



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 04 21 (P. 223661)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 10 30

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 30

Int. Cl⁸ C07D 251/32

Twórcy wynalazku: Mieczysław Kucharski, Jacek Lubczak,
Edward Rokaszewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza
Rzeszów (Polska)

Sposób otrzymywania nowych poliolei izocyjanuranowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliolei izocyjanuranowych, mających zastosowanie w produkcji poliuretanów, wyrobów lakierowych i klejowych, charakteryzujących się podwyższoną odpornością termiczną i chemiczną.

Znane są sposoby otrzymywania poliolei izocyjanuranowych, polegające na przyłączeniu oksiranów, np. tlenku etylenu, tlenku propylenu lub epichlorohydryny do kwasu cyjanurowego w obecności katalizatorów kwaśnych lub zasadowych i rozpuszczalników, przy stosunku 3 do 4 moli oksiranów na 1 mol kwasu w temperaturze 353 do 413 K, pod ciśnieniem $1 \cdot 10^5$ do $6 \cdot 10^5$ Nm⁻².

Syntezowane powyższymi metodami poliole wykorzystuje się do wytwarzania tworzyw poliuretanowych, zawierających pierścienie izocyjanurowe, przy czym metody te są niekorzystne ze względu na brak dobrych rozpuszczalników kwasu cyjanurowego i małą szybkość rozpuszczania się tego kwasu w trakcie reakcji.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu otrzymywania nowej grupy trójfunkcyjnych poliolei, zawierających pierścienie izocyjanurowe, który nie wymagałby stosowania rozpuszczalników lub który dawałby możliwość zastosowania takich pochodnych kwasu cyjanurowego, które byłyby rozpuszczalne w środowisku reakcji.

Stwierdzono, że cel według wynalazku można uzyskać, jeśli do prostych w otrzymywaniu pochodnych kwasu cyjanurowego przyłączy się tlenek ety-

2

lenu lub tlenek propylenu w obecności trzyczłonowych amin.

Istota wynalazku polega na tym, że 1,3,5-trój/hydroksymetylo/izocyjanuran o wzorze 2 poddaje się reakcji addycji z oksiranami o wzorze 3, w stosunku molowym izocyjanuranu do tlenku etylenu lub tlenku propylenu nie mniejszym niż 1:6, przy czym reakcje prowadzi się w obecności trzyczłonowych amin, korzystnie N,N-dwumetyloaniliny.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on zastąpienie nierozpuszczalnego w typowych rozpuszczalnikach kwasu cyjanurowego, jego pochodną, rozpuszczalną i prostą w otrzymywaniu znanymi metodami, to jest 1,3,5-trój/hydroksymetylo/izocyjanuranem. Otrzymana nowa grupa poliolei odznacza się efektywniejszym i szybszym sposobem syntezy.

Dodatkową zaletą rozwiązania jest to, że istnieje możliwość znacznego podwyższenia odporności termicznej 1,3,5-trój/hydroksymetylo/izocyjanuranu, który wykazuje tendencje do rozkładu w temperaturze 353°K, poprzez chemicznie zablokowanie grup hydroksymetylowych wybranymi oksiranami.

Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane przykłady, nie ograniczające jego zakresu.

Przykład I. W reaktorze ciśnieniowym umieszczono 1218 g trój/hydroksymetylo/izocyjanuranu, zawierającego 10% wagowych wody, po czym wprowadzono 24 g N,N-dwumetyloaniliny i dozowano 660 g tlenku etylenu w czasie 1 godziny w tem-

peraturze 358 do 363°K, przy ciśnieniu $3 \cdot 10^5$ do $5 \cdot 10^5$ N·m⁻².

Po zakończeniu reakcji reaktor odgazowano i przedmuchiwano azotem w czasie 2 godzin w temperaturze 378°K w celu odprowadzenia wody i lotnych składników. Kolejną porcję tlenku etylenu w ilości 660 g dozowano w czasie 1 godziny, analogicznie jak poprzednio. W wyniku reakcji otrzymano ciekły produkt w ilości 2400 g, w którym stosunek wyjściowego izocyjanuranu do oksiranu wynosił 1:6. Otrzymany produkt charakteryzuje się następującymi właściwościami:

$$d_{277}^{293} = 1288 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, \quad \eta = 1,5065, \quad \eta = 16,89 \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-2}, \\ \gamma = 4,79 \cdot 10^{-2} \text{ Nm} \cdot \text{m}^{-1}, \quad \text{LOH} = 340 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Przykład II. Postępując analogicznie, jak w przykładzie I, użyto 1218 g trój/hydroksymetylo/izocyjanuranu, 37 g N,N-dwumetylianiliny i 660 g tlenku etylenu. Po odgazowaniu reaktora wprowadzono 1980 g tlenku etylenu, który dozowano w czasie 3 godzin w temperaturze 358 do 363°K. W wyniku reakcji otrzymano ciekły produkt w ilości około 4380 g, w którym stosunek wyjściowego izocyjanuranu do oksiranu wynosił 1:12. Otrzymany produkt posiada następujące własności:

$$d_{277}^{293} = 1,099 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, \quad \eta = 1,75 \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-2}, \\ \gamma = 4,67 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \quad \text{LOH} = 230 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Przykład III. Do 231 g trój/hydroksymetylo/izocyjanuranu, zawierającego 5% wagowych wody wprowadzono 349 g tlenku propylenu i 5,7 g trójetyloaminy. Surowce te po wymieszaniu i rozpuszczeniu izocyjanuranu w tlenku pozostawiono w szczelnym naczyniu na okres 20 dni, w którym to czasie nastąpiła całkowita reakcja. Resztę wody i lotne składniki oddestylowano azeotropowo z epichlorohydryną pod zmniejszonym ciśnieniem (25 g epichlorohydryny a 100 g polioliu). Otrzymany ciekły produkt w ilości 550 g posiada następujące własności:

$$d_{277}^{293} = 1290 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, \quad \eta_{D^{293}} = 1,497, \quad \eta = 6,85 \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-2}, \\ \gamma = 5,14 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \quad \text{KOH} = 345 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Przykład IV. Do bezwodnego produktu, otrzymanego według przykładu III w ilości 560 g wprowadzono 132 g tlenku etylenu oraz uzupełniono ilość katalizatora do 1% wagowego w stosunku do całkowitej masy reagentów. Reakcję prowadzono w szczelnym naczyniu przez 15 dni w temperaturze

383°K. Otrzymany ciekły produkt w ilości 690 g charakteryzuje się następującymi właściwościami:

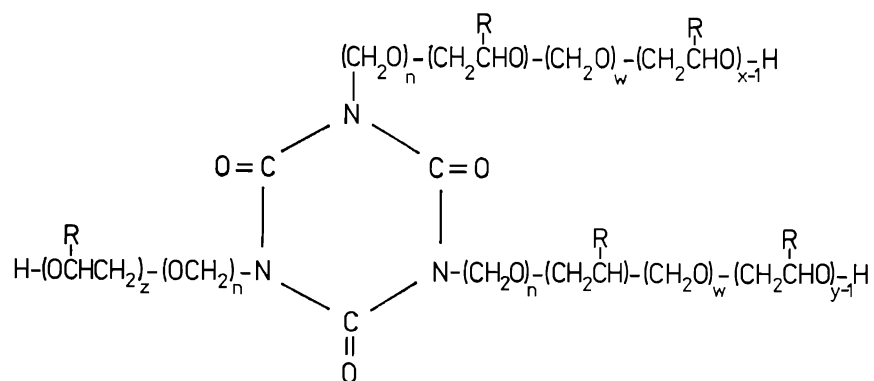
$$d_{277}^{293} = 1,190 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, \quad \eta = 1,477, \quad \eta = 1,65 \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-2}, \\ \gamma = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Badania kinetyki i mechanizmu reakcji addycji tlenku etylenu lub tlenku propylenu w trój/hydroksymetylo/izocyjanuranu pozwoliły stwierdzić, że całkowite zablokowanie grup hydroksymetylowych, połączonych z azotem lub występujących w postaci grup hydroksymetyloeterowych ma miejsce po przyłączeniu minimum 6 moli tlenku do 1 mola izocyjanuranu. Przy stosunku molowym oksiranu do izocyjanuranu równym 3:1, w obecności trójetyloaminy lub N,N-dwumetyloaniliny, tlenek etylenu blokuje 44%, a tlenek propylenu 51% grup hydroksymetylowych, połączonych z azotem pierścienia izocyjanurowego.

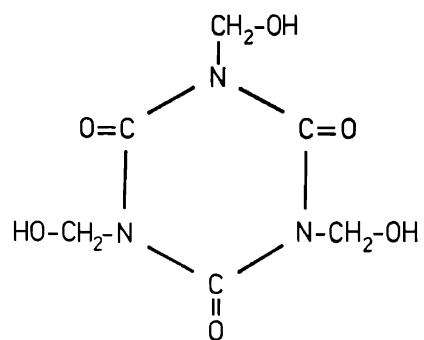
Pozostała ilość formaldehydu wiąże się odwracalnie z utworzonymi grupami 2-hydroksyalkilowymi w półformale. Produkty addycji tracą charakter kwasowy po przyłączeniu 3 moli oksiranu do 1 mola izocyjanuranu. Poliole otrzymane przy stosunkach molowych większych lub równych 1:6 nie są podatne na procesy hydrolizy i ulegają rozkładowi w temperaturze wyższej od 490°K. Są to produkty ciekłe, mieszające się z typowymi dwuizocyjanianami, rozpuszczalne w typowych, średniopolarnych rozpuszczalnikach organicznych. Najlepszymi katalizatorami reakcji addycji okazały się trzeciorzędowe aminy.

Zastrzeżenie patentowe

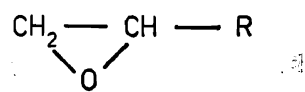
Sposób otrzymywania nowych polioli izocyjanuranowych w ogólnym wzorze 1, w którym n i w oznaczają liczby 0 lub 1, a x, y, z oznaczają liczby grup hydroksyalkilowych, przy czym x, y i z są nie mniejsze od 2, a R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, **znamienny tym**, że 1,3,5-trój/hydroksymetylo/izocyjanuran o wzorze 2 poddaje się reakcji addycji z oksiranami o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w stosunku molowym izocyjanuranu do tlenku etylenu lub tlenku propylenu nie mniejszym niż 1:6, przy czym reakcję prowadzi się w obecności trzeciorzędowych amin, korzystnie N,N-dwumetyloaniliny.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3