PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

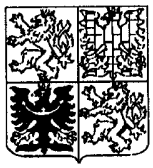
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3789-96

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 12. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.12.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19548026**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 08. 97**
(Věstník č. 8/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:
C 08 G 59/50
C 08 L 79/02
C 08 J 3/24

(71) Přihlášovatel:
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:
König Klaus Dr., Odenthal, DE;
Neuner Otto Dr., Bergisch Gladbach, DE;
Rasshofer Werner Dr., Köln, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Kapalný polyaminový zesíťovací prostředek a způsob jeho výroby

(57) Anotace:
Řešení se týká kapalného polyaminového zesíťovacího prostředku s podílem pevné látky na basi trimerisovaného toluylen-2,4-diisokyanátu a/nebo toluylen-2,6-diisokyanátu, jejichž isokyanátové skupiny byly převedeny na aminoskupiny, s vysokým obsahem ne dále trimerisovaných trimerů s isokyanátovou strukturou a s velmi nízkým obsahem toluylen-2,4-diaminu, popřípadě toluylen-2,6-diaminu. Dále se vynález týká způsobu výroby takovéhoto zasíťovacího prostředku, při kterém se kondensuje toluylen-diisokyanát za přítomnosti basického katalysátoru za tvorby isokyanurátových kruhů dokud není 10 až 25 % NCO-skupin zreagovaných, z kondensátu se po desaktivaci katalysátoru nezkondensovaný toluylen-diisokyanát odstraní, zbytek se vyjme do rozpouštědla a roztok produktu se nadávkuje do směsi vody, basického katalyzátoru a amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové, přičemž se hydrolisují NCO-skupiny na aminové skupiny a polyaminové zesíťovadlo se získá dílčím oddestilováním rozpouštědla jako koncentrovaný roztok.

CZ 3789-96 A3

PV 3789-96

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘIJ.
20. XII 96
DOŠLO
094358
č.j.

Kapalný polyaminový zesíťovací prostředek a způsob jeho výroby

Oblast techniky

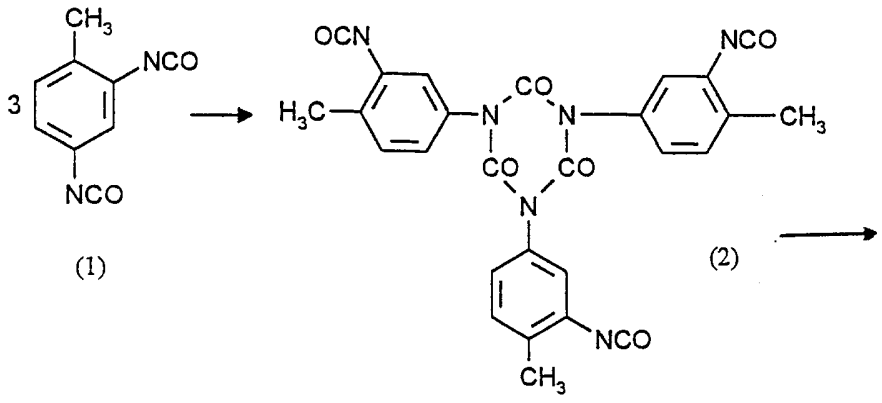
Vynález se týká kapalného polyaminového zesíťovacího prostředku s podílem pevné látky na basi trimerisovaného toluylen-2,4-diisokyanátu a/nebo toluylen-2,6-diisokyanátu, jejichž isokyanátové skupiny byly převedeny na aminoskupiny, s vysokým obsahem ne dále trimerisovaných trimerů s isokyanátovou strukturou a s velmi nízkým obsahem toluylen-2,4--diaminu, popřípadě toluylen-2,6-diaminu. Dále se vynález týká způsobu výroby takovéhoto zesíťovacího prostředku.

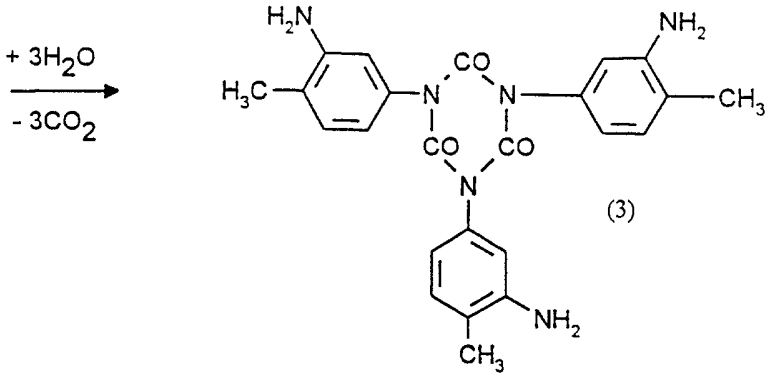
Dosavadní stav techniky

Polyaminová zesíťovadla mají technický význam jako zesíťovadla a tužidla pro výrobu prepregů a pryskyřičných hmot na basi epoxidů. Pro výrobu prepregů se ztužovací materiály impregnují polyepoxidovými pryskyřicemi a roztoky zesíťovadla a mohou se po případném skladování a tvarování tepelně vytvrzovat. Při výrobě pryskyřičných hmot v různých technických oborech, obzvláště pro obalování polovodičových prvků, elektronických a elektrotechnických obvodů, které se popřípadě mohou tepelně vytvrzovat, se všeobecně polyepoxidové pryskyřice a polyaminová zesíťovadla navzájem předmísí v suché formě, roztaví se a potom se použijí jako litá pryskyřice. Pro tento účel se však mohou použít také roztoky polyepoxidové pryskyřice a zesíťovadla, přičemž jako rozpouštědla se použije aceton, ethylester

kyseliny octové, methylethylketon, 2-methoxyethanol a podobně, obzvláště však uvedené ketony. Roztoky (přípravky) zesíťovadla pro tyto formy použití obsahují typicky 40 až 60 % hmotnostních zesíťovadla v celkovém roztoku. Při nalití takovýchto roztoků se rozpouštědlo při teplotě aplikace, popřípadě za sníženého tlaku odpaří. Také pro tuto aplikační oblast jsou v úvahu přicházející polyepoxidové pryskyřice a eventuelně další látky, jako jsou plnidla, barviva a popřípadě další aminové tužidlové komponenty pro odborníky známé. Polyaminová zasíťovadla, která se podobají zesíťovadlům podle předloženého vynálezu a v úvahu přicházející účely použití jsou již známé, například z EP-A 271 772 a EP-A 274 646 , pro výrobu pryskyřičných hmot a prepregů z polyepoxidových pryskyřic.

Cílovou představou pro získání polyaminu na basi toluylendiisokyanátu je kondensace na triisokyanát s isokyanurátovou strukturou a následující převedení NCO-skupin na aminoskupiny podle následujícího reakčního schema

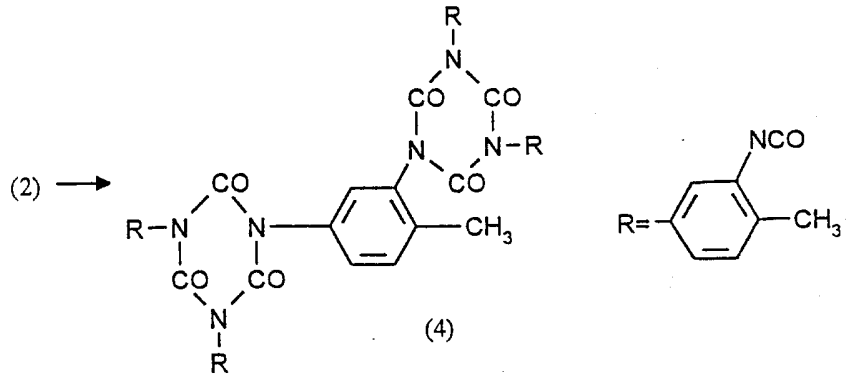




(3)

Zde se například ukazuje trimerisace toluylen-2,4-diisokyanátu (1) s molekulovou hmotností 174,16 a s obsahem NCO 48,25 % hmotnostních na 1,3,5-tris-(3-isokyanáto-4--methyl-fenyl)-isokyanurát (2) s molekulovou hmotností 522,49 a obsahem NCO 24,13 % hmotnostních a jeho hydrolysa za odštěpení oxidu uhličitého na korespondující 1,3,5--tris-(3-amino-4-methyl-fenyl)-isokyanurát (3) s molekulovou hmotností 444,50 a s obsahem NH_2 10,81 % hmotnostních. Sloučenina vzorce (2) a její výroba trimerisací sloučeniny vzorce (1) jsou známé z US 2 801 244 . Zmýdelnění sloučeniny vzorce (2) na sloučeninu vzorce (3) s vodou, například v dimethylformamidu jako rozpouštědle je rovněž známé, například z DE-A 32 27 219 a EP-A 271 772. Výše naskicovaný reakční postup ze sloučeniny (1) přes sloučeninu (2) na sloučeninu (3) a jeho provedení ve výše uváděné patentové literatuře je však pouze idealisované a nedá se v praxi dosáhnout, neboť nutně dochází k mnohým polymerhomologním reakcím a vedlejším reakcím. Tak se pozoruje, že kondensace například sloučeniny vzorce (1) (analogické platí také pro polohové isomery sloučeniny (1), jako je například toluylen-2,6-diisokyanát) nevede ke trimeru vzorce (2) podle výše uvedeného idealisovaného znázornění, ale že NCO-skupiny, přítomné na substituentech

isokyanurátového kruhu, samy mohou podléhat další kondensaci s diisokyanáty (1) nebo dokonce s dalšími již vytvořenými trimery. Toto je, rovněž zjednodušeně a idealisovaně znázorněno v následujícím reakčním schema

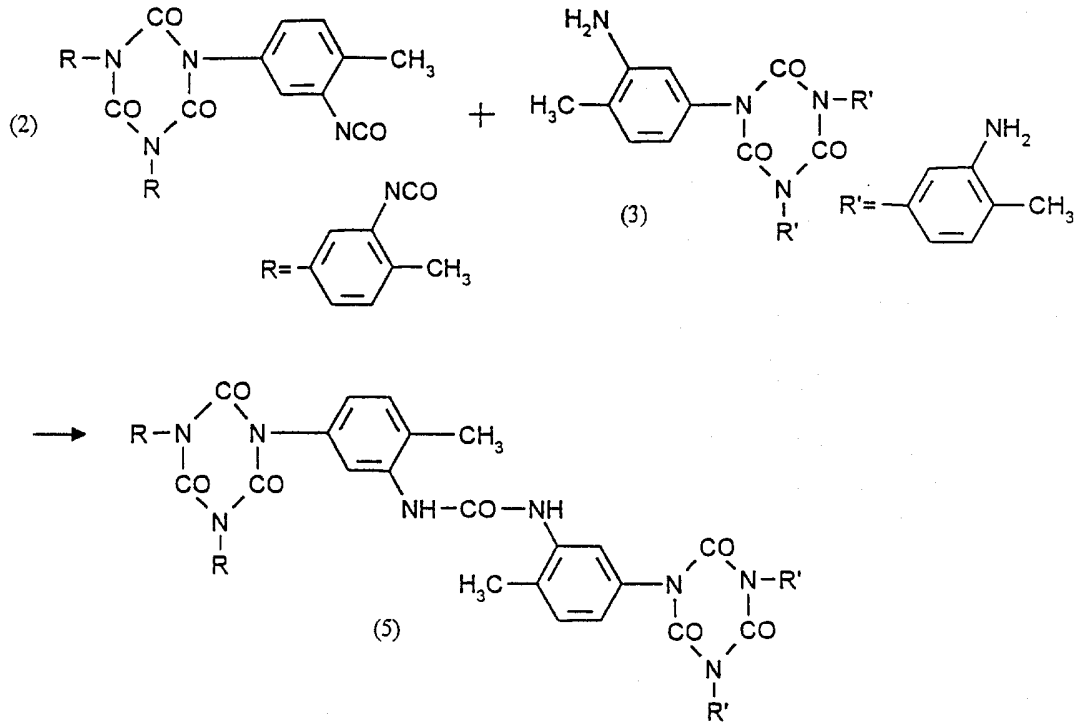


Takováto dále jdoucí kondensace nastává samozřejmě za spotřebovávání isokyanátových skupin, které potom po hydrolyse také nemohou již být přítomné jako aminoskupiny. Klesá tím tedy obsah NCO , popřípadě po hydrolyse požadovaný obsah NH_2 polyaminového zesíťovadla, přičemž funkcionalita jednotlivých výše kondensovaných molekul stoupá. Nežádoucím způsobem se při tom ale také současným zvýšením molekulové hmotnosti takovýchto dalších kondensátů zvyšuje viskosita zesíťovadla na nežádoucí formu, která činí těžkosti při použití. Vcelku klesá tedy obsah kondensátů s pouze jedním isokyanurátovým kruhem, zatímco se současně zvyšuje množství dalších kondensátů se 2 až 6 isokyanurátovými kruhy, nebo (i když pouze v podřadné míře) množství dalších kondensátů se 7 až 10 nebo více isokyanurátovými kruhy (kondensační stupeň 2 až 6, 7 až 10 nebo vyšší). Vedle zhoršené všeobecné manipulovatelnosti v důsledku další kondensací způsobenému zvýšení viskosity klesá také přesnost analytického

stanovení funkčních skupin, což na druhé straně kvůli nepřehlednosti dalších kondensací představuje jediný základ receptury při výše popisovaných aplikacích. Dostupnost funkčních skupin, pokud jsou tyto ještě přístupné pro analytické stanovení, klesá ale v zesíťovadle ze sterických důvodů, takže se v zásadě přítomné funkční skupiny nemohou v celém rozsahu účastnit ve směsích pryskyřic procesu zesítění/vytvrzení.

Další nevýhoda zesíťovadel s podílem vysokofunkčních (vysoce kondensovaných) molekul nastává tehdy, když se obvyklým způsobem vyrobí předprodukt z epoxidové pryskyřice na skelné rohoži nebo jiném ztužovacím materiálu a tento se po odpaření rozpouštědla zahřátím nejprve přivede pouze do předtvrzeného stavu (takzvaný "B-stav"), aby se získal skladovatelný polotovar, který se teprve ve druhém stupni konečně zpracuje slisováním ve vysoce zahřívané formě. Při tom způsobují fysokofunkční podíly zesíťovadla příliš úzký prostor mezi vysokou lepivostí, která ztěžuje vyjmutí polotovaru z formy a příliš silným zesítěním, které ztěžuje konečné zpracování.

Velmi citlivým stupněm získávání polyaminových zesíťovadel zde popsaného typu je dále hydrolysa. Během malého časového úseku se vyskytuje totiž vedle sebe ještě nehydrolysovaný isokyanát s již hydrolysou vzniklými aminoskupinami. Tyto aminoskupiny jsou nyní ale vysoce reaktivní vůči isokyanátovým skupinám, se kterými reagují za vytvoření močovinových skupin. Toto lze ve zjednodušené formě znázornit pomocí následujícího reakčního schema :



Také tato tvorba močoviny představuje citlivé ztráty funkčních skupin, přičemž opět stoupá funkcionalita jednotlivých molekul (zde (5) s kondensačním stupněm 2) a je proto rovněž vhodné vést viskositu nežádoucím způsobem dále vzhůru. Konečně se musí při zostřených podmínkách hydrolysy také počítat s možností hydrolytického štěpení isokyanurátového kruhu, čímž se způsobují další komplikace.

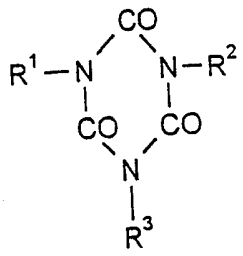
Pro snížení popsané nežádoucí tvorby mmočoviny při hydrolyse sloučeniny vzorce (2) bylo již popsáno, že se nechají zreagovat kondensáty, které v ideální formě obsahují jako hlavní komponentu sloučeninu vzorce (2) , s benzylalkoholem nejprve na odpovídající polybenzylurethan, který se potom katalytickou hydrogenací dále zreagují na polyamin idealisované formy (3) , toluen a oxid uhličitý (EP-A 0 048 369) . Tato možnost je však velmi nákladná a vyžaduje manipulaci s benzylalkoholem, což je vysokovroucí látka systému cizí.

Když by se chtěla potlačit výše popsaná další kondensace na výšemolekulární a vysoce viskosní kondensáty s větším počtem kyanurátových kruhů, musela by se kondensace dříve přerušit. Toto však přináší risiko obsahu diisokyanátu, který se nezúčastnil reakce. Tím však vznikne při hydrolyse toluylendiamin, který je stejně jako ostatní primární aromatické aminy zdraví nebezpečný.

Podstata vynálezu

Předložený vynález překonává uvedené nevýhody připravením polyaminového zesíťovacího prostředku se zvýšeným obsahem trimerů vzorce (3) , vztaženým na celkovou hmotnost směsi zesíťovadla, při současně maximálně sníženém obsahu toluylendiaminu. Teprve tím je možné jeho technické použití, které dosud nemohlo být s dosud popsanými polyaminovými zesíťovadly tohoto druhu realisováno.

Předmětem předloženého vynálezu tedy jsou kapalné polyaminové zesíťovací prostředky s podílem pevné látky na basi triaminů obecného vzorce I

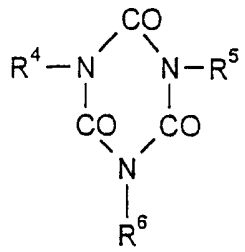


(I),

ve kterém

R^1, R^2 a R^3 značí nezávisle na sobě 2-methyl-3-aminofenylovou skupinu nebo 3-amino-4-methylfenylovou skupinu,

vytvořené hydrolysou odpovídajícího trimerisovaného toluylen-diisokyanátu obecného vzorce II

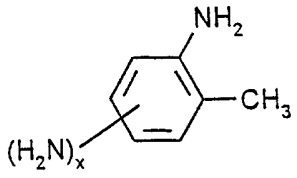


(II),

ve kterém

R^4, R^5 a R^6 značí nezávisle na sobě 2-methyl-3-isokyanátofenylovou skupinu nebo 3-isokyanáto-4-methylfenylovou skupinu,

vyznačující se obsahem 40 až 80 % celkové hmotnosti podílu pevné látky zesíťovacího prostředku triaminu obecného vzorce I s kondensačním stupněm, vyjádřeným počtem isokyanurátových jader, 1 a obsahem nejvýše 1,0 % celkové hmotnosti podílu pevné látky zesíťovacího prostředku toluylen-diaminů obecného vzorce III



(III),

ve kterém

x značí polohu 2- nebo 4- k methylové skupině,

přičemž zbytek do 100 % podílu pevné látky představuje kondensát s vyšším kondensačním stupněm, přičemž podíl pevné látky činí 35 až 60 % celkové hmotnosti prostředku a přičemž zbytek do 100 % celkové hmotnosti představuje směs rozpouštědel, kterou je 20 až 40 % hmotnostních směsi amidů kyselin N,N-dialkylkarboxylových a zbytek je ester nebo keton.

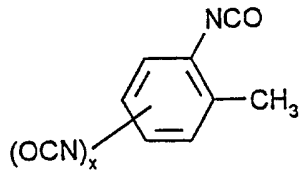
Výhodně mají zesíťovací prostředky podle předloženého vynálezu obsah triaminu obecného vzorce I 50 až 60 % celkové hmotnosti pevného podílu zesíťovacího prostředku podle předloženého vynálezu. Dále výhodně obsahují zesíťovací prostředky podle předloženého vynálezu maximálně 0,8 % , obzvláště výhodně 0,5 % diaminu obecného vzorce III , vztaženo na celkovou hmotnost podílu pevné látky zesíťovacího prostředku. Vyšší kondensáty, představující zbytek podílu pevné látky, jsou převážně takové, které mají kondensační stupeň 2 a 3 , rychle se snižující množství s kondensačním stupněm 4 až 6 a nezajímavé množství ještě vyšších kondensátů.

Toto je ve značném protikladu k zesíťovacím prostředkům na basi sloučenin obecného vzorce I podle stavu techniky, které mají podíl sloučeniny obecného vzorce I pouze asi 10 až 20% hmotnostních, ale 80 až 90 % hmotnostních vyšších kondensátů s kondensačním stupněm 2 až přes 10 , nebo které při vyšším podílu sloučenin obecného vzorce I mají současně příliš vysoký a z hlediska pracovní hygieny nebezpečný podíl sloučenin obecného vzorce III.

Zesíťovací prostředky podle předloženého vynálezu se vyskytují ve formě čirých roztoků o koncentraci 35 až 60 % hmotnostních, výhodně 40 až 55 % hmotnostních, přičemž rozpouštědlo sestává, vztaženo na celkové množství rozpouštědla, ze 20 až 40 % hmotnostních, výhodně 30 až 35 % hmotnostních, z amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové a ze 60 až 80 % hmotnostních, výhodně 65 až 70 % hmotnostních, z ketonu nebo esteru, výhodně takových, které mají teplotu varu maximálně 155 °C .

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob výroby kapalných polyaminových zesíťovacích prostředků výše uvedeného druhu, jehož podstata spočívá v tom, že se

a) v prvním kroku kondensuje toluylen-diisokyanát obecného vzorce IV



(IV),

ve kterém má x výše uvedený význam,

při teplotě v rozmezí 20 °C až 100 °C za přítomnosti prvního basického katalysátoru za tvorby isokyanurátových kruhů obecného vzorce I , dokud není 10 až 25 % , výhodně 12 až 20 % , NCO-skupin zreagovaných,

b) z kondensátu z kroku a) se po desaktivaci prvního basického katalysátoru pomocí Lewisových kyselin nezkondensovaný toluylen-diisokyanát obecného vzorce IV

destilativně odstraní při teplotě vyhřívacího media v rozmezí 150 °C až 200 °C a za tlaku 0,01 až 5,0 kPa až na zbytkový obsah maximálně 1 % , výhodně maximálně 0,8 % a obzvláště výhodně maximálně 0,5 % množství sloučeniny obecného vzorce IV , použitého v kroku a) ,

c) produkt z paty kolony z destilace z kroku b) se bezprostředně vyjme do rozpouštědla A ze skupiny esterů, ketonů, aromatických uhlovodíků nebo jejich směsi v takovém množství, že vznikne roztok tohoto produktu o koncentraci 30 až 70 % hmotnostních,

d) roztok produktu, získaný v kroku c) , se při teplotě v rozmezí 70 °C až 120 °C , výhodně 80 °C až 100 °C a obzvláště výhodně 90 °C až 95 °C , nadávkuje do směsi vody, katalytického množství druhého basického katalysátoru a amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové, přičemž se hydrolysují NCO-skupiny na aminové skupiny a oxid uhličitý, přičemž množství vody činí 100 až 500 % molových, výhodněm 200 až 400 % molových, vztaženo na množství NCO-ekvivalentů v produktu z paty kolony v kroku b) a množství amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové činí trojnásobek až patnáctinásobek, výhodně pětinásobek až dvanáctinásobek produktu z paty kolony z kroku b) a

e) polyaminové zesíťovadlo se získá dílčím oddestilováním rozpouštědla jako koncentrovaný roztok, který se přídavkem rozpouštědla B ze skupiny ketonů a esterů upraví na výše uvedený obsah pevné látky.

Jako toluylen-diisokyanát obecného vzorce IV se může

použít toluylen-2,4-diisokyanát a toluylen-2,6-diisokyanát a jejich směsi, obzvláště v jejich technické kvalitě.

Kondensace při kroku a) způsobu se provádí při teplotě v rozmezí 20 °C až 100 °C , výhodně 40 °C až 60 °C, za přítomnosti prvního basického katalysátoru ze skupiny zahrnující hydroxidy, uhličitany a karboxyláty s 1 až 10 uhlíkovými atomy alkalických kovů, jakož i kvarterních amoniových basí, fosfoniových basí a Mannichových basí. Jako příklady prvních basických katalysátorů je možno uvést hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitan sodný, uhličitan draselný, mravenčan sodný, mravenčan draselný, octan sodný, octan draselný a sodné a draselné soli dalších alifatických karboxylových kyselin s až 10 uhlíkovými atomy, dále tetramethylamoniumhydroxid, tetraethylamoniumhydroxid, tetrabutylamoniumhydroxid, kvarterní amoniové hydroxidy s dlouhým alkylovým zbytkem se 6 až 18 uhlíkovými atomy, fenylovým nebo benzylovým zbytkem a 3 alkylovými zbytky s 1 až 4 uhlíkovými atomy, které mohou být také navzájem různé, dále kvarterní amoniumhydroxidy se dvěma alkylovými zbytky se 6 až 18 uhlíkovými atomy, dvěma fenylovými nebo benzylovými zbytky a dvěma alkylovými zbytky s 1 až 4 uhlíkovými atomy, dále kvarterní amoniumhydroxidy, které obsahují hydroxyalkylové skupiny nebo etherové skupiny s koncovými hydroxyly, dále Mannichovy base, získatelné z fenolu, substituovaného fenolu, bisfenolů a ketonů reakcí s formaldehydem a amoniakem, primárními nebo sekundárními aminy, jako je například $HO\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}N(CH_3)_2$ (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, díl XI/1 (1957), str. 756 a další DE-A 25 51 634). Všechny tyto basické katalysátory jsou pro odborníky známé. Výhodně se používají Mannichovy base a kvarterní amoniumhydroxidy, obzvláště výhodně Mannichovy base. Katalytická množství jsou při tom 0,0005

až 0,01 ekvivalentu basického katalysátoru, obzvláště 0,001 až 0,005 ekvivalentu pro ekvivalent NCO .

Kondensace sloučeniny obecného vzorce IV v kroku a) způsobu se provádí tak dlouho, dokud není zreagováno 10 až 25 % , výhodně 12 až 20 % NCO-skupin ; toto se může zajistit odběrem vzorků z reakční směsi a analysou.

Potom se v kroku b) způsobu basický katalysátor desaktivuje pomocí Lewisových kyselin nebo alkylačních/acylačních činidel, jako je například kyselina o-toluensulfonová, kyselina p-toluensulfonová, dimethylsulfát, benzoylchlorid, acetylchlorid nebo analogické sloučeniny v ekvivalentním množství, nebo v množství, ležícím až o 20 % nad ekvivalentním množstvím a v kroku a) způsobu nezkondensované sloučeniny obecného vzorce IV se oddestilují na zbytkový obsah maximálně 1 % , výhodně maximálně 0,8 % a obzvláště výhodně maximálně 0,5 % počátečního množství. Pro to se pracuje při teplotě topného media v destilační aparatuře s topným pláštěm, topným hadem nebo podobným mepřímým vyhřívání, 150 °C až 200 °C , výhodně 160 °C až 180 °C a za tlaku 0,01 až 5,0 kPa , výhodně 0,01 až 2,0 kPa . Destilace se může provádět jednostupňově nebo vícestupňově za snižujícího se tlaku v různých stupních. Pro toto destilativní oddělení se může použít například odparka s tenkou vrstvou, spirálová odparka nebo podobně pracující destilační aparatura.

Produkt z paty kolony, odpadající v kroku b) způsobu, se v kroku c) způsobu bezprostředně vyjme do rozpouštědla A . Rozpouštědlo A je některé rozpouštědlo ze skupiny zahrnující alifatické estery, alifatické ketony, aromatické uhlovodíky nebo jejich směsi, výhodně s teplotou

varu maximálně 155 °C . Jako příklady je možno uvést ethylester kyseliny octové, butylester kyseliny octové, methylester kyseliny propionové, aceton, methylethylketon (MEK), methylpropylketon, methylbutylketon, benzen, toluen a isomerní xyleny. Výhodná rozpouštědla A jsou estery a ketony, obzvláště výhodný je ethylester kyseliny octové a methylethylketon. Množství rozpouštědla A se volí tak, aby vznikl roztok o koncentraci 30 až 70 % hmotnostních produktu z paty kolony z kroku b) .

Roztok produktu z paty kolony, získaný v kroku c) reakce, se nyní v reakčním kroku d) vnese při teplotě v rozmezí 70 °C až 120 °C , výhodně 80 °C až 100 °C a obzvláště výhodně 90 až 95 °C , do směsi vody, katalytického množství druhého basického katalysátoru a amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové, jako je dimethylformamid (DMF), diethylformamid, dimethylacetamid (DMAc), výhodně dimethylformamidu. Druhý basický katalysátor je hydroxid, uhličitan nebo karboxylát s 1 až 10 uhlíkovými atomy alkalického kovu výše uvedeného druhu nebo hydrogenuhličitan alkalického kovu. Při tom se hydrolysují NCO-skupiny na aminoskupiny a oxid uhličitý. Množství vody v reakčním kroku d) činí 100 až 500 % molových, výhodně 200 až 400 % molových, vztaženo na množství NCO-ekvivalentů v produktu z paty kolony z kroku b) . Katalytické množství druhého basického katalysátoru činí například 0,0005 až 0,01 ekvivalentu, výhodně 0,001 až 0,005 ekvivalentu pro jeden NCO-ekvivalent v produktu z paty kolony z kroku b) . množství amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové činí trojnásobek až patnáctinásobek, výhodně pětinásobek až dvanáctinásobek množství produktu z paty kolony z kroku b) .

Pro provádění hydrolysy v reakčním krokum d) se

předloží směs vody, druhého basického katalysátoru a amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové a zahřeje se na požadovanou reakční teplotu. Za dobrého míchání se poitom dávkuje roztok produktu z paty kolony z kroku b) v rozpouštědle A tak, aby bylo možno dobře ovládat ihned započatý vývin oxidu uhličitého. Po ukončení vývinu oxidu uhličitého a určité době doreagování se získá čirý roztok.

Polyaminový zesíťovací prostředek podle předloženého vynálezu, vhodný pro výrobu prepregu nebo pryskyřičných hmot, se získá potom v kroku e) ze získaného hydrolysního roztoku částečným oddestilováním rozpouštědla Am a amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové, přičemž se oddestiluje také přebytečná hydrolysní voda. Při tom se nechá vzniknout roztok hydrolysního produktu o koncentraci asi 70 až 85 % hmotnostních, který se potom převede přídavkem rozpouštědla B ze skupiny ketonů a esterů výše uvedeného druhu na výše uvedený obsah pevné látky. Jako takovéto dobře použitelné přípravky jsou pro praktické použití obzvláště vhodné takové, které obsahují dimethylformamid a methylethylketon (jako rozpouštědlo B .

Polyaminové zesíťovací prostředky podle předloženého vynálezu mají vysoký podíl alespoň 40 % celkové hmotnosti podílu pevné látky triaminu obecného vzorce I s pouze jedním isokyanurátovým kruhem. Současně obsahují maximálně 1 % celkové hmotnosti podílu pevné látky toluylen-diaminu obecného vzorce III . Vysoký podíl jednojaderné isokyanurátové komponenty způsobuje nízkou viskositu, která sebou přináší také vysoké množství funkčních skupin ve srovnání s produkty, které byly vyrobené způsoby podle stavu techniky. Tento vysoký počet funkčních skupin dovoluje šetrné použití polyaminového zesíťovacího prostředku a tím cenově

zlepšené receptury pro epoxidové pryskyřičné směsi. Nižší viskosita snižuje dále předčasné ztužení při ještě nepatrném stupni přeměny mezi epoxidovými a aminovými skupinami v uvedených pryskyřičných směsích. Výroba polyaminových zesíťovacích prostředků podle předloženého vynálezu dovoluje vysoký stupeň zpětného získávání rozpouštědel, která nezůstávají v kapalných prostředcích.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1a (kondensace)

1000 hmotnostních dílů směsi ze 65 % hmotnostních 2,4-toluylendiisokyanátu a 35 % hmotnostních 2,6-toluylendiisokyanátu a 0,26 hmotnostních dílů Mannichovy base, vyrobené z fenolu, dimethylaminu a formaldehydu se smísí při teplotě 45 °C . Ihned nastupující trimerisace se provádí při teplotě 45 ± 2 °C za míchání a zamezení přístupu vlhkosti tak dlouho, až poklesne obsah NCO-skupin z původních 48,25 % hmotnostních na 42 % hmotnostních. Přídavkem 0,65 hmotnostních dílů methylesteru kyseliny o/p-toluensulfonové a jednohodinovém míchání při teplotě 60 °C se trimerisace přeruší. Pomocí odparky s tenkou vrstvou se přebytečný monomerní isokyanát za vakua oddestiluje. Získaný destilační zbytek obsahuje 0,3 % hmotnostních volného monomerního toluylendiisokyanátu a 72 % hmotnostních tris-(isokyanátotoluen)-isokyanurátu s kondensačním stupněm 1 . Destilační zbytek se ihned vyjme do stejného množství ethylesteru kyseliny octové.

P ř í k l a d 1b (hydrolysa)

Do destilitrové reakční nádoby s míchadlem, teploměrem a účinným zpětným chladičem se předloží 7300 g dimethylformamidu, 270 g odsolené vody (15 mol) a 0,8 g hydroxidu sodného ve formě 50% roztoku a reakční směs se za silného míchání zahřeje na teplotu v rozmezí 95 až 100 °C . V průběhu asi jedné hodiny se přidá 897,5 g kondensátu (v podstatě trimerisát kondensačního stupně 1 ; 5 ekvivalentů NCO) ve formě 50% roztoku v ethylesteru kyseliny octové. po ukončení vývinu oxidu uhličitého se míchá ještě po dobu 15 minut a potom se směs ochladí na teplotu 70 °C . Destilací za tlaku 20 kPa se potom ethylester kyseliny octové odstraní ve formě azeotropu o složení 91,9 % ethylacetátu a 8,1 % vody. Destilát se rozdělí na dvě fáze, z nichž horní fáze obsahuje 96,6 % ethylacetátu a 3,4 % vody a destilací se může zbavit vody, takže se získaný ethylacetát může znovu použít. Spodní fáze obsahuje vedle 90,4 % vody ještěm 8,4 % ethylacetátu, 1 % dimethylformamidu a další neidentifikované látky. Také tato fáze se může shromažďovat z více šarší a zpracovat na organické podíly. Tak se může výtěžek ethylacetátu v řadě více následných pokusů blížit 100 % . Destilační zbytek se další vakuovou destilací zbaví většího množství dimethylformamidu (dimethylformamid se může bez dalšího čištění použít v následující vsázce), tak, aby se získal roztok polyaminového zesíťovadla v dimethylformamidu s obsahem pevné látky 75 % . Jako destilačních podmínek se při tom nakonec dosáhne 90 °C až 100 °C / 1,0 kPa . Vakuum se potom zruší přídavkem dusíku do destilační nádoby. Po přídavku 520 g methylethylketonu se získá roztok polyaminové zesíťovací směsi s asi 50 % hmotnostními pevné látky, 16,6 % hmotnostními dimethylaminu a 33,4 % hmotnostními methylethylketonu. Roztok

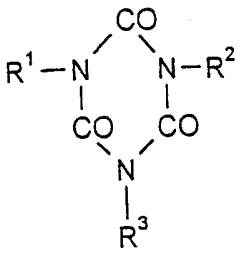
má aminové číslo 158 , což znamená pro směs polyaminového zesíťovadla aminové číslo 316 nebo obsah 9,0 % aminoskupin. Viskosita roztoku činí při teplotě 25 ^{o}C 150 mPas. Roztok má slabě nahnědlou barvu.

PV 3489-96

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2 Mánesova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kapalný polyaminový zesíťovací prostředek s podílem pevné látky na basi triaminů obecného vzorce I



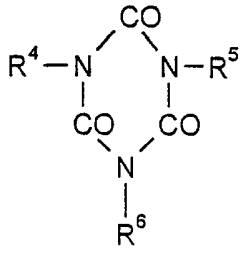
(I),

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
PŘIJ.
20. XII 96
DOŠLO
č.j. 094358

ve kterém

R^1, R^2 a R^3 značí nezávisle na sobě 2-methyl-3-aminofenylovou skupinu nebo 3-amino-4-methylfenylovou skupinu,

vytvořený hydrolysou odpovídajícího trimerisovaného toluylen-diisokyanátu obecného vzorce II



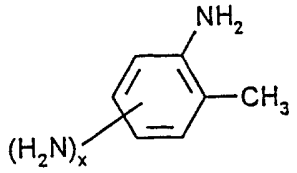
(II),

ve kterém

R^4, R^5 a R^6 značí nezávisle na sobě 2-methyl-3-isokyanáto-

fenylovou skupinu nebo 3-isokyanáto-4-methyl-fenylovou skupinu,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje 40 až 80 % celkové hmotnosti podílu pevné látky zesíťovacího prostředku triaminu obecného vzorce I s kondensačním stupněm, vyjádřeným počtem isokyanurátových jader, 1 a nejvýše 1,0 % celkové hmotnosti podílu pevné látky zesíťovacího prostředku toluylen-diaminů obecného vzorce III



(III),

ve kterém

x značí polohu 2- nebo 4- k methylové skupině,

přičemž zbytek do 100 % podílu pevné látky představuje kondensát s vyšším kondensačním stupněm, přičemž podíl pevné látky činí 35 až 60 % celkové hmotnosti prostředku a přičemž zbytek do 100 % celkové hmotnosti představuje směs rozpouštědel, kterou je 20 až 40 % hmotnostních směsi amidů kyselin N,N-dialkylkarboxylových a zbytek je ester nebo keton.

2. Zesíťovací prostředek podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje triamin obecného vzorce I v množství 50 až 60 % celkové hmotnosti pevného podílu.

3. Zesíťovací prostředek podle nároku 1 ,

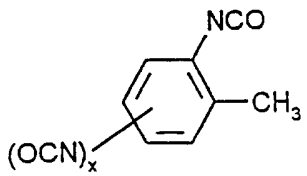
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje maximálně 0,8 % , výhodně maximálně 0,5 % toluylendiaminu obecného vzorce III , vztaženo na celkovou hmotnost podílu pevné látky.

4. Zesíťovací prostředek podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že podíl pevné látky činí 40 až 55 % celkové hmotnosti prostředku.

5. Zesíťovací prostředek podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že směs rozpouštědel sestává ze 30 až 35 % hmotnostních, z amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové a zbytek je keton nebo ester, výhodně ethylester kyseliny octové a methylethylketon.

6. Způsob výroby kapalných polyaminových zesíťovacích prostředků podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

a) v prvním kroku kondensuje toluylen-diisokyanát obecného vzorce IV



(IV),

ve kterém má x výše uvedený význam,

při teplotě v rozmezí 20 °C až 100 °C za přítomnosti prvního basického katalysátoru za tvorby isokyanurátových kruhů obecného vzorce I , dokud není 10 až 25

% , výhodně 12 až 20 % , NCO-skupin zreagovaných,

b) z kondensátu z kroku a) se po desaktivaci prvního basického katalysátoru pomocí Lewisových kyselin nezkondensovaný toluylen-diisokyanát obecného vzorce IV destilativně odstraní při teplotě vyhřívacího media v rozmezí 150 °C až 200 °C a za tlaku 0,01 až 5,0 kPa až na zbytkový obsah maximálně 1 % , výhodně maximálně 0,8 % a obzvláště výhodně maximálně 0,5 % množství sloučeniny obecného vzorce IV , použitého v kroku a) ,

c) produkt z paty kolony z destilace z kroku b) se bezprostředně vyjme do rozpouštědla A ze skupiny esterů, ketonů, aromatických uhlovodíků nebo jejich směsi v takovém množství, že vznikne roztok tohoto produktu o koncentraci 30 až 70 % hmotnostních,

d) roztok produktu, získaný v kroku c) , se při teplotě v rozmezí 70 °C až 120 °C , výhodně 80 °C až 100 °C a obzvláště výhodně 90 °C až 95 °C , nadávkuje do směsi vody, katalytického množství druhého basického katalysátoru a amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové, přičemž se hydrolysují NCO-skupiny na aminové skupiny a oxid uhličitý, přičemž množství vody činí 100 až 500 % molových, výhodněm 200 až 400 % molových, vztaženo na množství NCO-ekvivalentů v produktu z paty kolony v kroku b) a množství amidu kyseliny N,N-dialkylkarboxylové činí trojnásobek až patnáctinásobek, výhodně pětinásobek až dvanáctinásobek produktu z paty kolony z kroku b) a

e) polyaminové zesíťovadlo se získá dílčím oddestilová-

ním rozpouštědla jako koncentrovaný roztok, který se přídavkem rozpouštědla B ze skupiny ketonů a esterů upraví na výše uvedený obsah pevné látky.

7. Způsob podle nároku 6 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace v kroku d) provádí při teplotě topného media 160 ^{o}C až 180 ^{o}C .

8. Způsob podle nároku 6 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se destilace v kroku d) provádí při tlaku 0,01 až 2,0 kPa .

9. Způsob podle nároku 6 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se částečná destilace v kroku e) provádí na roztok hydrolysního produktu o koncentraci 70 až 85 % hmotnostních.