



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 743583

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 18.09.74 (21) 2061351/05

(23) Приоритет - (32) 10.11.73

(31) Р 23 56 213.2 (33) ФРГ

(51) М. Кл.²

С 08 G 18/32

Опубликовано 25.06.80 Бюллетень № 23

(53) УДК 678.664
(088.8)

Дата опубликования описания 25.06.80

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Бернд Бринкманн и Ойген Грибш
(ФРГ)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Шеринг АГ"
(ФРГ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

1

Изобретение касается получения полимерного материала, который может найти широкое применение в различных отраслях промышленности.

Известен способ получения полимерного материала путем взаимодействия полиизоцианата с соединением, содержащим одну иминную и одну гидроксильную группы, и кетоном в среде растворителя [1].

Однако при одновременном введении кетиминов, содержащих гидроксильную группу с полиизоцианатом и кетоном структура кетимина не сохраняется и уретановая группа не образуется.

Целью изобретения является сокращение времени процесса отверждения.

Это достигается тем, что сначала осуществляют реакцию между соединением, содержащим одну иминную и одну гидроксильную группы, и кетоном, затем вводят полиизоцианат при соотношении NCO/OH-групп, равном 1 с последующей обработкой полученного кетимина полиизоцианатом в присутствии атмосферной влаги или с добавлением эквивалентного количества воды.

При таком способе ведения процесса кетимины, содержащие гидроксильные группы, присоединяются к изо-

2

цианатам при образовании уретановых групп при сохранении структуры кетимина. Получение кетиминов происходит так, что первичные амины смешивают с избытком карбонильного компонента и после добавления соответствующего растворителя (толуола, бензола) нагревают в атмосфере азота с водоотделением до тех пор, пока не закончится выделение воды. В некоторых случаях сам компонент, содержащий карбонил, может служить в качестве переносчика. Дистилляция кетимина выгодна. Сырье может применяться непосредственно после удаления излишнего количества компонента, содержащего карбонил, и растворителя.

В качестве карбонилсодержащего компонента пригодны, в частности, алифатические и циклические кетоны. Кетоны, которые выгодно применять для приготовления кетиминов: циклопентанон, триметилциклопентанон, циклогексанон, триметилциклогексанон и другие замещенные циклогексаноны и циклопентаноны, а также метил-изобутилкетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, диизопропилкетон и т.д.

Для присоединения кетиминов, содержащих гидроксильные группы, мо-

5

10

15

20

25

30

гут применяться предварительные продукты присоединения из полипропиленгликолей и избытка алифатических диизоцианатов. При полипропиленгликолях речь идет о линейных или разветвленных продуктах со средним молекулярным весом в пределах от 500 до 10000. Выгодно применять алифатические диизоцианаты с группами изоцианата различной реактивности, так как благодаря этому устранивается удлинение цепи. Такими диизоцианатами являются, например, изофорондиизоцианат и триметилгексаметилендиизоцианат. В тех случаях, когда желательно удлинение цепи, могут применяться также гексаметилендиизоцианат, 1-метил-2,4-диизоцианатотрициклогексан или 4,4'-диизоцианатодидициклогексилметан.

Диизоцианаты добавляются преимущественно при соотношении групп изоцианатов к группам гидроксильных 1,8-2,2. Целесообразно смешивать компоненты при охлаждении при 0-30°C и добавлять катализатор, например органические соединения олова или третичные амины. После этого смесь нагревается до повышенных температур, преимущественно 50-100°C, до тех пор, пока определяемое аналитическим путем содержание изоцианата будет соответствовать расчетной величине.

Кетимины, содержание группы гидроксильных, смешиваются с предварительным аддуктом изоцианата преимущественно в отношении NCO/OH, равном 1. Введение в смесь должно происходить при сильном размешивании и в случае необходимости при охлаждении при температурах от 0-30°C. Это происходит до тех пор, пока путем инфракрасной спектроскопии нельзя больше обнаружить свободный изоцианат.

Продукты присоединения кетимины можно применять в качестве расплывающих аминов соединений, например, для полиуретановых масс, отверждаемых во влажном состоянии. Для этой цели они смешиваются с модифицированными ароматическими полиизоцианатами в приблизительно стехиометрическом отношении. В качестве модифицированных полиизоцианатов для этого используются, например, продукты присоединения из триметилпропана и 2,4-толуилдиизоцианата в молекулярном отношении 1:3, причем свободные группы изоцианата могут быть модифицированы фенолом.

Пример 1.

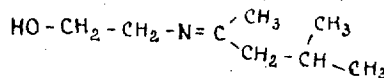
А. В трехгорлую колбу емкостью 1 л с водоотделителем и мешалкой загружают 91,5 г этаноламина, 225 г метилизобутилкетона и 100 мл бензола. Смесь нагревают при обратном потоке (рефлюксе) до тех пор, пока не выделится расчетное количество воды. Затем отводят избыточный кетон и

растворители и осадок дестиллируется в вакууме. Кр. 53°C/0,5 мм.

Вычислено, %: С 67; Н 11,0; N 9,8.
Найдено, %: С 66,8; Н 12,1; N 9,8.

В инфракрасном спектре находится сильная полоса кетимины при 1655 см⁻¹.

Формула продукта реакции



- Б. Смесь, содержащая 5040 г трифункционального полипропиленгликоля с числом OH 35,6 и 711 г изофорондиизоцианата, смешивают с 5,7 г дибутилоловодилаурата и в течение 3 ч перемешивают при 75°C в атмосфере азота. Продукт реакции имеет содержание изоцианата-2,2 вес.%, в соответствии с атомным весом 1914.

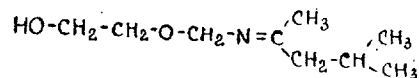
- В. 1000 г преполимеров, содержащих полученные по примеру 1Б группы изоцианата, смешивают при охлаждении с 74,83 г кетимины, содержащего полученные по примеру 1А гидроксильные группы. При сильном перемешивании следует обратить внимание на то, чтобы температура не превышала 30°C. После 4-5 ч помешивания в инфракрасном спектре нельзя больше обнаружить свободный изоцианат. Напротив, полоса кетимины сохраняется. Продукт имеет эквивалентный вес 2057.

- Пример 2. А. Смесь, содержащую 105 г дигликольамина и 150 г циклогексанона, смешивают с 100 мл бензола и в течение 4 ч нагревают на водоотделителе. Выделяется 17,6 г воды. Излишний кетон и растворитель выделяется и осадок (осадок) дестиллируется в вакууме. Кр. 103°C/0,2 мм.
Вычислено, %: С 64,8; Н 10,3; N 7,6.
Найдено, %: С 64,8; Н 10,3; N 8,0.

- Продукт реакции имеет формулу $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$.
Б. 1000 г преполимера, содержащего полученные по примеру 1Б группы изоцианата, смешивают при охлаждении и сильном перемешивании с 96,6 г кетимины, полученного по примеру 2 А. Температура во время реакции устанавливается ниже 30°C. Через 5 ч помешивания в инфракрасном спектре нельзя больше обнаружить свободного изоцианата. Продукт имеет эквивалентный вес 2100.

Пример 3.

- А. 324 г дигликольамина смешивают с 300,5 г метилизобутилкетона и 300 мл бензола. Смесь нагревают на водоотделителе в атмосфере азота до тех пор, пока не закончится выделение воды. Растворитель отводится и осадок дестиллируется в вакууме. Продукт реакции имеет формулу



- Б. 1000г преполимера, содержащего полученные по примеру 1Б группы

изоцианата, при помешивании и охлаждении смешивают с 97,8 г кетимина, полученного по примеру 3А.

После 4 ч помешивания путем исследования в инфракрасном спектре нельзя обнаружить свободный изоцианат. Продукт имеет эквивалентный вес 2012.

П р и м е р 4.

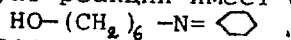
А. 117 г гексаноламина-1,6 нагревают вместе с 150 г циклогексанона и 100 мл бензола на водоотделителе до тех пор, пока не будет больше образовываться дальнейшей реакционной воды. Реакцию заканчивают приблизительно через 6 ч. Оставшийся (излишний) кетон и бензол удаляют с помощью вакуума и осадок дистиллируется в вакууме. Кр. 153°C/0,8 мм.

Найдено, %: С 73,5; Н 11,7; N 6,8.

Вычислено, %: С 73,0; Н 11,7; N 7,1.

Инфракрасный спектр обнаруживает сильную C=N полосу при 1660 см⁻¹.

Продукт реакции имеет формулу



Б. 1536 разветвленного полипропиленгликоля с числом ОН 35,6 смешивают с 221 г изофорондиизоцианата и 1,8 г дибутилоловодилаурата. Реакционную смесь нагревают до 75°C и 2,5 ч при тщательном перемешивании выдерживают при этой температуре. Продукт реакции имеет содержание изоцианата 2,39%.

В. 1000 г преполимерного изоцианата, полученного в примере 4Б, смешивают с 112,2 г кетимина, содержащего полученные в примере 4А гидроксильные группы, при комнатной температуре. После того как смесь стояла приблизительно 12 ч, в инфракрасном спектре нельзя больше обнаружить свободного изоцианата.

Формула изобретения

Способ получения полимерного материала путем взаимодействия полиизоцианата с соединением, содержащим одну аминную и одну гидроксильную группы, и кетоном в среде растворителя, отличающийся тем, что, с целью сокращения времени процесса отверждения, сначала осуществляют реакцию между соединением, содержащим одну аминную и одну гидроксильную группы, и кетоном, затем вводят полиизоцианат при соотношении NCO/ОН-групп, равном 1 с последующей обработкой полученного кетимина полиизоцианатом в присутствии атмосферной влаги или с добавлением эквивалентного количества воды.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе
1. Патент Англии № 1064841, кл. С 3 R, опублик. 1967 (прототип).

Составитель С.Пурина

Редактор Т.Смирнова Техред Р.Олиян Корректор В.Бутяга

Заказ 3508/53

Тираж 549

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4