



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134698

(51) Int. Cl.² C 07 C 119/048

(21) Patensøknad nr. 741544
(22) Inngitt 29.04.74
(23) Løpedag 21.11.69
(62) Avdelt fra søknad nr. 4625/69
(Patent nr. 130317)

(41) Alment tilgjengelig fra 05.06.70
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.08.76

(30) Prioritet begjært 04.12.68, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 18 12 565

(54) Oppfinnelsens benevnelse Tetraisocyanat til anvendelse i
klebemidler på basis av natur- eller syntese-
gummi.

(71)(73) Søker/Patenthaver BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen, Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner GÜNTER OERTEL, Köln-Flittard,
HANS HOLTSCHMIDT, Leverkusen-Steinbüchel,
MANFRED DOLLHAUSEN, Hitdorf,
EUGEN BOCK, Leverkusen-Schlebusch,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Fransk patent nr. 1550807

Polyisocyanater anvendes på klebestoffområdet allerede i stort omfang sammen med oppløsninger av polymere av forskjellige typer.

Således tilsetter man blant annet til oppløsninger av natur- eller syntesegummi (blant annet nitrilgummi, kloropren-gummi) oppløsninger av 4,4',4"-trifenylmetan-triisocyanat og oppnår således en gunstigere klebning til mange materialer som skal klebes og en høyere bestandighet av klebingen ved varmeinnvirkning. Disse triisocyanaters anvendbarhet er betraktelig begrenset på mange områder, f.eks. i lær- og kunstlærforarbeidende industri ved at klebningene med disse triisocyanater, fremfor alt under lysinnvirkning, misfarges mørkefiolett.

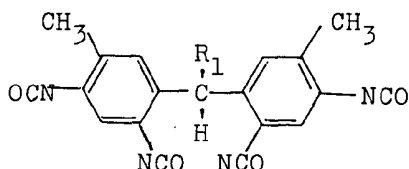
For unngåelse av denne ulempe ble det ifølge det tyske patent nr. 1.131.001 foreslått anvendelsen av lysfargede isocyanatoarylfosforsyrer resp. -tiofosforsyre-derivater. I praksis viste det seg imidlertid at med disse eller andre foreslåtte lysfargede polyisocyanater kunne det ikke oppnås den fasthet og bestandighet av klebingen som var å oppnå med 4,4',4"-trifenylmetan-triisocyanat. Dette viste seg fremfor alt ved en anvendelse av de i praksis, f.eks. i skoindustrien til klebing av gummimaterialer meget ofte anvendte og derfor spesielt viktige klebestoffer av polykloropren og for de spesielt i yngre tid til klebing av polyvinylklorid-kunstlær praktisk talt uunn-gåelige og i meget stort omfang anvendte oppløsninger av hydrok-sylpolyuretaner.

Polyisocyanatene ifølge fransk patent n.r 1.550.807 adskiller seg ufordelaktig fra tetraisocyanatene ifølge oppfin-nelsen ved den omstendelige fremstillingstype. Her må i første rekke et dinitroklorbenzen omsettes med en dihydroksylforbindelse til tilsvarende tetranitroforbindelse som deretter over mellom-trinnet av tilsvarende tetraamin overføres i det tilsvarende

tetraisocyanat. Allerede ved utgangsforbindelsen dinitro-tetrabenzenet dreier det seg om en meget spesiell forbindelse, som på sin side må fremstilles ved halogenering og nitrering av benzen i en to-trinnet reaksjon.

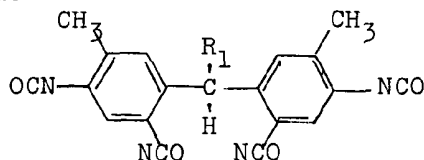
Tetraisocyanatene ifølge oppfinnelsen kan imidlertid helt enkelt fåes fra enkle utgangsforbindelser som f.eks. benzaldehyd og 2,4-diaminotoluen og etterfølgende fosgenering av det av disse utgangsmaterialer fremstilte tetraamin. De for fremstilling av tetraisocyanatene ifølge oppfinnelsen anvendte råstoffer er grunnkjemikalier slik de kreves i den kjemiske industri for de forskjellige anvendelsesformål. Fremstillingen av tetraisocyanatene ifølge oppfinnelsen krever følgelig ikke en separat og omstendelig fremstilling av helt spesifikke, bare for tetraisocyanater ifølge det franske patent nødvendige utgangsmaterial.

Det ble nå funnet at det lar seg oppnå betraktelig gunstigere kleberresultater enn med alle tidligere kjente polyisocyanater når man som klebemiddel anvender oppløsninger av natur- eller syntesegummi, f.eks. av det kjente gummi- resp. polyuretanbindemiddel, i kombinasjon med substituerte difenylmetantetraisocyanater med den generelle formel



hvor R_1 betyr en alkylrest med 1 til 3 C-atomer eller en fenylrest.

Oppfinnelsen vedrører altså tetraisocyanat til anvendelse i klebemidler på basis av natur- eller syntesegummi, idet tetraisocyanatet er karakterisert ved at den har den generelle formel



hvor R_1 betyr en alkylrest med 1-3 karbonatomer eller en fenylrest.

Tetraisocyanatene ifølge oppfinnelsen er nye kjemiske forbindelser. Deres fremstilling lykkes etter kjente fremgangsmåter, således kan f.eks. 2,4-toluyldiamin kondenseres med for-

134698

skjellige aldehyder eller ketoner til tetraaminodifenylmetan-derivat. Tetraminet omsettes på i og for seg kjent måte med fosgen til tilsvarende tetraisocyanat.

Av spesiell interesse for anvendelsen ifølge oppfinnelsen er 3,3'-dimetyltrifenylmetan-4,4',6,6'-tetraisocyanat. Dette tetraisocyanat er ikke bare preparativt spesielt godt tilgjengelig, men lar seg også fremstille i spesiell høy renhet, således at dets oppløsninger ved omtrent fullstendig fargeløshet spesielt egner seg til klebing av overordentlig følsomme materialer.

Overfor de kjente polyisocyanater, spesielt 4,4',4"-trifenylmetantriisocyanat er dessuten den utmerkede fargestabilitet av dette ifølge oppfinnelsen anvendte tetraisocyanat overraskende. Enskjønt det ved dette tetraisocyanat dreier seg om et trifenylmetanderivat, inntreer ved belysning ingen fiolett-misfarging.

Som bindemiddel for fremstilling av de foran beskrevne klebemidler kommer i betraktning i og for seg kjente polymere, f.eks. naturgummi eller syntetiske gummipolymerisater, f.eks. av diener med f.eks. styren, akrylnitril eller andre vinylderivater, hydroksylpolyetere, hydroksylpolyestere eller herav fremstilte polyuretaner. Foretrukkede bindemidler er polymerisater av kloropren (2-klorbutadien-1,3) eller dermed fremstilte blandingspolymerisater, spesielt imidlertid lineære eller sterkt lineære hydroksylpolyuretaner som er blitt fremstilt av estere av alifatiske eller aromatiske dikarboksylier eller alkandiolier resp. av laktoner, spesielt kaprolakton og aromatiske eller alifatiske diisocyanater, fremfor alt toluylendiisocyanat, difenylmetandiisocyanat-(4,4') eller heksametylendiisocyanat-(1,6).

Som oppløsningsmiddel for klebemidlene kommer det i betraktning f.eks. metylenklorid, trikloretylen, metyletylketon eller etylacetat. For modifisering av deres klebetekniske egenskaper kan klebemidlene ved siden av de nevnte bindemidler, f.eks. for oppnåelse av en spesielt vedvarende kontaktbindeevne eller til økning av kohesjonsfastheten av klebesjiktet dessuten inneholde ytterligere stoffer, blant annet naturharpikser, modifiserte naturharpikser (f.eks. kolofoniumestere) eller syntetiske harpikser (f.eks. ftalatharpikser) eller også andre polymere, f.eks. klogummi eller oppløselige polymerisater eller blandingspolymerisater av vinylacetat eller andre vinylforbindelser.

De med de nye tetraisocyanater fremstilte klebe-

134698

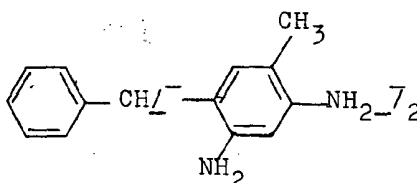
midler egner seg til klebning av ønskelige materialer av lik eller tilsvarende type, f.eks. til klebning av lær, tekstiler, kunststoffer og tre, fortrinnsvis imidlertid til klebning av gummi- eller mykpolyvinylklorid-materialer.

De i eksemplene angitte deler resp. forhold er vekt-deler resp. vektforhold.

Eksempel 1.

a)

Fremstilling av



244 g (2 mol) 2,4-toluylendiamin oppløses i 1500 g metanol ved 60°C. Ved 30-40°C innførte man i oppløsningen 73 g (2 mol) klorhydrogen under avkjøling med springvann. Deretter tildryppes ved 60°C i løpet av 15 minutter 106 g (1 mol) benzaldehyd. Reaksjonsblandingen omrøres deretter i 6 timer ved 60°C og avkjøles endelig til værelsestemperatur. De utfelte krystaller av tetramindihydroklorid suges fra og oppslemmes i 2000 g vann ved 20°C. Oppslemningen drypper man deretter i løpet av 30 minutter ved 0-5°C (isavkjøling) inn i en oppløsning av 200 g NaOH i 1000 g vann. Den dannede suspensjon av tetramin omrøres i 4 timer uten avkjøling. De utfelte krystaller frasuges ved værelsestemperatur og vaskes nøytralt med vann. For den videre omsetning av produktet er det overordentlig viktig at det fjernes vedhengende alkali fullstendig. Krystallene tørkes deretter i vakuumskap ved 80°C til vektkonstant.

Utbytte: 285-300 g (86-90,5% av det teoretiske) lysebrune krystaller, smeltepunkt 272-274°C.

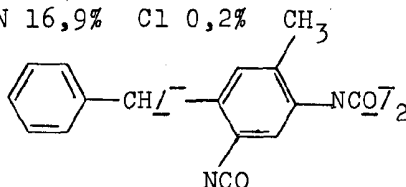
Analyse:

Beregnet: C 75,3% H 7,25% N 16,9% Cl 0%

Funnet : C 75,0% H 7,7% N 16,9% Cl 0,2%

b)

Fremstilling av



I en oppløsning av 500 g (ca. 5 mol) fosgen i 2000 g klorbenzen innfører man ved -5°C under kraftig omrøring i porsjoner 332 g (1 mol) finpulverisert tetramin (fremstilling som beskrevet under punkt a) (eksoterm reaksjon, avkjøling med is-koksalt). Den dannede suspensjon omrøres natten over ved 0-10°C og oppvarmes deretter under innføring av fosgen i løpet av 4 timer til 110°C. Ved

denne temperatur innføres fosgen så lenge inntil intet klorhydrogen avspaltes mer (ca. 6-8 timer). Den dannede klare, mørke oppløsning utblåses ved 90-100°C med nitrogen. Deretter tilsettes ved 50-60°C noe aktivkull og omrøres i 1 time ved denne temperatur. Deretter filtreres og inndampes i vakuum ved 60°C til et residuum på ca. 600 g. Den konsentrerte tetraisocyanat-oppløsning avkjøles til værelsestemperatur, den dannede krystallgrøt frasuges og tørkes i vakuum ved 50-60°C.

Utbytte: 366 g (84,5% av det teoretiske) lysegrå krystaller med smeltepunkt 140-142°C.

Analyse:

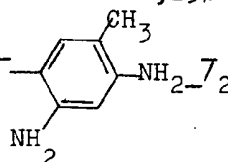
Beregnet: NCO 38,5% Cl samlet 0% Cl forsåpbart 0%

Funnet : NCO 38,1% 0,25% 0,15%

Eksempel 2.

a)

Fremstilling av $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$



195 g toluylen-2,4-diaminhydroklorid og 122 g toluylen-2,4-diamin oppløses i 2200 g etanol ved 60°C. Inn i oppløsningen har man ved 60°C 72 g isobutyraldehyd, holder temperaturen ytterligere i 3 timer og avkjøler deretter til værelsestemperatur. Det utfelte tetraminhydroklorid suges fra og innføres i en oppløsning av 50 g natriumhydroksyd i 2 liter vann. Man frafiltrerer det utfelte krystall, vasker nøytralt med vann og tørker ved 90°C i vakuum.

Utbytte: 200 g gulaktige krystaller, smeltepunkt 218-220°C.

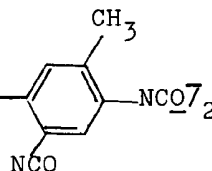
Analyse:

Beregnet: C 72,6% H 8,7% N 18,8%

Funnet : 73,0% 9,1% 18,7%

b)

Fremstilling av $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$



77,5 g av det ifølge punkt a) fremstilte tetramin fosgeneres etter den i eksempel 1 b) angitte metode i klorbenzen. Den etter utblåsning med nitrogen og klaring med aktivkull dannede oppløsning inndampes i vakuum ved 60°C. I residuet blir det tilbake 100 g av tetraisocyanat av ovennevnte konstitusjon i form av en mørkebrun olje.

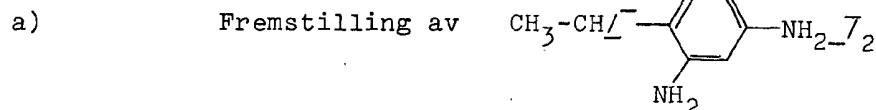
134698

Analyse:

Beregnet: C 65,8% H 4,5% N 13,9%

Funnet : 64,8% 4,8% 13,6%

Eksempel 3.



I en oppløsning av 100 g konsentrert svøvelsyre i 2 liter vann innfører man ved værelsestemperatur under omrøring 250 g toluylen-2,4-diamin. Til den dannede suspensjon drypper man ved 0-10°C 44 g acetaldehyd. Den dannede mørke, klare oppløsning omrøres i 1 time ved 20°C og innhelles deretter i 3 liter fortynnet ammoniakkoppløsning. De utfelte krystaller av tetraamin frasuges og tørkes i vakuum ved 80°C.

Utbytte: 175 g lysegule krystaller av smeltepunkt 174-175°C.

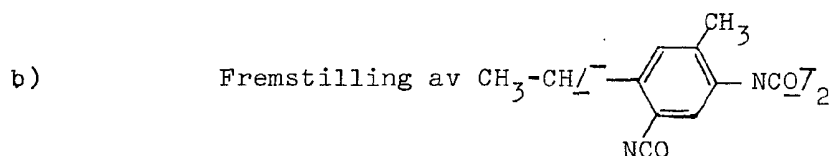
Analyse:

Beregnet: C 71,0% H 8,15% N 20,7%

Funnet : 70,2% 8,4% 20,4%

Molekylvekt (osmotisk i aceton); beregnet 270

funnet 280.



170 g av det ifølge punkt a) dannede tetraamin fosgeneres i 1,5 liter klorbenzen ifølge den i eksempel 1 b) omtalte metode og opparbeides. Som reaksjonsprodukt får man 159 g tetraaisocyanat av ovennevnte formel som lysebrune krystaller av smeltepunkt 96-98°C.

Analyse:

Beregnet: C 64,2% H 3,75% N 15,0% NCO 45,0%

Funnet : 62,9% 4,0% 14,7% 46,0%

Eksempel 4.

Et i det vesentlige lineært, hydroksylgruppeholdig polyuretan med en molekylvekt på ca. 100.000, som er blitt fremstilt av en med toluylendiisocyanat sammenknyttet hydroksylgruppeholdig polyester av adipinsyre og etylenglykol, ble oppløst i

134698

metyletylketon til en ca. 22%-ig oppløsning med en viskositet på 50 poise ved 20°C.

100 deler av denne polyuretan-oppløsning ble blandet med 10 deler av en 20%-ig oppløsning av 3,3'-dimetyl-trifenyl-metan-4,4',6,6'-tetraisocyanat i metylenklorid.

Under anvendelse av denne klebestoffblanding og et transparent naturgummi-gummisålemateriale (innhold av silikatfyllstoff ca. 27%. Shore-hårdhet A 70 ifølge DIN 53 505, tykkelse 4 mm) ble det ifølge DIN 53 274 fremstilt prøvelegemer. Før klebestoffets påføring ble gummi materialet grundig oppruet med slipepapir av korning 40. Klebestoff-påføringen foregikk to ganger på begge sider. Deretter ble klebesjiktene bestrålet i 4 minutter med 250 W infrarøddlamper i en avstand på 25 cm, deretter ble klebningen sammenlagt og presset i 5 minutter med 3,5 ato. Etter klebningen ble prøvelegemene først lagret i 9 dager ved 20°C. Den i skilleforsøk ved en spindelfremskyvningshastighet på 100 mm/minutt ifølge DIN 53 274 ved 20°C nødvendige skillelast utgjorde 4,9 kp/cm. Klebningen med den samme klebeoppløsning som istedenfor det nevnte tetraisocyanat i samme mengde inneholder tiofosforsyre-tris-(p-isocyanato-fenyl)-ester (i det følgende betegnet med "sammenligningspolyisocyanat A"), adskilte seg ved en last på 2,1 kg/cm, slike med tris-(p-isocyanatofenyl)-metan (i det følgende betegnet med "sammenligningstriisocyanat B") ved 3,0 kp/cm.

Ble likeledes 9 dager ved 20°C lagrede prøvelegemer underkastet et kort tidsstandsforsøk inntil 180 minutter ved 50°C, så motsto de en konstantvirkende skillelast på 0,5 kp/cm mer enn 180 minutter. Klebningen med sammenligningspolyisocyanat A skilte seg etter 45 minutter, slike med sammenligningspolyisocyanat B etter 72 minutter.

Eksempel 5.

Under anvendelse av den i eksempel 1 omtalte klebestoffblanding og et av oljedrøyet butadien-styren-gummi (oljeinnhold 37,5%) fremstilt gummisålemateriale (innhold av silikatfyllstoff ca. 25%, shore-hårdhet A 61) ble det på samme måte som omtalt i eksempel 1 fremstilt klebninger. Etter 9 dager krever de i skilleforsøk ved 20°C en skillelast på 2,8 kg/cm (med sammenligningspolyisocyanat A 0,8, med sammenligningsisocyanat B 3,0 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningene

en konstant skillelast på 0,5 kp/cm i 180 minutter. Klebninger med sammenligningspolyisocyanat A skilte seg etter 22 minutter, med sammenligningspolyisocyanat B likeledes etter 180 minutter.

Eksempel 6.

Under anvendelse av den i eksempel 1 omtalte klebestoffblanding og et av oljedrøyet butadien-styren-gummi (80 vekt-deler) og en høystyrenholdig harpiks (20 vektdeler) fremstilt gummimateriale (innhold av silikat-fyllstoff ca. 25%, shore-hårdhet A 77, tykkelse 4 mm) ble det som i eksempel 1 fremstilt klebninger. Etter 9 dager krevde de i skilleforsøk ved 20°C en skillelast på 6,4 kp/cm (med sammenligningspolyisocyanat A 4,0, med sammenligningspolyisocyanat B 6,1 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningen en skillelast på 1,5 kp/cm i 180 minutter (med sammenligningspolyisocyanat A utførte klebninger, skilte seg etter 34 minutter, slike med sammenligningspolyisocyanat B motsto 180 minutter).

Eksempel 7.

Under anvendelse av den i eksempel 1 omtalte klebestoffblanding ble tilsvarende eksempel 1 et handelsvanlig gummi-sålemateriale klebet, innhold av mineralske fyllstoffer ca. 25%, shore-hårdhet A 92, tykkelse 4 mm.

I skilleforsøk ved 20°C krevet disse klebninger en skillelast på 5,3 kp/cm (sammenligningspolyisocyanat A 2,5 kp/cm, sammenligningspolyisocyanat B 4,1 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningen en skillelast på 2,0 kp/cm i 180 minutter (klebningene med sammenligningspolyisocyanatene A og B likeledes 180 minutter).

Eksempel 8.

Under anvendelse av den i eksempel 1 omtalte klebestoffblanding ble det klebet et av en akrylnitril-butadien-gummi (akrylnitrilinnhold 33%, defo-hårdhet 700 ifølge DIN 53 514) fremstilt gummimateriale (innhold av silikatfyllstoff ca. 31%, shore-hårdhet A 85, tykkelse 4 mm). Etter 9 dager krevet de som i eksempel 1 fremstilte klebninger i skilleforsøk ved 20°C en skillelast på 7,2 kp/cm (sammenligningspolyisocyanat A 6,2, sammenligningspolyisocyanat B 7,1 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningene ved en skillelast på 2 kp/cm 180 minutter (klebningene med sammenligningspolyisocyanat A løsnet etter 11 minutter, med sammenligningspolyisocyanat B motsto i 180 minutter).

Eksempel 9.

Under anvendelse av den i eksempel 1 omtalte klebestoffblanding og et av polykloropren av midlere krystallisasjonstendens (defo-hårdhet ca. 300) fremstilt gummi-materiale (innhold av mineralsk fyllstoff ca. 38%) ble det ifølge eksempel 1 fremstilt klebninger.

Etter 9 dager krevde disse klebninger i skilleforsøk en skillelast på 8,9 kp/cm ved 20°C (sammenligningspolyisocyanat A 7,2 kp/cm, sammenligningspolyisocyanat B 6,4 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningene ved en skillelast på 2 kp/cm 180 minutter (klebningene med sammenligningspolyisocyanat A skilte seg etter 49 minutter, med sammenligningspolyisocyanat B etter 52 minutter).

Eksempel 10.

50 deler kloroprenkautsjuk av sterk krystallisasjonstendens med en Mooneyverdi på 84 ifølge DIN 53.523 og 50 deler kloroprenkautsjuk av midlere krystallisasjonstendens med en Mooneyverdi på 100 ble grundig mastisert på et med vann avkjølt valseverk. Under denne mastisering ble det hver gang innarbeidet 4 deler magnesiumoksyd og sinkoksyd. Den dannede valsefell ble oppløst i en blanding av etylacetat, bensin (kokeområde 65-96°C) og toluen i vektforhold 2:2:1 til en viskositet på 20 poise ved 20°C. Faststoffinnholdet i oppløsningen utgjorde ca. 23%

100 deler av denne oppløsning ble blandet med 10 deler av en 20%-ig oppløsning av 3,3'-dimetyl-trifenylmetan-4,4',6,6'-tetraisocyanat i metylenklorid.

Med dette klebestoff og det i eksempel 1 anvendte naturgummi-gummisålemateriale ble det ifølge eksempel 1 fremstilt klebninger.

Etter 9 dager krever disse klebninger i skilleforsøk ved 20°C en skillelast på 5,0 kp/cm (klebninger med sammenligningspolyisocyanat A 2,9 kp/cm med sammenligningspolyisocyanat B 3,1 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningene ved en skillelast på 0,25 kp/cm i 71 minutter (sammenligningspolyisocyanat A i 25 minutter, sammenligningspolyisocyanat B i 180 minutter).

Eksempel 11.

Under anvendelse av det i eksempel 7 omtalte klebestoff og det i eksempel 3 anvendte oljedrøyende gummisåle-materiale

inneholdende en mengde av høystyrenholdig harpiks ble det som omtalt i eksempel 1 fremstilt klebninger.

Etter 9 dager krevde disse klebninger i skilleforsøk 5,1 kp/cm ved 20°C (sammenligningspolyisocyanat A 5,0 kp/cm, sammenligningspolyisocyanat B 5,6 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningene en skillelast på 0,5 kp/cm i 180 minutter (klebninger med sammenligningspolyisocyanat A 12 minutter, med sammenligningspolyisocyanat B 39 minutter).

Eksempel 12.

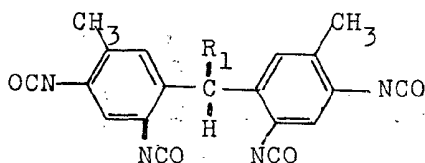
Under anvendelse av det i eksempel 7 omtalte klebestoff og det i eksempel 4 anvendte handelsyanlige gummimateriale ble det ifølge eksempel 1 fremstilt klebninger.

Etter 9 dager krevde disse klebninger i skilleforsøk ved 20°C en skillelast på 7,8 kp/cm (sammenligningspolyisocyanat A 6,9 kp/cm, sammenligningspolyisocyanat B 8,2 kp/cm).

I korte tidsstandsforsøk ved 50°C motsto klebningene en skillelast på 1,0 kp/cm i 180 minutter (klebninger med sammenligningspolyisocyanat A 15 minutter, med sammenligningspolyisocyanat B 45 minutter).

P a t e n t k r a v :

1. Tetraisocyanat til anvendelse i klebemidler på basis av natur- eller syntesegummi, k a r a k t e r i s e r t v e d at det har den generelle formel



hvor R_1 betyr en alkylrest med 1-3 karbonatomer eller en fenylrest.

2. Tetraisocyanat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er 3,3'-dimetyltrifenylmetan-4,4',6,6'-tetraisocyanat.