

19



Octrooiraad
Nederland

11 Publikatienummer: **9200906**

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: **9200906**

51 Int.Cl.⁵:
C07D 251/34, C08G 18/79

22 Indieningsdatum: **22.05.92**

43 Ter inzage gelegd:
16.12.93 I.E. 93/24

71 Aanvrager(s):
DSM N.V. te Heerlen

72 Uitvinder(s):
**Yvonne Helene Frentzen te Venlo.
Jan Agnes Jozef Hendrix te Born.
Jiri Eric Kresta te Warren, Michigan,
Ver. St. v. Am.
Youlu Duan te Detroit, Michigan, Ver. St. v. Am.**

74 Gemachtigde:
**Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen**

54 **Werkwijze voor de bereiding van een isocyanuraatgroepen bevattend polyisocyanaat**

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een isocyanuraatgroepen bevattende polyisocyanaat door trimerisatie van 1,4-tetramethyleen-diisocyanaat (TMDI) en onder toepassing van een trimerisatiekatalysator en het zuiveren van het gewenste trimeer, met het kenmerk, dat de trimerisatie wordt uitgevoerd bij een temperatuur lager dan 90°C waarbij de zuivering geschiedt door extractie met een apolair oplosmiddel met een kookpunt lager dan 180°C en afdampen van het oplosmiddel onder verlaagde druk, bij een temperatuur lager dan 90°C.

NL A 9200906

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruck van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN ISOCYANURAAAT-
GROEPEN BEVATTEND POLYISOCYANAAT

De uitvinding betreft een werkwijze voor de bereiding van een isocyanuraatgroepen bevattend
5 polyisocyanaat door trimerisatie van 1,4-tetramethyleen-
diisocyanaat (TMDI) onder toepassing van een trimerisatie-
katalysator en het zuiveren van het gewenste trimeer.

Een dergelijke werkwijze is beschreven in EP-A-273836. In EP-A-273836 wordt beschreven dat trimeren
10 van diisocyanaten gezuiverd kunnen worden door het
behandelen van een reactiemengsel met superkritisch
kooldioxide. Voor een dusdanige zuiveringsstap is echter
relatief dure apparatuur benodigd gezien de gewenste hoge
drukken. Anderzijds blijken gangbare technieken om trimeren
15 te zuiveren, namelijk door afdampen van het monomeer onder
verlaagde druk, voor TMDI niet geschikt.

Doel van de uitvinding is een werkwijze te verschaffen waarbij in een goede opbrengst het gewenste
trimeer wordt verkregen, en waarbij met een eenvoudige
20 zuiveringsstap het gewenste trimeer in zuivere vorm kan
worden verkregen.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de trimerisatie wordt uitgevoerd bij een temperatuur
lager dan 90°C waarbij de zuivering geschiedt door extractie
25 met een apolair oplosmiddel met een kookpunt lager dan 180°C
en afdampen van het oplosmiddel onder verlaagde druk, bij
een temperatuur lager dan 90°C.

Uit EP-A-105242 is het bekend om aan een mengsel van trimeer en een kleine hoeveelheid monomeer, verkregen na
30 partieel afdampen van het monomeer, een apolair oplosmiddel
toe te voegen in hoeveelheden tussen 2 en 30 gew.% t.o.v.
het trimeer. Hierna wordt dan het oplosmiddel met een deel
van het resterende monomeer afgedampt. Het betreft hier dus

9200906

geen extractie en er worden slechts relatief kleine hoeveelheden apolair oplosmiddel toegepast.

5 De trimerisatie kan uitgevoerd worden in een oplosmiddel. Als oplosmiddel zijn alkylesters met 3-8 koolstofatomen zeer geschikt zoals bijvoorbeeld ethylacetaat, methylacetaat, t-butylacetaat, n-butylacetaat, methylversataat, methylproprionaat en methylbutyraat. Het
10 heeft echter de voorkeur om geen oplosmiddel toe te passen.

De hoeveelheid monomeer TMDI is indien een oplosmiddel wordt toegepast in de regel 10-200 gew.% ten opzichte van het oplosmiddel, bij voorkeur 50-150 gew.%.

De trimerisatiereactie wordt uitgevoerd bij een
15 temperatuur lager dan 90°C. Bij een hogere temperatuur blijkt polymeervorming op te treden. Bij voorkeur wordt de reactietemperatuur tussen 50-75°C gekozen.

Als katalysator wordt in de regel een voor de trimerisatie relatief actieve katalysator gekozen. Zeer
20 geschikt zijn: quaternair ammoniumzout in ethyleenglycol (Dabco TMR^R, van Air Products), een tertiair amineglycol mengsel (Dabco 798^R, van Air Products), 1,3,5-tris-(dimethylaminopropyl)hexahydrotriazine (Polycat 41^R, van Air Products) een dimethylformamide bevattend amide mengsel met
25 glycol (Curithane 51^R, van Air Products) of een amine in glycol (Curithane 52^R, van Air Products).

De verdunde katalysator wordt bij voorkeur gedurende de reactie in kleine porties toegevoegd. De totale hoeveelheid katalysator kan eenvoudig bepaald worden door de
30 vakman en ligt in de regel tussen 3 en 0,01 g per kg TMDI, bij voorkeur tussen 1 en 0,01 g. De katalysator kan in 2-5 keer worden toegevoegd, en wordt bij voorkeur in 3 à 4 keer toegevoegd.

De trimerisatiereactie wordt in de regel gestopt na
35 50 à 90% conversie. Een hogere conversie levert oligo- en polymere reactieproducten, en lagere conversie is economisch minder aantrekkelijk. Bij voorkeur wordt de reactie gestopt na 60 à 80% conversie.

De reactie wordt gestopt door toevoegen van een

9200906

voor het katsysteem geschikte inhibitor, in de regel een organisch of anorganisch zuur, zoals bijvoorbeeld
5 monochloorazijnzuur, paratolueensulfonzuur of fosforzuur.

Na inhibitie wordt het trimeer gezuiverd van met name het monomeer door herhaalde extractie met een apolair oplosmiddel. Het apolair oplosmiddel heeft een kookpunt lager dan 180°C. Bij voorkeur heeft het oplosmiddel een
10 kookpunt tussen 50 en 140°C, meer in het bijzonder tussen 50 en 110°C. Alifatische koolwaterstoffen met 5-8 koolstofatomen zijn zeer geschikt zoals bijvoorbeeld pentaan, cyclopentaan, n-hexaan, cyclohexaan, chloroform, trichloorethaan, 2-methylpentaan, 2-methylhexaan, n-heptaan,
15 n-oktaan en 2-ethylhexaan. Ook aromatische koolwaterstoffen met 6-8 koolstofatomen zoals bijvoorbeeld benzeen, toluen of xyleen en ethers met 4-8 koolstofatomen zijn zeer geschikt, zoals bijvoorbeeld diethylether, dipropylether en ethyl-t-butylether. Bij voorkeur wordt een alifatische
20 koolwaterstof gekozen voor de extractie, omdat het trimeer daar vrijwel niet in oplost.

In het extractie middel blijkt het monomeer op te lossen terwijl het trimeer als separate fase achterblijft. Door herhaalde extractie is het eenvoudig mogelijk een
25 produkt te verschaffen waarbij de concentratie monomeer kleiner is dan 3 gew.% of kleiner dan 1 gew.% ten opzichte van het trimeer. Het restant oplosmiddel wordt daarna uit het trimeer verwijderd door afdampen bij een temperatuur lager dan 90°C. Het afdampen geschied bij voorkeur bij een
30 temperatuur tussen 20 en 75°C, en bij verlaagde druk.

Een dergelijk zuiver produkt is nieuw. In de stand van de techniek wordt TMDI weliswaar regelmatig genoemd als te trimiseren monomeer, echter met de daar beschreven zuiveringstechnieken is het onmogelijk het trimeer in
35 zuivere vorm (met minder dan 3%, bij voorkeur minder dan 1% monomeer) te verkrijgen. Het trimeer blijkt tevens verrassend goede eigenschappen te hebben indien toegepast als kruisvernetter in verf- of lakhars. Het blijkt dat met name de hardheid van de verf of lak toeneemt.

9200906

Een dergelijk produkt is zeer geschikt als kruisvernettende component in polyurethaan verven. Hiertoe kan het tevens gewenst zijn de in het trimeer aanwezige isocyanaatgroepen te blokkeren met bijvoorbeeld alcoholen als t-butanol, secundaire amines als N-methylaniline, lactam zoals bijvoorbeeld ϵ -caprolactam. Tevens zijn fenol of methyl-ethylketoxim zeer geschikt.

De werkwijze wordt toegelicht aan de hand van de volgende niet beperkende voorbeelden.

Voorbeeld I

10 g 1,4-butaandiisocyanaat (tetramethyleen-diisocyanaat, TMDI) in een 100 ml driehalskolf werd tot 60°C onder een stikstofatmosfeer verwarmd. Na een half uur werd 1 mg Polycat 41^R (1% in n-hexaan) aan het TMDI toegevoegd. Na een half uur en 6½ uur werd nogmaals eenzelfde hoeveelheid Polycat^R toegevoegd. De reactie werd gestopt toen de NCO-waarde 39,2% was (bepaald via di-n-butylamine terugtitratie). Aangezien het monomeer een NCO-waarde 60 heeft (60 gew.% van de zuivere verbinding bestaat uit NCO), en het trimeer een NCO-waarde van 30, duidt de waarde van 39,2% of 69% conversie. De reactie werd gestopt door toevoegen van 3 mg monochloorazijnzuur, waarna het mengsel nog een half uur bij 60°C geroerd werd. Hierna werd het mengsel afgekoeld tot kamertemperatuur en werd het mengsel drie keer geëxtraheerd met n-hexaan (volumeverhouding reactiemengsel : hexaan was 1 : 4). Het vloeibare trimeer werd afgescheiden en bij 40°C onder verlaagde druk werd een kleine hoeveelheid nog aanwezig oplosmiddel afgedampt. De opbrengst aan trimeer was 60%, de isocyanaat waarde 28,7%. De IR piekverhouding 1690 cm⁻¹/2270 cm⁻¹ was 0,51. Het monomeergehalte was lager dan 1%.

35

Voorbeeld II

Analoog aan voorbeeld I werd TMDI getrimeriseerd, waarbij echter werd uitgegaan van 1 g TMDI en 5 g butylacetaat. Als katalysator werd Dabco TMR^R toegepast. Het

9200906

gewenste trimeer had na extractie met n-hexaan en verdampen
van de rest n-hexaan en NCO-waarde van 29,5%. Het
5 monomeergehalte was lager dan 1%.

Voorbeeld III

Analoog aan voorbeeld II werd uitgaande van 5 g
TMDI in 5 g butylacetaat het trimeer verkregen met Curithane
10 51^R als katalysator.

9200906

C O N C L U S I E S

- 5 1. Werkwijze voor de bereiding van een isocyanuraatgroepen
bevattende polyisocyanaat door trimerisatie van
1,4-tetramethyleendiisocyanaat (TMDI) en onder
toepassing van een trimerisatiekatalysator en het
zuiveren van het gewenste trimeer, met het kenmerk, dat
10 de trimerisatie wordt uitgevoerd bij een temperatuur
lager dan 90°C waarbij de zuivering geschiedt door
extractie met een apolair oplosmiddel met een kookpunt
lager dan 180°C en afdampen van het oplosmiddel onder
verlaagde druk, bij een temperatuur lager dan 90°C.
- 15 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de
trimerisatie wordt uitgevoerd bij een temperatuur tussen
50 en 75°C.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het
kenmerk, dat de extractie geschiedt met alifatische
20 koolwaterstoffen met 5-8 koolstofatomen, aromatische
koolwaterstoffen met 6-8 koolstofatomen of ethers met
4-8 koolstofatomen.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het
kenmerk, dat het oplosmiddel voor de extractie een
25 kookpunt heeft tussen 50 en 140°C.
5. Trimeer van TMDI verkrijgbaar met een werkwijze volgens
een der conclusies 1-4, met een hoeveelheid monomeer
TMDI die kleiner is dan 3 gew.% ten opzichte van het
trimeer.
- 30 6. Toepassing van trimeer-TMDI volgens conclusie 4,
desgewenst met geblokkeerde isocyanuraatgroepen, als
isocyanuraatcomponent in polyurethaanverf.

9200906