



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202899

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D. 251/34

/22/ Přihlášeno 26 01 79
/21/ /PV 589-79/

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 09 82

(75)

Autor vynálezu

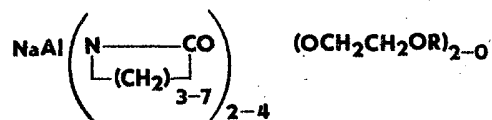
BUKAČ ZBYNĚK ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby cyklických trimerů a kotrimerů organických isokyanátů

Podstatou vynálezu je způsob výroby cyklických trimerů a kotrimerů organických isokyanátů basicky katalysovanou cyklotrimerisací.

Cyklické trimery organických isokyanátů lze připravit řadou způsobů za použití různých katalysátorů, z nichž nejúčinnější jsou silně basické sloučeniny, jako např. alkoholáty alkalických kovů, komplexních hydridů kovů, jako např. borohydridu sodného nebo litnohlinitého dle USP 3 217 003. Tyto látky jsou při použití v provozu málo bezpečné, což je jejich značnou nevýhodou. Podle čs. autorských osvědčení č. 169 258 a č. 191 749 je pro cyklotrimerisaci organických isokyanátů využíván jako katalyzátor Synhydrid, což je dihydrido-bis-/alkoxyethoxy/aluminát sodný, který je provozně bezpečný a odstraňuje výše zmíněnou nevýhodu. Jistou nevýhodou použití Synhydridu jako katalysátoru je skutečnost, že dihydrido-bis-/alkoxyethoxy/aluminát sodný obsahuje ve své molekule aktivní vodík, který propůjčuje těmto látkám redukční schopnosti. Skutečně také dochází při použití tohoto katalysátoru k bočním reakcím v důsledku redukce isokyanátů.

Tuto nevýhodu odstraňuje způsob výroby cyklických trimerů a kotrimerů organických isokyanátů podle tohoto vynálezu, který spočívá v tom, že organický isokyanát nebo směs dvou i více organických isokyanátů cyklotrimerisují nebo kocyklotrimerisují katalytickým účinkem basických sloučenin obecného vzorce



kde R značí alkyl s 1-4 atomy uhlíku. Katalysátor se používá s výhodou v množství 0,0005-0,05 mol. na jeden mol organického isokyanátu. Katalysátory jsou rozpustné v organických aprotických

rozpouštědlech na koncentrované roztoky, s kterými se dá velmi snadno manipulovat. Jsou provozně bezpečné a dají se pohodlně dávkovat, což je další výhoda postupu dle tohoto vynálezu.

Při cyklotrimerisaci nedochází k žádnému vývoji vodíku a rovněž nedochází k nežádoucím vedlejším reakcím v důsledku redukce isokyanátů, jako tomu je u způsobu podle čs. autorského osvědčení č. 169 258. Cyklické trimery a kotrimery vznikají ve vysokém výtěžku více než 90% a jsou vysoce čisté. Hodí se proto zvláště dobře pro přímé použití jako aktivátory aniontové polymerace laktamu a nemusejí být pro tyto účely již dále čistěny. Reakce se provádí roztokově za použití inertních rozpouštědel, jako jsou aromatické, alifatické nebo cykloalifatické uhlovodíky, étery, jako např. dimethoxyethan nebo nitrily, jako je např. acetonitril apod. Rozpouštědla lze recyklovat, což je další výhoda tohoto způsobu. Navržený způsob výroby cyklických trimerů a kotrimerů organických isokyanátů představuje tedy technický pokrok ve srovnání s dosavadním stavem techniky.

Uvedené příklady znázorňují způsob podle vynálezu, aniž by omezovaly nebo vymezovaly rozsah jeho platnosti.

P ř í k l a d 1

K 1 000 ml toluenového roztoku katalysátoru /2% mol di-/methoxyethoxykaprolaktamát/hlinito-sodný na fenylišokyanát/, který byl vyhřát na 80-90 °C, bylo přidáváno 300 ml fenylišokyanátu za míchání. Rychlostí přidávání fenylišokyanátu byla teplota reakční směsi udržována na takové hodnotě, aby nepřestoupila 110 °C. Po přidání celé dávky fenylišokyanátu bylo mícháno ještě 30-60 minut při 100-110 °C a pak ochlazeno za stálého míchání na 20-25 °C. Vyloučený produkt byl odfiltrován a usušen. Výtěžek 96%, b. t. 280 °C. Filtrát byl použit k další náсадě, což bylo opakováno desetkrát, přičemž výtěžky jednotlivých násad se pohybovaly od 95 %-98 %.

P ř í k l a d 2

Obdobně jako v příkladu 1 byl cyklotrimerisován p-methoxyfenylišokyanát účinkem 1-2,5% mol tetraprolaktamátu hlinito-sodného. Výtěžek 95%, b. t. 261 °C.

P ř í k l a d 3

Fenylišokyanát byl cyklotrimerisován postupem stejným jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako katalysátoru bylo použito 3% mol di-/methoxyethoxypyrolidonátu/hlinito-sodného se stejným výsledkem jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 4

K 500 ml n-heptanu byl přidán benzenový roztok tetraprolaktamátu hlinito-sodného /1,5% mol na isokyanát/. Při 80 °C a za míchání byl přidáván n-butylišokyanát takovou rychlostí, aby reakční směs mírně vřela. Po přidání celého množství n-butylišokyanátu bylo mícháno a refluxováno ještě 30 minut. Z reakční směsi bylo pak oddestilováno rozpouštědlo a zbývající produkt předestilován při 153-154 °C/267 Pa. Výtěžek 93% tri-n-butyl isokyanurátu $n_D^{25} = 1,472/$.

P ř í k l a d 5

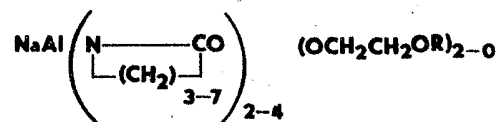
K roztoku $1,97 \times 10^{-2}$ mol laurylišokyanátu a $1,92 \times 10^{-2}$ mol fenylišokyanátu ve 200 ml toluenu bylo při 50 °C přidáno 3,7 % tetraprolaktamátu hlinito-sodného ve formě benzenového roztoku a mícháno 2 hodiny. Po negativní detekci isokyanátových skupin pomocí infračervené spektroskopie v oblasti $2\ 280\text{ cm}^{-1}$ byl z reakční směsi oddestilován toluen. Výtěžek kvantitativní; směs obsahovala 13,27 % mol 1,3,5-tridodecylisokyanurátu, 32,53 % mol 1,3-didodecyl-5-fenylišokyanurátu, 50,77 % 1,3-difenyl-5-dodecylisokyanurátu a 3,45 % 1,3,5-trifenylišokyanurátu. Směs těchto trimerů a kotrimerů je vhodná bez izolace a bez dalšího čištění pro použití jako směsných aktivátorů pro aniontovou polymeraci laktamů. Při stejném provedení,

ale v jiných molárních poměrech výchozích isokyanátů lze libovolně obměňovat složení produktu, jak je znázorněno v tabulce.

Isokyanát % mol		Isokyanurát % mol			
R	R'	RRR	R'R'R'	RRR'	RR'R'
25	75	2,8	32,6	36,2	28,4
75	25	21,6	3,6	62,0	12,9

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby cyklických trimerů a kotrimerů organických isokyanátů, vyznačený tím, že se trimerisace a kotrimerisace provádí roztokově v přítomnosti katalysátorů obecného vzorce



kde R značí alkyl s 1-4 atomy uhlíku.

2. Způsob dle bodu 1, vyznačený tím, že se katalysátor použije v množství 0,0005-0,05 mol na jeden mol isokyanátu.

3. Způsob dle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že jako rozpouštědel se použije aprotických rozpouštědel.

4. Způsob dle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že rozpouštědlo získané po odfiltrování produktu se znovu použije do další násady.