

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 123857

Int. Cl. C 08 g 33/02 kl. 39b⁵-33/02

Patentsøknad nr. 157.607 Inngitt 9.4.1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 24.1.1972

Prioritet begjært fra: 10.4.1964 Tyskland,
nr. F 42586

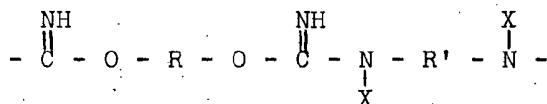
Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Hans-Dieter Schminke, Gronauer Str. 32, Köln-Mülheim,
Wilhelm Göbel, Roggendorfstr. 59, Köln-Flittard, og
Ernst Grigat, Gerstenkamp 19, Köln-Stammheim og
Rolf Pütter, Poststr. 7, Düsseldorf, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Polyaddukter til fremstilling av formlegemer, lakker, filmer
og folier, samt fremgangsmåte til fremstilling av disse poly-
addukter av flerverdige organiske cyansyreestere og fler-
verdige aminer.

Oppfinnelsen vedrører polyaddukter for fremstilling av
formlegemer, lakker, filmer og folier, idet polyadduktene er karak-
terisert ved at de har tilbakevendende strukturenheter med formel



hvor R betyr en aromatisk, eller aralifatisk rest, R' betyr en
alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk rest og X betyr
hydrogen, en alkyl- eller arylrest, eller hvori hver gang to
rester X sammen med -N-R'-N- kan danne en heterocyklisk ring.

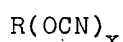
Videre vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte til frem-
stilling av ovennevnte polyaddukter av flerverdige organiske cyan-

123857

2

syreestere og flerverdige aminer, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man omsetter flerverdige organiske, aromatiske cyansyreestere med formelen $R(OCN)_x$ hvori R betyr en aromatisk eller aralifatisk rest og x betyr et helt tall fra 2 til 6 med flerverdige primære eller sekundære aminer.

Til de flerverdige organiske cyansyreestere hører forbindelser med formel



hvori R betyr en aromatisk eller aralifatisk rest og x betyr et helt tall fra 2 til 6. R kan ved siden av OCN-gruppen også ha ytterligere substituentter som f.eks. eventuelt videresubstituerte alkyl-, cykloalkyl-, aralkyl- eller aryl-, dialkylamino-, acylamino-, halogen-, nitro-, sulfonsyre-, sulfonsyreester-, sulfonsyreamid-, karboksylsyre-, karboksylsyreester-, karboksylsyreamid-, alkoksy-, aroksy-, acyloksy-, acyl-, aldehyd-, sulfon-, rhodan-, isorhodan-, alkylmerkapt-, arylmerkapt-, acylmerkapt- og cyangrupper.

Det kan som flerverdige cyansyreestere eksempelvis anvendes:

Usubstituerte og substituerte bis- og polycyanatoaromater som 1,3- eller 1,4-dicyanatobenzen; 1,3- eller 1,4- eller 1,5- eller 1,6- eller 1,7- eller 1,8- eller 2,6- eller 2,7-dicyanatonaftalen; 1,4- eller 1,5-dicyanatoantrakinon; 1,3,5-tricyanatobenzen; 1,3,5- eller 1,3,6- eller 1,3,7-tricyanatonaftalen; 2,2'- eller 3,3'- eller 4,4'-dicyanatodifenyl, 2,2'- eller 4,4'-dicyanatodinaftyl (1,1'), 1-metyl-3,5-dicyanatobenzen; 1-metyl-2,5-dicyanatobenzen; 2-(o-klorfenyl)-1,4-dicyanatobenzen; 4-klor-1,3-dicyanatobenzen; 2-klor-1,4-dicyanatobenzen; 2-brom-1,4-dicyanatobenzen; 3,5,3',5'-tetraklor-2,2"-dicyanatodifenyl; 2-nitro-1,3-dicyanatobenzen; 4-acetyl-1,3-dicyanatobenzen; 2,4-, 3,5-dicyanatobenzosyreester, 1,4-dicyanatobenzen-2,5-dikarbonylsyreester, 4,6-dicyanatobenzendikarboksylsyreester-1,3; 4,4'-dicyanatodifenylkarboksylsyre(2)-ester; 2,3-dicyanato-1,4-dicyanatobenzen; videre usubstituerte og substituerte polycyanatforbindelser, hvis aromatiske rester som har cyanatgruppen ved broledd kan være forbundet som 4,4'-dicyanato-difenylmetan; 4,4'-dicyanatodifenylmetylmethan; 4,4'-dicyanato-difenylldimetylmethan; 1,1-bis-(4-cyanatofenyl)-cykloheksan; 4,4'-bis-(4'-cyanatofenyl)-valeriansyreester; 5,5'-metylen-bis-(2-cyanatobenzosyreester); 5,5'-metylen-bis-(2-cyanato-3-metylbenzosyreester); 2,2'-dicyanatodinaftyl(1,1')-metan; 4,4'-dicyanato-difenyletan; 4,4'-dicyanatostil-

ben; 4,4'-dicyanato-difenyleter; 4,4'-dicyanatobenzofenon; 4,4"-dicyanatodifenylsulfon.

Det kan også anvendes blandinger av flerverdige cyanater.

De flerverdige cyansyreestere lar seg ifølge eldre forslag fremstille av de tilsvarende fenoler med halogencyan i nærvær av en base ved temperaturer inntil 65°C.

Som flerverdige aminer kan det anvendes di- og polyfunksjonelle, eventuelt substituerte primære og sekundære alifatiske, cykloalifatiske, aralifatiske, aromatiske, heterocykliske og cykliske aminer. Som substituent er også her de grupper aktuelle som ble oppregnet ved cyansyreesteren.

Det skal eksempelvis anføres følgende aminer: 1,2-diaminoetan; 1,2- eller 1,3-diaminopropan; 1,2- eller 1,3- eller 1,4- eller 2,3-diaminobutan; 1,2- eller 1,3- eller 1,4- eller 1,5- eller 2,3- eller 2,4-diaminopentan; de tilsvarende diaminoheksaner, -heptaner, -oktaner, -nonaner, -dekaner, -undekaner, -dodekaner, -heksadekaner, -oktadekaner, 1,4-diaminobuten, 1,4-diamino-2-metylbutan, 1,5-diamino-2,2-dimetylpentan; 1,5-diamino-2,2,4-trimetylpentan, di-(β -aminoethyl)-tioeter; di-(γ -aminopropyl)-eter; di-(γ -aminopropyl)-tioeter, 1,6-diamino-3-metoksyheksan; 1,6-diamino-3-butoksyheksan; 1,4-butylenglykoldipropyleter- ω,ω' -diamin; di-(ω -aminoheksyl)-tioeter; bis-(2-aminoethyl)amin; dipropylen(1,2)-triamin; tripropylen(1,2)-tetramin, bis-(3-aminopropyl)-amin; bis-(3-amino-propyl)-metylamin; N,N'-dimetyldiaminoetan-1,2; N,N'-dietyldiaminoetan-1,2; 1-amino-3-metylaminopropan; piperazin; N-2-aminoethyl-piperazin; 4-amino-piperidin; ω,ω' -diamino-1,3-(eller -1,4-)-dimetylbenzen; ω,ω' -diamino-1,4-(eller 1,2-)-dimetylcykloheksan; ω,ω' -diamino-1,4-diethylbenzen, ω,ω' -diamino-1,4(eller -1,5-)-dimetyl-naftalen; ω,ω' -diamino-di-n-propylbisfenyl; 1,2- eller 1,3- eller 1,4-diaminocykloheksan; 1-metyl-2,4-diaminocykloheksan; 1-etyl-2,4-diaminocykloheksan; 4,4'-diamino-dicykloheksylmetan; 4,4'-diamino-dicykloheksylmetylmetan; 4,4'-diamino-dicykloheksyl-dimetylmetan; 4,4'-diamino-4,4'-dimetyl-dicykloheksylmetan; 4,4'-diamino-3,3'-dimetyl-dicykloheksylmetan; 4-aminobenzylamin; 2-(4'-aminofenyl)-1-aminoetan; 1-(3'-aminofenyl)-1-aminoetan; 3-(3'- eller 4'-aminofenyl)-1-aminopropan; 3-(3'- eller 4'-aminofenyl)-1-aminobutan; tetrahydronaftyldiamin-1,5 eller 1,4; heksahydrobenzidin-4,4'-diamin, heksahydrodifenylmetan-4,4'-diamin; 1,2-, 1,3-, 1,4-diaminobenzen; 1-metyl-2,4-(resp. 2,3- eller 3,4- eller 2,6- eller 2,5- eller 3,5)-diaminobenzen; 1,3-

4
123857

dimetyl-2,4-(resp. -4,6)-diaminobenzen; 1,4-dimetyl-2,5-diaminobenzen; 1-etyl-2,4-diaminobenzen; 1-isopropyl-2,4-diaminobenzen; diaminodietylbenzen; diisopropyl-diaminobenzen; 1-klor-2,4-diaminobenzen; 1-nitro-2,4-(resp. -2,5)-diaminobenzen; 1,3-diklor-2,4-(resp. -4,6)-diaminobenzen; 1,4-diklor-2,5-diaminobenzen; 1-klor-4-metoksy-2,5-diaminobenzen; 1-metoksy-2,4-(resp. -2,5)-diaminobenzen; 1-metyl-4-metoksy-2,5-diaminobenzen; 1-etoksy-2,4-diaminobenzen; 1,3-dimetoksy-4,6-diaminobenzen; 1,4-dimetoksy-2,5-diaminobenzen; 1-propoksy-2,4-diaminobenzen; 1-isobutoksy-2,4-diaminobenzen; 1,4-dietoksy-2,5-diaminobenzen; 4,4'-diaminoazobenzen; 4,4'-diaminobenzen-azonaftalen; 2,4- (resp. -4,4')-diaminodifenyleter, etylenglykol-difenyleter-2,2'-diamin, dietylenglykol-difenyleter-2,2'-diamin, N,N'-dimetylphenylendiamin-1,3- eller 1,4, N-metylphenylendiamin-1,4, 1,3- eller 1,4- eller 1,5- eller 1,6- eller 1,7- eller 1,8- eller 2,6- eller 2,7-naftylendiamin, 1,1-dinaftyl-2,2'-diamin, 4,4'-diaminodifenyldiamin, 4,4'-diaminodifenyldiaminsulfonsyre(2), 2,4'- eller 4,4'-diaminodifenyldiamin, 3,3'-dimetyl-4,4'-diaminodifenyldiamin, 3,3'-dimetoksy- (eller dietoksy)-4,4'-diaminodifenyldiamin, 3,3'-dimetyl-4,4'-diamino-6,6'-dinitrodifenyldiamin, 2,2'- eller 3,3'-diklor-4,4'-diaminodifenyldiamin, 2-nitro-4,4'-diaminodifenyldiamin, 4,4'-diaminodifenyldikarboksylsyreester-3,3', 2,4,4'-triaminodifenyldiamin, 4,4'-diaminodifenyldiaminmetan, 4,4'-diaminodifenyldiaminmetan, 4,4'-diaminodifenyldiaminmetan, 2,2'-dimetyl-4,4'-diaminodifenyldiaminmetan, 2,5,2',5'-tetrametyl-4,4'-diamino-difenyldiaminmetan, 1,1-di-(4'-aminofenyl)-cykloheksan, 1,1-di-(4'-amino-3'-metoksyfenyl)-cykloheksan, 1,1-di-(4'-amino-3'-metylphenyl)-cykloheksan, 3,3'-diaminobenzofenon, 2,4-diaminodifenyldiamin-1,2, 4,4',4"-triaminotrifenylmetan, 4,4'-diamino-3,3'-dimetoksytrifenylmetan, 4,4'-diamino-2,2', 5,5'-tetrametyltrifenylmetan, 4,4'-diamino-2,2', 5,5'-tetrametyl-2"-klortrifenyldiaminmetan, fluorendiamin-2,7,2,6-diaminoantrakinon, 9-etylkarbazol-3,6-diamin, pyren-3,8-diamin, chrysen-2,8-diamin, benzidinsulfon-4,4'-diamin. Di-fenylsulfid-2,4-diamin, difenyldisulfid-4,4'-diamin, difenylsulfon-4,4'-diamin, difenyldiaminsulfon-4,4'-diamin, 4-metyl-3-aminobenzensulfonsyre-(4'-aminofenyl)-ester, 4-metyl-3-aminobenzensulfonsyre-4'-amino-3'-metylanylid. Di-(4-aminobenzensulfonyl)-etylendiamin, 3,3'-dimetoksy-4,4'-diamino-dibenzyltioeter, 4,4'-dimetoksy-3,3'-diaminobenzentioetylenglykol, 3,3'-dimetoksy-4,4'-diaminodibenzylsulfon, 1-metyl-2,4,6-triaminobenzen, 1,3,5-trimetyl-2,4,6-triaminobenzen, 1,3,7-triaminoanftalen, 2,4,4'-triaminodifenyldiaminmetan, 3-metyl-4,6,4'-triaminodifenyldiaminmetan, 4,4'-dimetyl-2,2', 5,5'-tetraaminodi-

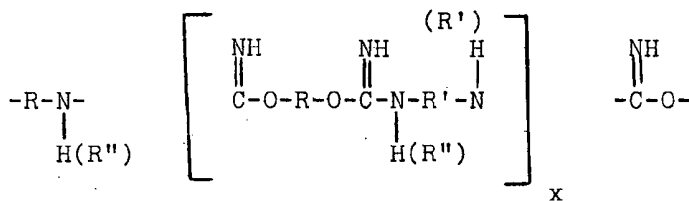
fenylmetan, melamin.

Det kan også anvendes blandinger av flerverdige aminer.

Man utfører reaksjonen hensiktsmessig således at man forener de flerverdige cyansyreestere og de flerverdige aminer, fortrinnsvis i et oppløsningsmiddel. De reagerer med hverandre uten tilsetning av noe ytterligere stoff. I de fleste tilfelle inntreffer reaksjonen allerede ved værelsetemperatur eller også lavere, eksempelvis ved 0°C. I andre tilfelle kan det være fordelaktig med en temperaturøkning inntil 100°C.

Som oppløsningsmidler kan det eksempelvis anvendes alifatisk og aromatiske, eventuelt halogenerte og nitrerte hydrokarboner som benzen, toluen, klorbenzen, nitrobenzen, ligroin, kloroform, tetraklorkarbon, nitrometan, likeledes som ester og amider, f.eks. eddiksyreetyler, dimetylformamid; ketoner f.eks. aceton, metyletylketon; etere f.eks. dietyler, dioksan, dietylen-glykol-mono- (eller -di)-etyler; alkoholer som f.eks. metanol, etanol, isopropanol; nitriler f.eks. acetonitril eller dimetyl-sulfoksyd.

Ved omsetningen ifølge oppfinnelsen inntreffer det en sammenknytning av komponentene til høyermolekylære polyaddukter over isourinstoffetergruppene



I formelen betyr R en aromatisk eller aralifatisk rest, R' det toverdige ved fjerning av aminogruppene fra et diamin oppnåelige radikal, og R'' betyr den enverdige hydrokarbonrest, som istedenfor hydrogen er forbundet med aminonitrogenet når det istedenfor primæraminer anvendes sekundære aminer.

Slike forbindelser er tidligere ikke kjent. Ved anvendelse av bifunksjonelle utgangsstoffer får man lineære produkter,

123857

6

mens ved anvendelse eller medanvendelse av tri- og flerfunksjonelle aminer og/eller tri- og flerfunksjonelle cyanater fåes nettdannede kunststoffer.

Vanligvis anvendes komponentene i ekvivalente mengder. Det kan imidlertid også anvendes cyanatkomponentene i overskudd når sluttproduktet skal inneholde frie cyanatgrupper, det kan anvendes aminokomponenter i overskudd når det er ønskelig med frie amino-grupper i sluttproduktet.

Sluttproduktenes isolering kan i de tilfelle hvori produktet faller ut foregå ved frasugning, i andre tilfelle ved innhelling av reaksjonsoppløsningen i et oppløsningsmiddel hvor sluttproduktet er uoppløselig, som da faller ut og kan suges fra. Det skal her f.eks. nevnes vann, metanol, etanol. Det er også mulig å fjerne oppløsningsmidlet. Inneholder produktet sulfonsyregrupper, så kan det fåes ved utsaltning etter innhelling av reaksjonsoppløsningen i vann.

De polyaddukter som fåes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen lar seg forarbeide etter kjente, på kunststoffsektoren vanlige formningsmetoder til de forskjelligste bruksgjenstander med verdifulle fysikalske og kjemiske egenskaper.

De lar seg f.eks. kna, valse, sammenpresse eller sprøyte under anvendelse av høyere temperaturer og gi formede strukturer av mangfoldige typer. Dessuten består også den mulighet for deres forarbeidelse fra oppløsninger, spesielt til lakkovertrekk, filmer og folier. Hertil kan disse stoffer forarbeides for seg alene eller også med de forskjelligste tilsetninger, som f.eks. mykningsmiddel, fyllstoffer, pigmenter, antistatisk virkende stoffer, flammebeskyttelsesmidler og polymere forbindelser.

Som mykningsgjørende stoffer kan det da anvendes vanlige estere av alifatiske eller aromatiske mono-, di- eller polykarboksylsyrer som f.eks. acetater, adipater, sebacater, azelainater, benzoater, ftalater, isoftalater, tereftalater, trimellitater eller pyromellitater. Også polymermykningsmidler på polyesterbasis, fosforsyreester, alkylsulfonsyreester, med polyetergrupper forlengede fenoler, alkoholer, glykoler eller tiodiglykoler, som eventuelt også kan være substituerte, anvendes som mykningsmidler. Videre er å nevne flerkjernede aromatiske forbindelser, som f.eks. difenyl, terfenyler eller deres klorete, nitrete, sulforete derivater. Vanlige fyllstoffer er kritt og silikater. Man kan imidlertid sammenblande andre salter og eventuelt sterkt oksyderende virkende

stoffer som nitrater, klorater og perklorater med stoffene ifølge oppfinnelsen. De lar seg dessuten også blande med tremel, naturlige og syntetiske fibre og vevnader, såvel som med sot, også ledningssot.

For å vanskeliggjøre oppflambarheten lar det seg innarbeide eller overflatelig påføre ikke oppflambare fosfor-, antimon- eller halogenforbindelser for å nedsette stoffenes overflatemotstand med hydrofil karakter, som f.eks. polyglykoler eller kvaternære ammoniumforbindelser i de nye polymere.

Likeledes er deres modifisering mulig med et flertall av kjente polymerer, som f.eks. polyvinylklorid og dets blandingspolymerisater, polyvinylidenklorid, polystyren, styren-akrylnitril- og ABS-blandingspolymerisater, naturlige og syntetiske kautsjuker, klorkautsjuk, butadien-akrylnitril- og etylen-vinylacetat-blandingspolymerisater, også vinylklorid-etylen-vinylacetat-blandingspolymerisater. De er videre kombinerbare med celluloseestere og fenolformaldehydharpiksenes forkondensasjonsprodukter.

Det er også mulig med en forarbeidelse med mono- og polyisocyanater, dessuten også med polyuretaner.

De ikke modifiserte polyaddukter fremstilt ifølge oppfinnelsen gir etter den likeledes under trykk ved høyere temperaturer foretatte utherdning, høynettformede, glassklare polyaddukter med en meget hårdoverflate. De viser meget god klebing på metall, tre, glass og plast og har en meget god kjemikaliebestandighet. Ved innarbeidelsen av de nevnte stoffer fremkommer det et på de forskjellige typer og måter variert egenskapsbilde.

Eksempel 1.

Til en oppløsning av 8,6 g piperazin i 100 ml dimetylformamid drypper man ved 60°C i løpet av 15 minutter og en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 100 ml dimetylformamid. Det ble etteromrørt i 10 minutter, deretter heller man den klare oppløsningen i 1 liter vann. Den hvite utfelling suges fra, vaskes med vann og tørkes i tørkeskap.

Utbytte: 33,7 g, smp. 120-130°C.

Molekylvekt (i kloroform): 1.050.

IR-spekteret viser de for isourinstoff-etergrupperingen karakteristiske bånd ved 6,1 μ .

Man kan også avdestillere oppløsningsmidlet i vakuum og bringe det gjenblivende viskose residuum til krystallisering ved

123857

8

utdrivning med vann.

Analogt får man av 14 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmetan og 4,3 g piperazin ved anvendelse av dioksan som oppløsningsmiddel, 16,3 g av et produkt med smeltepunkt 130°C .

Stoffet oppløses i metylenklorid under oppvarming til en 20%-ig oppløsning og denne helles på glassplater. Det danner seg en hurtigtørkende glatt film som etter lagring ved 150°C stivner til en godt klebende glassklar og meget hård belegning, som er uoppløselig i alle vanlige oppløsningsmidler.

Denne oppløsning kan også blandes med en av de i følgende tabell angitte stoffer og gir deretter den der beskrevne film. De angitte vektprosjenter refererer seg til den samlede blanding polyaddukt og mykningsmiddel.

Mykningsmiddel	Vekt- prosent	Utseende	Kleb- ning	Overflate
a Dioktylftalat	10	transparent	god	hård
b Dicykloheksylftalat	10	glassklar	"	meget hård
	20	"	"	" "
	30	"	"	hård
	40	"	"	elastisk
c Dibutyladipat	10	"	"	meget hård
	20	"	"	" "
d Benzylbutyladipat	10	"	"	" "
	20	transparent	"	" "
e Difenylkresylfosfat	20	glassklar	"	meget hård
	30	"	"	hård
	40	"	"	elastisk
f Polyeter	20	"	"	meget hård
	30	"	"	elastisk
	40	"	"	"
g Adipinsyre-butandiol- polyester(molekylærvekt 2000)	10	transparent	"	elastisk
h Butadien-akrylnitril- blandingspolymerisat med 28% akrylnitril	10	transparent	"	elastisk

Det fremstilte polyaddukt kan også fortettes i fast form under en presse i en form ved 20°C. Deretter oppvarmes pressen etter hvert til 150°C og hensettes i 10 minutter ved denne temperatur. Etter avkjøling og uttagning fra formen får man et høyfornettet meget hårdt formlegeme.

Formningen lar seg også gjennomføre i blanding med difenylkresylfosfat i forholdet polyaddukt:difenylkresylfosfat som 90:10, 80:20 eller 70:30. Man får på denne måten hårde og noe mer elastiske formlegemer med god kjemikaliebestandighet.

Polyadduktet lar seg også i løpet av 2 timer ved 150°C sintre til et fast formlegeme med følgende egenskaper:

Kuletrykkhårdhet ifølge DIN 53456 etter 10 sek.: 1720 kp/cm²
 Kuletrykkhårdhet ifølge DIN 53456 etter 60 sek.: 1610 kp/cm²
 Formbestandighet ifølge Martens etter DIN 53458.: 80°
 Formbestandighet etter Vicat etter VDE 0302: 120°.

123857Eksempel 2

8.6 g piperazin oppløses i 100 ml aceton. Hertil drypper man ved koketemperatur i løpet av 30 minutter en oppløsning av 16 g 1,4-dicyanatobenzen i 100 ml aceton. Det utfelles med en gang et hvitt kornet bunnfall. Man etteromrører i 30 minutter, frasuger og vasker med aceton.

Utbytte: 18.2 g, smeltepunkt 109° - 111°C .

Analogt får man ved anvendelse av kloroform som oppløsningsmiddel fra 8 g 1,4-dicyanatobenzol og 4,3 g piperazin 10 g av et gult produkt med smeltepunkt 132° - 133°C .

Eksempel 3

8.6 g piperazin oppløses i 100 ml dimetylformamid og oppvarmes til 60°C . Hertil drypper man en oppløsning av 16 g 1,3-dicyanatobenzen i 100 ml dimetylformamid. Etter 15 minutters etteromrøring heller man oppløsningen i 1 liter vann, frasuger og vasker med vann.

Utbytte: 10 g, smeltepunkt 103° - 130°C .

Eksempel 4

Man oppløser 4.3 g piperazin i 100 ml dimetylformamid og oppvarmer til 90°C . I løpet av 45 minutter innfører man 10.5 g fast naftylen-1,5-biscyanat og etteromrører ved samme temperatur i ytterligere 30 minutter. Man frafiltrerer uoppløst og lar oppløsningen renne inn i 1 liter vann. Etter frasuging, vasking og tørking får man 9 g av et produkt som smelter ved 107°C .

Eksempel 5

Til en oppløsning av 11.6 g heksametylendiamin i 100 ml aceton drypper man i løpet av 20 minutter ved 20° - 25°C inn en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmetan i 100 ml aceton. Det utfelte produkt suges fra og vaskes flere ganger og tørkes.

Utbytte 31.5 g, smeltepunkt 80°C .

Eksempel 6

Analogt eksempel 5 får man av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmetan og 6 g etylendiamin 18.5 g av et produkt som begynner å smelte ved 48°C .

Eksempel 7

Man oppløser 86 g piperazin og 116 g heksametylendiamin i 2 liter dimetylformamid og lar det hertil i løpet av 70 minutter ved værelsestemperatur tildryppe en oppløsning av 560 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmetan i 1,2 liter dimetylformamid. Den filtrerte oppløsning lar man renne inn i vann og frasuger det fargeløse bunnfall.

Utbytte: 573 g, smeltepunkt: 110°C.

Det ble hver gang på blandingsvalseverk homogenisert 50 vektdeler av et ved suspensjonspolymerisasjon fremstilt polyvinylklorid i løpet av 10 minutter ved 160°C med hver gang 1 vektdel av en Ba/Cd-stabilisator og hver gang 3 vektdeler av et epoksyd-kostabilisator og med

- a) 45 vektdeler dioktylfthalat + 5 vektdeler polyaddukt
- b) 40 vektdeler dioktylfthalat + 10 vektdeler polyaddukt
- c) 35 vektdeler dioktylfthalat + 15 vektdeler polyaddukt.

Valsefellen lar seg sammenpresse til formlegemer som med økende polyadduktinnhold viser øket kjemikaliebestandighet og gode mekaniske egenskaper.

Istedenfor dioktylfthalat lar det seg også anvende et butadien-akrylnitril-blandingspolymerisat. Formlegemene viser gode mekaniske egenskaper og forhøyede oppløsningsmiddelbestandighet.

Eksempel 8

11.2 g heksahydro-1,4-fenylendiamin oppløses i 100 ml dimetylformamid og oppvarmes ved 60°C, man lar i løpet av 30 minutter en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 100 ml dimetylformamid tildryppe, etteromrører i ytterligere 30 minutter og heller oppløsningen under sterk omrøring i 1 liter vann. Det tørre produkt begynner å smelte ved 98°C. Utbytte 36 g.

Eksempel 9

Analogt eksempel 8 får man av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan og 11 g p-fenylendiamin 37 g av et produkt med smeltepunkt 125°C.

Eksempel 10

Til en oppløsning av 11.3 g 4,4'-diamino-difenyl-dimetylmethan i 50 ml dimetylformamid drypper man ved 20° - 25°C en oppløsning av 14 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 50 ml dimetylformamid. Man lar det etteromrøre i 30 minutter og heller da oppløsningen i 1 liter vann. Det utfelte produkt suges fra, vaskes med vann og tørkes. Utbytte: 23.5, smeltepunkt 125°C.

Eksempel 11

Analogt eksempel 10 får man fra 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan og 13 g N-(2-aminoetyl)-piperazin med et utbytte på 32 g et produkt med smeltepunkt 85°C.

Eksempel 12

Man oppløser 7.75 g piperazin og 9.4 g av et tetrahydrofuran-

123857

polymerisat med endeplaserte $\text{CH}_3\text{-NH}$ -grupper (molekylvekt 940) i 100 ml dimetylformamid. Til denne oppløsning drypper man i løpet av 12 minutter ved værelsetemperatur en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 100 ml dimetylformamid. Etter 30 minutter lar man reaksjonsblandingen renne inn i vann og suger fra det utfelte produkt. Utbytte 40.1 g, smeltepunkt 120°C .

Eksempel 13

13.3 g di-propylen-(1,2)-triamin oppløses i 20 ml aceton. Hertil drypper man ved $25^\circ - 30^\circ\text{C}$ i løpet av 15 minutter en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 70 ml aceton. Man lar det etteromrøre i 15 minutter og heller oppløsningen i 1 liter vann. Det utfelte fargeløse produkt smelter etter tørking ved 95°C . Utbytte 33 g.

Eksempel 14

Til en oppløsning av 14.5 g bis-(3-aminopropyl)-metylamin i 20 ml dimetylformamid drypper man i løpet av 10 minutter ved $25^\circ - 30^\circ\text{C}$ en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 80 ml dimetylformamid. Det produkt som utfelles ved innhelling i vann er først noe seigt, men blir ved utdrivning hårdt. Utbytte 39 g, smeltepunkt 90°C .

Eksempel 15

Man oppløser 12.6 g 2,2'-diklor-4,4'-diamino-difenyl i 100 ml dimetylsulfoksyd og oppvarmer ved 80°C . I løpet av 5 minutter lar man det renne til en oppløsning av 14 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 70 ml dimetylsulfoksyd og omrører i ytterligere 60 minutter ved samme temperatur. Etter avkjøling til værelsetemperatur helles den klare oppløsning i 1 liter vann, hvortil det var satt noe koksalt. Utbytte utgjør 19.5 g, smeltepunktet er 157°C .

Eksempel 16

21.2 g 4,4'-diamino-benzofenon oppløser man i 150 ml dimetylformamid. Ved 80°C tilsettes under omrøring en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 70 ml dimetylformamid. Man etteromrører i 30 minutter og heller ut i vann. Det tørre produkt smelter ved 160°C . Utbytte 43 g.

Eksempel 17

Analogt eksempel 16 lar man 7.9 g naftylen-diamin-(1,6) reagere med 14 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan. Utbytte: 16 g, smeltepunkt 160°C .

Eksempel 18.

Til en oppløsning av 14,5 g 4,4,4"-triamino-trifenylmetan i 250 ml metanol lar man det ved 50°C i løpet av 5 minutter renne til en oppløsning av 21 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 150 ml metanol. Etter 30 minutter frasuges det utfelte produkt og vaskes med metanol. Utbytte 28 g, smp. 160°C.

Eksempel 19.

En oppløsning av 22,4 g 2,6-diamino-toluen-4-sulfonsurt natrium i 200 ml formamid blandes med en oppløsning av 28 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 100 ml dimetylformamid. Man oppvarmer en time ved 80°C, heller ut i 2 liter vann og utsalter ved 60°C med 150 g koksalt. Det lufttørkede produkt vaskes med alkohol. Utbytte 30 g, smp. 360°C.

Eksempel 20.

Ved 80°C drypper man i løpet av 10 minutter til en oppløsning av 20,7 g 4,4'-diamino-stilben-disulfonsurt-(2,2')-natrium i 250 ml dimetylsulfoksyd en oppløsning av 14 g 4,4'-dicyanato-difenyl-dimetylmethan i 70 ml dimetylsulfoksyd og etteromrører i 30 minutter ved samme temperatur. Etter innhelling i 1,5 liter vann utsaltes produktet ved 50°C og vaskes med alkohol. Utbytte 14 g, smp. 360°C.

Eksempel 21.

Til en oppløsning av 8,6 g piperazin i 100 ml aceton drypper man en oppløsning av 20 g 2,4-dicyanatoacetofenon i 100 ml aceton, idet man ved avkjøling holder temperaturen ved 25-30°C. Etter 1 time helles oppløsningen i 2 liter vann. Man får et fast reaksjonsprodukt. Utbytte 11 g, smp. 124°C.

Eksempel 22.

I løpet av 1 time drypper man til en oppløsning av 20 g 4,4'-diaminodifenyyleter i 100 ml dimetylformamid en oppløsning av 30 g 4,4'-dicyanatodifenylylsulfon i 180 ml dimetylformamid. Temperaturen øker derved fra 23 til 29°C. Etter 1 times omrøring heller man oppløsningen i vann. Man får et fast reaksjonsprodukt. Utbytte 41 g, smp. ca. 110°C.

Eksempel 23.

En oppløsning av 10 g 2,2'-dicyanato-3,3',5,5'-tetrametyldibenzyleter i 100 ml dimetylformamid ble i løpet av 10 min. dryppet til en oppløsning av 2,6 g piperazin i 50 ml dimetylformamid, idet temperaturen øket til 36°C. Etter 1 time ble det helt i 1,5 liter vann og suget fra. Man får et fast reaksjonsprodukt.

123857

Utbytte 11 g, smp. ca. 100°C.

Eksempel 24.

Analogt eksempel 23 får man av 4,3 g piperazin og 16 g 2,2'-dicyanato-5,5'-diklor-difenylmetan 15 g av et produkt som smelter ved 127-130°C.

Eksempel 25.

10 g 1,3,5-tricyanatobenzen, oppløst i 170 ml dimetylformamid og 11,9 g av en trimetylheksametylendiaminblanding, oppløst i 100 ml dimetylformamid, gir analogt eksempel 23 8 g av et produkt som ennå ikke smelter ved 355°C.

Eksempel 26.

Til en oppløsning av 13,6 g p-xylylendiamin i 300 ml dimetylformamid drypper man en oppløsning av 27,8 g 2,2-bis-(4-cyanatofenyl)-propan i 200 ml dimetylformamid. Temperaturen øker til 32°C. Man etteromrører i 1 time og heller den gule oppløsning deretter i 2 liter vann. Man får et fast reaksjonsprodukt.

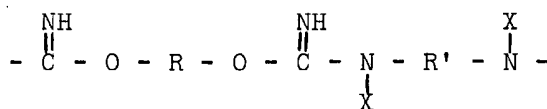
Utbytte 41 g. Produktet sintrer ved 198°C.

Eksempel 27.

Analogt eksempel 26 får man av 19,8 g 4,4'-diaminodicykloheksylmetan og 27,8 g 2,2-bis-(4-cyanatofenyl)-propan 47 g av et produkt som smelter ved 97-101°C.

P a t e n t k r a v.

1. Polyaddukter for fremstilling av formlegemer, lakker, filmer og folier, k a r a k t e r i s e r t ved at de har tilbakevendende strukturenheter med formel



hvor R betyr en aromatisk eller aralifatisk rest, R' betyr en alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk rest og X betyr hydrogen, en alkyl- eller arylrest, eller hvori hver gang to rester X sammen med -N-R'-N- kan danne en heterocyklisk ring.

2. Fremgangsmåte til fremstilling av polyaddukter ifølge krav 1 av flerverdige organiske cyansyreestere og flerverdige aminer, k a r a k t e r i s e r t ved at man omsetter flerverdige organiske, aromatiske cyansyreestere med formelen R(OCN)_x, hvori R betyr en aromatisk eller aralifatisk rest og x betyr et helt tall fra 2 til 6 med flerverdige primære eller sekundære aminer.