



УКРАЇНА

(19) UA (11) 12823 (13) C1

(51) C 07 C 265/12; C 08 G 18/02, 18/76

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

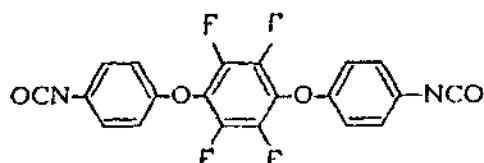
(54) 1,4-БИС(4-ІЗОЦІАНАТОФЕНОКСИ)ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛ ЯК МОНОМЕР ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПОЛІУРЕТАНІВ, ЩО МАЮТЬ ПІДВИЩЕНУ ГІДРОЛІТИЧНУ ТА ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ

1

(21) 93010009
 (22) 17.12.92
 (24) 28.02.97
 (46) 28.02.97. Бюл. № 1
 (56) Патент ФРГ № 3615723, кл. C 07 C 119/048, опубл. 1986.
 (72) Шекера Олег Васильович, Язловицький Анатолій Васильович, Пархоменко Петро Іларіонович, Луговська Галина Геннадіївна, Бородин Анатолій Єгорович, Пхакадзе Георгій Олександрович
 (73) Інститут хімії високомолекулярних сполук АН України (UA)

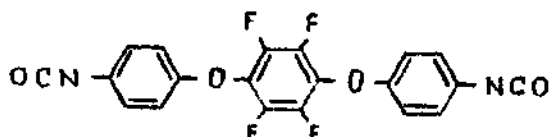
2

(57) 1,4-Бис(4-изоцианатофенокси)тетрафторбензол формулы



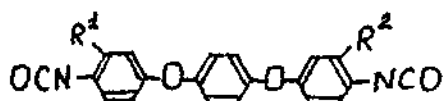
в качестве мономера для получения полиуретанов, обладающих повышенной гидролитической и термической устойчивостью.

Предлагаемое изобретение относится к новому химическому соединению, а именно, к 1,4-бис(4-изоцианатофенокси)тетрафторбензолу общей формулы



который может быть использован в качестве мономера для получения гетероцепных полимеров, например, полиуретанов, обладающих повышенной гидролитической и термической устойчивостью.

Наиболее близким по строению к предлагаемому соединению является 1,4-бис(4-изоцианатофенокси)бензол формулы



где R^1 и R^2 – одинаковые или разные, принимают значение водорода или метильной группы.

Этот диизоцианат получают фосгенированием 1,4-бис(4-аминофенокси)бензола в хлорбензоле в течение 4 ч. Выход целевого продукта 94,8%.

Однако, указанные выше диизоцианаты не обеспечивают получение полиуретанов с повышенной гидролитической и термической устойчивостью.

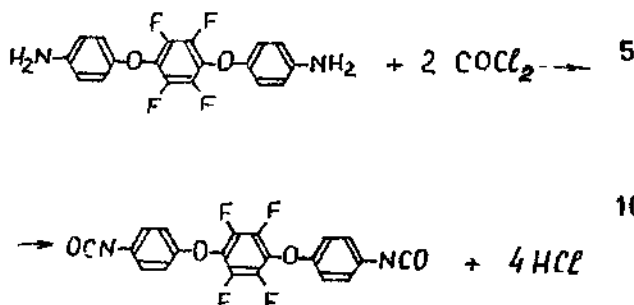
Задачей предлагаемого изобретения является синтез мономеров, обеспечивающих получение полиуретанов с повышенной гидролитической и термической устойчивостью.

Поставленная задача достигается синтезом 1,4-бис(4-изоцианатофенокси)тетрафторбензола в качестве мономера для получения полиуретанов, обладающих повышенной гидролитической и термической устойчивостью.

Указанное соединение получают фосгенированием соответствующего диамина в

(19) UA (11) 12823 (13) C1

нитробензоле при температуре 125-130°C в течение 20 ч.



Выход целевого продукта составляет 70%. Указанный диизоцианат, его свойства и способ получения в литературе не описаны. Сущность предлагаемого изобретения поясняется примером.

Пример 1. 1,4-Бис(4-изоцианатофенокси)тетрафторбензол.

В трехгорлый реактор емкостью 500 мл, снабженный мешалкой, термометром и системой для подачи фосгена, загружают 0,7 л нитробензола и 100 г (0,274 моля) 4,4-бис(п-аминофенилового)эфира тетрафторгидрохинона. Включают обогрев и подачу фосгена. Реакционную массу перемешивают со скоростью 200 об/с в течение 20 часов при температуре 125-130°C. После окончания реакции отдувают фосген азотом, отгоняют нитробензол, а полученный продукт кристаллизуют из гексана.

1,4-Бис(4-изоцианатофенокси)тетрафторбензол представляет собой белые игольчатые кристаллы с температурой плавления 107-109°C, растворимые в диметилформамиде, диметилацетамиде, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде.

Строение синтезированного диизоцианата подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Найдено, %: С 57,42; F 18,35; Н 1,93; N 6,70

Вычислено, %: С 57,70; F 18,26; Н 1,94; N 6,73

ИК-спектр, см⁻¹: 2290 (-NCO), 1200 (C-F)

Брутто-формула. C₂₀H₈F₄N₂O₄

Из полученного диизоцианата и полиокситетраметилэтиленгликоля синтезирован фторсодержащий полиуретан, который не теряет веса при кипячении в течение 6 ч с 10%-ным водным раствором едкого натра и 47%-ным водным раствором серной кислоты. Потеря веса при нагревании навески полимера со скоростью 10°/мин составляет 1% при 296°C.

Синтез полученного фторированного полиуретана поясняется примером.

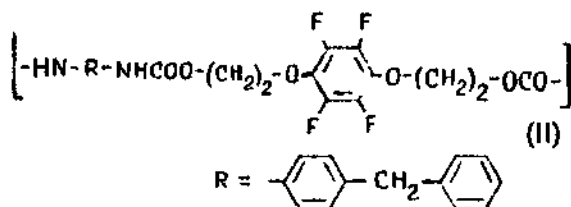
Пример 2. Получение фторсодержащего полиуретана, обладающего повышенной гидролитической и термической устойчивостью.

В реактор, снабженный мешалкой и термометром, помещают 4 г (0,004 моля) полиокситетраметилэтиленгликоля и 3,33 г (0,008 моля) 1,4-бис(4-изоцианатофенокси)тетрафторбензола и перемешивают 2,5 ч со скоростью 200 об/с при температуре 20 ± 2°C. Затем реакционную массу наносят на тефлоновую подложку и отверждают в течение суток влажной воздухом.

Выход полимера количественный.

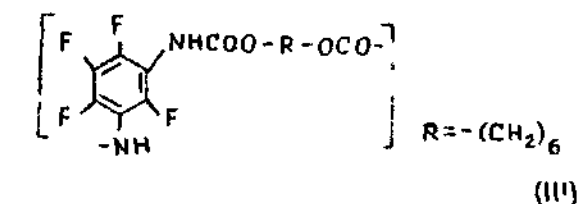
Свойства фторсодержащего полимера, полученного на основе предлагаемого мономера, сравнивали с прототипами.

Пример 3. Известны ароматические фторсодержащие полиуретаны общей формулы



которые содержат тетрафторфениленовые кольца в диольной составляющей. Эти полимеры получают прибавлением к расплаву диола эквимолярного количества диизоцианата с повышением температуры реакционной массы до 180-220°C. Полученные полиуретаны обладают довольно высокой гидролитической устойчивостью. При кипячении навески полимера с 10-кратным избытком 10%-ной серной кислоты и 10%-ного едкого натра в течение 6 часов они теряют 1-11% веса.

Наиболее близким по строению к полученному полиуретану является полиуретан общей формулы



содержащий тетрафторфениленовые кольца в диизоцианатной составляющей. Эти полимеры получают методом сополимеризации, прибавляя к раствору тетрафтор-м-фенилендиизоцианата в тетраметилсульфоне, 1,6-гександиола. Реакцию проводят в течение 3 ч при температуре 140°C. В отличие от поли-

уретанов, содержащих фторированные кольца в диольной составляющей, эти полимеры полностью разрушаются при действии 10%-ного водного раствора едкого натра и относительно устойчивы к действию 10%-ного водного раствора серной кисло-

ты. После кипячения навески полимера в течение 6 ч потеря веса составляет 4,5-5,5%.

Сравнительные свойства полимера, полученного на основе 1,4-бис(4-изоцианатофенокси)тетрафторбензола и указанных полимеров, приведены в таблице.

Гидролитическая устойчивость полиуретанов на основе предлагаемого мономера и его аналогов

Исследуемый полиуретан	Потеря веса после кипячения, (%), (6 часов)		
	10%-ный раствор NaOH	10%-ный раствор H ₂ SO ₄	47%-ный раствор H ₂ SO ₄
Фторсодержащий полиуретан, полученный на основе предлагаемого мономера	Вес не изменился	Вес не изменился	Вес не изменился
II	18,0	3,0	
III	Полностью разрушен	4,5-5,5	

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М. Самборська

Замовлення 4085

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

