvori R betyr en lineær eller forgrenet mettet eller umettet alkylrest som også kan være avbrutt ved heteroatomer, som oksygen eller svovel. Eksempler herpå er tetra- eller hexametylendiisocyanat, butendiisocyanat, tiadietyl- eller tiodipropyldiisocyanat, 2,2-dimetylpentan-diisocyanat, ω,ω' -dipropyl-eterdiisocyanat, 1,4-butylen-glykoldipropyleterdiisocyanat.

Alifatiske diisocyanater med innebyggede ringssystemer som, f. eks. ω,ω' -diisocyanato-1,3-dimetylbenzol, ω,ω' -diisocyanato-1,4-dimetyl-cyclohexan, ω,ω' -diisocyanato-1,4-dietylbenzol, hydroaromatiske diisocyanater som cyclohexan-1,3- eller cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1-metyl-cyclohexan-2,4-diisocyanat, dicyclohexylmetan-4,4'-diisocyanat, dicyclohexyl-dimetyl-metan-4,4'-diisocyanat eller 2,2'-dimetyldicyclohexylmetan-4,4'-diisocyanat, aromatisk-alifatiske eller aromatisk-hydroaromatiske diisocyanater som 4-fenyl-isocyanato- β -etylisocyanat, hexahydrodifenyldiisocyanat, 3-fenylisocyanat- α -etylisocyanat, diisocyanater av benzol og dens homologer som 1,3- eller 1,4-fenylendiisocyanat, 1-alkyl-benzol-2,4-, -2,6-, -2,5-, -3,5-diisocyanater, spesielt toluylen-2,4- eller -2,6-diisocyanater, blandinger av de to isomere, f. eks. i forhold 65 : 35 eller 80 : 20,

1-metyl-3,5-dietyl-benzol-2,4-diisocyanat, diisopropylbenzol-diisocyanat, diisocyanater av substitusjonsprodukter av benzol som 1-klorbenzol-2,4-diisocyanat, diklorbenzoldiisocyanat, 1-nitrobenzol-2,4-diisocyanat, 1-metoksybenzol-2,4-diisocyanat, azobenzol-4,4-diisocyanat, difenyleter-4,4'-diisocyanat, diisocyanater av naftalin som naftalin-1,4-, -1,5-, -2,6-diisocyanat, diisocyanater av difenyl eller avledende seg av difenylmetan, som f. eks. difenyldiisocyanat, 3,3'-dimetyl-difenyl-4,4'-diisocyanat, difenylmetan-4,4'-diisocyanat, difenyl-dimetylmetan-diisocyanater eller benzo-fenon-3,3'-diisocyanat, videre diisocyanater av flerkjernede ringssystemer, svovelholdige aromatiske diisocyanater, tri- og tetra-isocyanater som 1-metylbenzol-2,4,6-triisocyanat, trifenylmetan-4,4',4''-triisocyanat.

Videre kan det nevnes de etter kjente polymerisasjonsfremgangsmåter ved trimerisering av toluylen-2,4-diisocyanat fremstilte polyisocyanater med en eller flere isocyanurat-ringer.

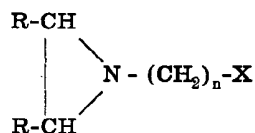
Også høyermolekylære uretangergruppeholdige polyisocyanater er å nevne eksempelvis et ved omsetning av 1 mol trimetylolpropan og 3 mol toluylen-2,4-diisocyanat fremstillet triisocyanat med et NCO-innhold på 19,2 pst.

For fremstilling av de isocyanatgruppeholdige utgangsmaterialer anvendes isocyanatene alltid i overskudd, referert til de reaksjonsdyktige hydrogenatomer. Forholdet mellom NCO og reaksjonsdyktig hydrogen er minst to eller mer, således at etter foretatt omsetning av alle reaksjonsdyktige hydrogenatomer oppstår addukter med minst to frie NCO-grupper.

Ofte lønner det seg med med anvendelse av et oppløsningsmiddel når f. eks. faste stoffer skal omsettes. Oppløsningsmidlene skal være vannfrie og ikke ha med isocyanat reaksjonsdyktige hydrogenatomer. Egnede er f. eks. aceton, etylacetat, butylacetat, glykolmonometyleteracetat, halogenerte alifatiske eller aromatiske mettede eller umettede hydrokarboner.

Undertiden lønner det seg også anvendelsen av akselerator ved fremstilling av de isocyanatgruppeholdige mellomprodukter. Egnert er de hertil kjente forbindelser av stoffklassen tertiære aminer, stoffer som er i stand til å danne hydroksylioner eller substituerte hydroksylioner i reaksjonsdeltakende oppløselige metallforbindelser av organisk eller uorganisk natur.

De N-substituerte etyleniminer hvis N-substituent har hydrogen som er reaksjonsdyktig med NCO-gruppene har vanligvis formelen



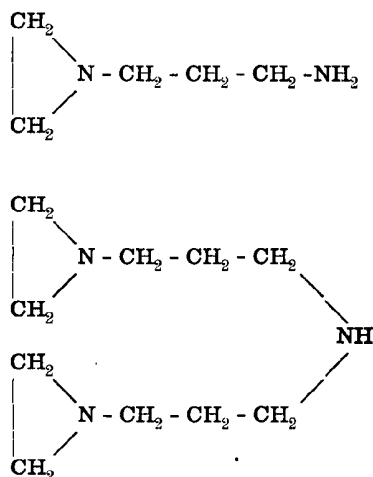
hvor R betyr en alkylrest eller hydrogen, og X restene NHR, OH eller SH.

Det er også mulig at N-substituenten er forgrenet eller umettet. Den kan også inneholde heteroatomer som O, S, N og spesielt på sin side også være forbundet med en annen etyleniminrest.

Mer detaljert skal det eksempelvis nevnes

følgende etyleniminer: β -etylenimino-etylamin, di- β -etyleniminoetylamin, γ -etylenimino-propylamin-, di- γ -etylenimino-propylamin, γ -2-metyletylenimino-propylamin, γ -2,3-dimetyletylenimino-propylamin, β -etylenimino-etanol, β -etyleniminoetyl- γ -aminopropyl-eter, γ -etylenimino-propyl- β -hydroksyetyl-uretan.

Spesielt skal det nevnes forbindelsene med formler



De N-substituerte etyleniminer er tilgjengelig etter kjente fremgangsmåter fra de usubstituerte etyleniminer.

Omsetningen av de isocyanatmodifiserte polyuretanmasser med de N-substituerte alkyleniminer foretas enten i faststoff eller i oppløsning. Den for det meste eksoterme addisjon begynner i mange tilfeller allerede ved vanlig temperatur; for avslutning kan det anvendes oppvarming. Før omsetningen må eventuelt tilstedeværende sure deler uskadeliggjøres ved nøytralisasjon, best med en tertiær organisk base.

Man benytter til omsetningen tilnærmet ekvivalente mengder. Det lønner seg ofte for fullstendiggjøring av omsetningen å anvende et lite overskudd av etylenimin som selvsagt forblir uomsatt i reaksjonsgodset, men imidlertid ikke forstyrrer den følgende nettdannelsesreaksjon. Som oppløsningsmiddel kan det finnes anvendelse de samme oppløsningsmidler slik de anvendes ved fremstilling av det isocyanatgruppeholdige reaksjonsprodukt, spesielt når allerede fremstillingen av dette reaksjonsprodukt er foretatt i oppløsning.

De addisjonsprodukter som danner seg, lar seg betegne som imino-polymere og har i motsetning til de tertiære N,N-alkylenurinstoffer av de usubstituerte etyleniminer en fra uretan- resp. urinstoffgruppen isolert aziridin-ring, hvilket virker gunstig på lagringsstabiliteten. I motsetning til N,N-alkylenurinstoffer er de dannede iminopolymere sterkt basiske, hvilket gjør seg gunstig bemerkbart i produktet ved den følgende nettdannelse med syrer eller alkyleringsmidler.

De dannede iminopolymere er flytende til harpikseige masser. Før økning av lagringsstabiliteten er det hensiktsmessig til de iminopolymere, enten de er i fast stoff eller i opp-

løsning, å sette 0,5 til 2 pst. av en likeledes eventuelt oppløst, sterkt basisk forbindelse, f. eks. diaza-bicyclo-octan, dimetylamin-etyl-metyl-piperazin eller N-dimetyl-benzylamin.

Den følgende nettdannelsesreaksjon kan foregå på forskjellig måte, f. eks. ved hjelp av alkyleringsmidler, syrer eller av β -kloretyluretan eller eventuelt også enkelt ved temperaturøkning.

Som nettdannende syrer kan det nevnes uorganiske eller organiske syrer, spesielt også syreanhydrider og syreanalogt reagerende kompleksdannere som eksempelvis fosforsyre, svovelsyre, saltsyre, eddiksyre, eddiksyreanhydrid, maleinsyreanhydrid, ftalsyreanhydrid og bortrifluorid. Blant alkyleringsmidlene som nettdanner regnes dialkylsulfater, dialkylsulfiter, alkylsulfonsyrerester og arylsulfonsyreester, benzylklorid, benzylbromid og spesielt alifatisk og aromatiske sultonier, som eksempelvis propan-sulton, butansulton og naftsulton.

Ytterligere fremragende nettdannere er β -kloretyluretanere som er lett tilgjengelige fra alifatisk eller aromatiske isocyanater og β -klorethanol. Disse reagerer praktisk talt først i varme (eksempelvis mellom 100 og 150°C).

Nettdannelsesmidler som er oppløselige i iminopolymeren foretrekkes.

Mengden av det tilsatte nettdannelsesmiddel kan svinge innen meget vide grenser alt etter iminopolymerens reaksjonstendens, tilsetningens aktivitet og den ønskede reaksjonshastighet. Vanligvis anvendes 0,1—10 pst. av nettdanneren. Nettdannelsen gjennomføres ved værelsestemperatur i varmen eller også under avkjøling. Alt etter betingelsene er den avsluttet i løpet av minutter, timer eller dager. I mange tilfeller øker etterpå foretatt oppvarming kunststoffenes fasthet. Da nettdannelsen forløper eksoterm, må ved omsetning av større mengder i hurtig reaksjonstid sørges for avkjøling for å hindre en overoppvarming.

Iminopolymere, som polyol-komponenter inneholder f. eks. sterkt forgrenede polyestere eller som polyisocyanat-komponenter høyere isocyanater, som f. eks. det på 2,4-diisocyanatoluol ved trimerisering dannede polyisocyanurat, kan uten nettdannere bare ved varmebehandling f. eks. ved 120—180°C overføres i uoppløselige kunststoffer.

Hvis ønskelig kan de iminopolymere fortynnes respektiv blandes i ønskelig forhold med alkyleniminer, N-substituerte alkyleniminer eller etyleniminogruppeholdige lavere- eller høymolekylære forbindelser. Også andre tilsetninger kan innarbeides i de iminopolymere før nettdannelsen, f. eks. fyllstoffer, glass eller fibre, oppløselige farvestoffer eller pigmenter.

Produktene fremstilt ifølge oppfinnelsen kan ved fravær av flyktige komponenter f. eks. finne anvendelse som kald- eller varmeherdende støpeharpikser. Alt etter valg av utgangsstoffer kan det derved fås produkter med en viss hydrofilitet eller slike som forholder seg sterkt vannavstøtende.

Som en ytterligere anvendelse kan det nevnes fremstilling av plane strukturer på bærestoffer. Herunder skal det forstås lakkeringer,

impregneringer, prepareringer av gjenstander, tekstiler, papir.

Produktene kan også anvendes som klebestoffer, fremfor alt for slike stoffer hvor den spesifikke affinitet mellom klebemiddel og underlag kan komme til virkning, f. eks. tre, cellulose, tekstiler eller lær.

Eksempel 1.

500 vektdeler av et polyeterisocyanat som var blitt fremstillet fra en lineær polypropylenglykoleter (OH-tall 56) og 2,4-diisocyanatoluol (NCO/OH = 2) og har en NCO-verdi på 3,5 pst., omsettes med 43 g 1-amino-3-etyleniminopropan ved værelsestemperatur. Etter avslutning av den eksoterme reaksjon etteromrøres det ytterligere $\frac{1}{2}$ time, og til den nå viskose reaksjonsoppløsning settes som stabilisator 4,0 g diaza-bicyclo-octan. Utrøres 100 g av dette produkt med 2 g propansulton, så foregår etter noen timer ved værelsestemperatur herdning til et fleksibelt kautschuklignende i alle organske oppløsningsmidler uoppløselig kunststoff.

Eksempel 2.

a) Et fra en lineær polypropylenglykoleter (OH-tall 56) og 1,6-diisocyanato-hexan fremstillet polyeterisocyanat, hvor det ennå overskytende 1,6-diisocyanato-hexan ble fjernet destillativt, har en NCO-verdi på 1,5 pst. Omsetningen med den beregnede mengde 1-amino-3-etylenimino-propan foregikk ved værelsestemperatur. Etter tilsetning av 0,1 pst. diaza-bicyclo-octan som stabilisator får man en viskos, hellbar væske, som med 2—3 pst. tilsetning av butansulton utherdner ved en temperatur på 130—140°C, i løpet av få minutter til en myk uoppløselig masse.

b) Utrøres 100 g av polyeterisocyanatet med 3,2 g 1-hydroksy-2-etylenimino-etan ved værelsestemperatur, så foregår etter noen timer kvantitativ omsetning. Reaksjonsproduktet kan nettdannes ved værelsestemperatur i løpet av få timer ved tilsetning av 2 g benzyklorid.

Eksempel 3.

En ved forestrang av en polypropylenglykoleter (OH-tall 92) med adipinsyre dannet polypropylenglykoleterester (OH-tall 15, syretall 1,0) omsettes på kjent måte med 2,4-diisocyanatoluol (NCO/OH = 2). Det dannede polyeterester-isocyanat inneholder 0,9 pst. NCO-grupper. Omsetningen med 1-amino-3-etyleniminopropan fører til et godt støpbart reaksjonsprodukt, som på den omtalte måte kan nettdannes ved værelsestemperatur eller i varme til en myk, fleksibel masse.

Eksempel 4.

a) Et fra en lineær polypropylenglykoleter (OH-tall 112) og 2,4 diisocyanato-tall fremstillet polyeterisocyanat (NCO = 6,0 pst.) utrøres med noe mer enn den beregnede mengde 1-amino-3-etylenimino-propan under avkjøling.

Det dannede reaksjonsprodukt er en ved værelsestemperatur sterk viskos i alle organiske oppløsningsmidler oppløselig masse, som bare er hellbar i varmen.

Foretas nettdannelsen ved tilsetning av 3 pst. β -kloretyl-propyl-uretan ved 130—140°C, så får man et meget seigt elastisk kunststoff. Ved tilsetning av 12—20 pst. bis- β -etylenimino-smørsyreestylester (fremstillet av 2 mol crotonsyre og 1 mol etylenglykol og følgende tilsetning av 2 mol etylenimin) blir det ovenfor omtalte reaksjonsprodukt også hellbart ved værelsestemperatur og kan nettdannes med butansulton i varmen til et hardt kunststoff.

b) Omsettes det omtalte foraddukt med den beregnede mengde 1-amino-3-metyl-(2)-etylenimino-propan, så får man etter nettdannelse som i eksempel 4a oppførte analoge kunststoffer.

Eksempel 5.

Et av polyetylenglykoleter (OH-tall 73) og 2,4-diisocyanatoluol i acetonisk oppløsning fremstillet polyeterisocyanat (NCO pr. fastlegeme = 4,4 pst.) omsettes med den beregnede mengde 1-amino-3-etylenimino-propan. Påføres denne oppløsning med 2 pst. propansulton på en glassplate, så får man etter nettdannelsen en fleksibel film, hvis hydrofile egenskaper gjør seg bemerkbart i sveibbarheten i vann.

Eksempel 6.

520 vektdeler av et fra en polyester av dietylenglykol og adipinsyre (OH-tall 45) og 2,4-diisocyanatoluol dannet polyesterisocyanat (NCO = 2,75) oppløses i en blanding av 170 vektdeler etylglykoleteracetat, 170 vektdeler tetrahydrofuran og 80 vektdeler dimetylformamid. Under kraftig omrøring tilsettes 35 vektdeler 1-amino-3-etylenimino-propan og deretter 5 vektdeler diaza-bicyclooctan som stabilisator. Man får en klar, viskos, holdbar oppløsning. 100 vektdeler av oppløsningen blandes med 2 vektdeler propansulton og påføres i tynt sjikt på en glassplate. I løpet av 5 timer er det dannet en i organiske oppløsningsmidler uoppløselig, klar film, som lett lar seg fjerne fra glassplaten.

Eksempel 7.

300 vektdeler av en polyester av dietylenglykol og adipinsyre (OH-tall 27) blandes med 150 vektdeler etylglykoleteracetat såvel som med 153 vektdeler av en 50 pst.-ig oppløsning av et isocyanuratpolyisocyanat i etylglykoleteracetat og oppvarmes i 5 timer ved 70°C. Det oppstår en oppløsning av et addisjonsprodukt med en NCO-verdi av oppløsningen på 1,7 pst.

Isocyanurat-polyisocyanatet fås ved polymerisasjon av 2,4 diisocyanato-toluol (NCO-verdi 22,5 pst.). Til 600 vektdeler av dette polyesterisocyanat settes etter oppløsning i 60 vektdeler etylglykoleteracetat og 120 vektdeler dimetylformamid 25 vektdeler 1-amino-3-propan og deretter 6 vektdeler diaza-bicyclo-octan. Man får en klar oppløsning som med propionsulton uten

oppvarmning eller med butansulton under oppvarmning etter oppløsningsmidlets fordampning etterlater fleksible glassklare kunststoff-filmer. Etter 66 timers belysning i fadeometer kan det bare fastslås en liten gulfargning av filmen.

Eksempel 8.

300 vektdeler av et polyesteramid av hexandiol-(1,6), caprolactam og adipinsyre (OH-tall 58) oppløses varmt i 300 vektdeler tetrahydrofuran og utrøres i 2 timer med 54 vektdeler 2,4-diisocyanato-toluol. Man får en NCO-addukt med en NCO-verdi av oppløsningen på 2,0 pst. Etter oppløsningens avkjøling tilsettes 100 vektdeler dimetylformamid og deretter 32 vektdeler 1-amino-3-etylen-imino-propan. 100 vektdeler av den viskose oppløsning blandes med 3 g β -klor-etylphenyl-uretan og påføres på en glassplate. Man får ved 100°C i løpet av fem til ti minutter en glassklar gunststoff-film med høy bruddutvidelse.

Eksempel 9.

350 vektdeler av en forgrenet polyester (OH-tall 217), 350 vektdeler aceton og 236 vektdeler 2,4-diisocyanato-toluol oppvarmes etter hvert til 50°C. Etter noen timer får man et polyesterisocyanat med en NCO-verdi av oppløsningen på 5,2 pst.

300 vektdeler av denne oppløsning inndryppes under avkjøling og kraftig omrøring til en oppløsning av 39 vektdeler 1-amino-3-etylenimino-propan, 80 vektdeler etanol og 3 vektdeler diaza-bicyclo-octan. Man får en klar oppløsning som påføres på metallplater ved temperaturer på 150—160°C etterlater harde, ripefaste lakker.

Eksempel 10.

210 vektdeler av en polypropylenglykoleter (OH-tall 53), 22 vektdeler octandiol blandes med 600 vektdeler av en 50 pst.-ig oppløsning av et polyisocyanat ifølge eksempel 7 og oppvarmes i 12 timer ved 50°C. Det oppstår en oppløsning av et addisjonsprodukt med en NCO-verdi på 5,0 pst. 700 vektdeler av denne oppløsning inndryppes under avkjøling og kraftig omrøring til en oppløsning av 85 vektdeler 1-amino-3-etylen-imino-propan, 350 vektdeler etanol og 8 vektdeler diaza-bicyclo-octan. Man får en klar oppløsning. Etter oppstrykning på metallblikk får man ved 150—160°C i løpet av noen minutter uoppløselige, glinsende, ripefaste og på metallet godt klebende lakker.

Patentkrav:

Fremgangsmåte til fremstilling av nettdannede iminopolymere av minst to isocyanat-gruppeholdige reaksjonsprodukter av polyisocyanater og organiske forbindelser med reaksjonsdyktige hydrogenatomer og etylenimin, karakterisert ved at man omsetter et reaksjonsprodukt som har minst to isocyanat-grupper med en mengde av et N-substituert etylenimin som er tilnærmet ekvivalent med en NCO-gruppe, hvis N-substituent har hydrogen som er reaksjonsdyktig med NCO-gruppene og underkaster på i og for seg kjent måte omsetningsproduktet en nettdannelsesreaksjon.

Anførte publikasjoner:

— — —