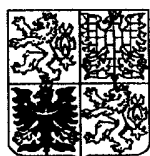


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 849

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997 - 442**
(22) Přihlášeno: **16.08.1995**
(30) Právo přednosti:
17.08.1994 CH 1994/2535
(40) Zveřejněno: **11.06.1997**
(Věstník č. 6/1997)
(47) Uděleno: **18.07.2001**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **12.09.2001**
(Věstník č. 9/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/EP95/03260**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/05171**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
C 07 C 265/14
C 08 G 18/77
C 08 G 18/10

(73) Majitel patentu:
LONZA AG, Gampel/Wallis (Dir.:Basel), CH;

(72) Původce vynálezu:
Daum Ulrich, Hofstetten, CH;
Hardt Peter, Visp, CH;

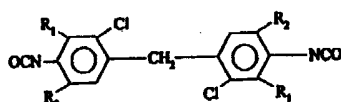
(74) Zástupce:
Nowaková Naděžda RNDr. CSc., Neustupného
1832/22, Praha 54, 15004;

(54) Název vynálezu:

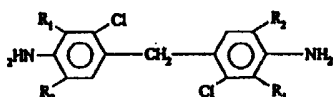
**4,4'-Methylen-bis-fenyloizokyanáty, způsob
jejich výroby, polyurethanový systém**

(57) Anotace:

4,4'-Methylen-bis-fenyloizokyanáty obecného vzorce I, kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R_2 znamená chlór nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, jsou nové polyizokyanáty pro výrobu polyurethanů s vysokou chemickou stálostí a dobrou termickou stabilitou. Výroba 4,4'-methylen-bis-fenyloizokyanátů obecného vzorce I spočívá v tom, že se nechá reagovat 4,4'-methylen-bis-anilin obecného vzorce II s fosgenem nebo se sloučeninou uvolňující fosgen. Polyurethany jsou vyrobitelné reakcí 4,4'-methylen-bis-fenyloizokyanátů se sloučeninami alespoň se dvěma atomy vodíku, aktivními vůči izokyanátům.



I



II

4,4'-Methylen-bis-fenylizokyanáty, způsob jejich výroby, polyurethanový systém

Oblast techniky

5

Vynález se týká 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátů, způsobu výroby jmenovaných polyizokyanátů, jakož i použití jmenovaných polyizokyanátů v polyurethanových (PU)-systémech.

10

Pod pojmem PU-systémy se v následujícím rozumějí polyurethanové systémy obsahující urethanové a/nebo močovinné skupiny.

Dosavadní stav techniky

15

Rozhodující význam jako polyizokyanátové složky při výrobě PU-systému mají stále ještě toluen-2,4-diizokyanát a/nebo toluen-2,6-diizokyanát, krátce označované jako TDI nebo difenylmethan-4,4'-diizokyanát, krátce označovaný jako MDI.

20

Velkým nedostatkem TDI je jeho velká toxicita. Přestože se se sloučeninou zachází v průmyslovém měřítku při nejvyšších bezpečnostních opatřeních, představuje značné riziko.

25

Úplné odbočení na méně toxický MDI je také jen podmíněčně možné, neboť na základě své vysoké reaktivity je MDI zpracovatelné s polyoly, ne však s aromatickými polyaminy. PU-systémy na bázi TDI a MDI jsou navíc omezeny teplotou jejich použití při maximální teplotě 100 °C.

30

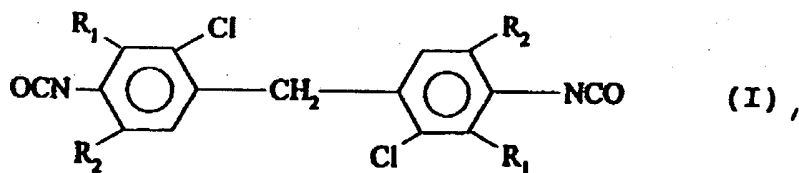
Úkolem předloženého vynálezu bylo vyvinout polyizokyanáty, které nejsou příliš toxické, jsou méně reaktivní než MDI a jsou zpracovatelné klasickým a zavedením postupem zpracování PU. Se zadáním úkolu byl spojen také cíl vyvinout chemicky stálé PU-systémy, které lze použít při teplotách nad 100 °C.

Úkol se podařilo vyřešit pomocí polyizokyanátů podle vynálezu obecného vzorce I.

35

Podstata vynálezu

Vynález se týká 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátů obecného vzorce I



40

kde R_1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R_2 znamená chlor nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

45

R_1 a R_2 ve významu C_1 - C_6 -alkylové skupiny mohou mít stejný význam nebo mohou být rozdílné a účelně znamenají methyl, ethyl, n- nebo i-propyl, n-, i- nebo t-butyl, pentyl a jeho izomery a hexyl a jeho izomery. Výhodně mají R_1 a R_2 stejný význam a znamenají jednu ze jmenovaných C_1 - C_4 -alkylových skupin.

Výhodným polyizokyanátem je 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenylizokyanát) s významem R_1 a R_2 =ethyl.

- 5 Výroba polyizokyanátů podle vynálezu se uskuteční známým způsobem přeměnou odpovídajícího polyaminu s fosgenem nebo se sloučeninou uvolňující fosgen, jako např. di- nebo trifosgenem (srovnej např. Ullmanovu „Encykl.d.techn.Chemie“, 4. vydání, svazek 13, str. 351 a další).

- 10 Odpovídající polyaminy jsou popsány v evropské přihlášce EP-A 0 220 641. Výhodným polyaminem je 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin) (M-CDEA).

- Fosgenování se účelně provádí v přítomnosti inertního rozpouštědla jako je například toluen nebo chlorbenzen při zvýšené teplotě. Reakce probíhá zpravidla prakticky kvantitativně. Výsledné polyizokyanáty se vyznačují vysokou čistotou.

Podobně lze také vyrobit 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanáty obecného vzorce I, kde R_2 znamená chlor, přičemž se vychází z odpovídajících známých sloučenin.

- 20 Zpracování polyizokyanátů podle vynálezu na PU-systémy se v podstatě uskutečňuje známým způsobem přeměnou se sloučeninami alespoň se dvěma atomy vodíku aktivními vůči polyizokyanátům a popřípadě s prostředky prodlužujícími řetězec a popřípadě v přítomnosti obvyklých katalyzátorů a popřípadě dalších přísad (srovnej Saechtling, „Kunststoff Taschenbuch“, 24. vydání, v nakladatelství Carl Hauser, München 1989, str. 429 a další).

- 25 Je rovněž možné použít směsi polyizokyanátu podle vynálezu s jinými alifatickými nebo aromatickými polyizokyanáty nebo prepolymeru polyizokyanátů, popřípadě prepolymeru na základě směsí polyizokyanátů s alifatickými nebo aromatickými polyizokyanáty.

- 30 Vhodnými zástupci sloučenin alespoň se dvěma atomy vodíku aktivními vůči polyizokyanátům jsou zejména polyoly, jako například polyetherpolyoly, polyesterpolyoly nebo jiné polyoly (např. polykaprolaktony). Vhodnými představiteli prostředků prodlužujících řetězec jsou polyaminy, jako např. aromatické diaminy MOCA, M-CDEA, směsi M-CDEA s aromatickými nebo alifatickými diaminy nebo polyoly, nebo izomerní směsi diaminodimethylthiotoluenu (tamtéž str. 35 430 nebo EP-A 220 641).

- Nadto jsou použitelné všechny obvyklé katalysátory, jako tetramethylbutandiamin (TMBDA), diazabicyklooktan (DABCO), dibutylidilaurát cínu (DBTC) nebo organické sloučeniny těžkých kovů jednotlivě nebo v kombinaci s přísadami, jako např. změkčovadla, stabilizátory, ohnivzdorné prostředky, zpěňovací prostředky nebo plniva (tamtéž str. 40 430).

- Velká přednost polyizokyanátů podle vynálezu spočívá v jejich zpracovatelnosti ve schůdných postupech zpracování PU jako např. one-shot RIM-postup, two-shot prepolymerový postup nebo two-shot přímý postup.

- 45 V souladu s výhodným použitím polyizokyanátů v PU-elastomerní sektoru nebo zejména v PU-lícím elastomerním sektoru se dává přednost prepolymernímu postupu.

- Polyizokyanáty podle vynálezu se účelně používají v polyurethanovém systému, který je 50 připravitelný reakcí

- a) 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátu obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam, se
55 b) sloučeninami s alespoň dvěma atomy vodíku aktivními vůči izokyanátům a popřípadě s

- c) prostředky prodlužujícími řetězec, popřípadě v přítomnosti obvyklých katalyzátorů a popřípadě dalších přísad.
- 5 Výhodný je polyurethanový systém, který je připravitelný reakcí
- a) 4,4'-methylen-bis-fenyloizokyanátu obecného vzorce I se
- b) sloučeninami s alespoň dvěma atomy vodíku aktivními vůči izokyanátům, výhodně s dříve
10 popsanými a s
- c) aromatickým diaminem jako prodlužovačem řetězce v přítomnosti jmenovaných obvyklých přísad.
- 15 Obzvláště výhodně se používá jako aromatický diamin 4,4'-methylen-bis-anilin, zvláště 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin), buď jednotlivě, nebo jako součást směsi s dalšími aromatickými nebo alifatickými diaminy nebo s polyoly a jako složka a) 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenyloizokyanát).
- 20 PU-systémy připravené na bázi nových polyizokyanátů podle vynálezu se vyznačují neočekávanou chemickou stálostí ve srovnání se známými PU-systémy a teplotou použití do 180 °C.
- 25 Tyto PU-systémy podle vynálezu se proto především používají v PU-elastomerním sektoru, zejména v sektoru licích elastomerů pro výrobu např. válců, kol, povlaků při válcování, izolátorů, těsnění nebo povlaků. Je však úplně možné použít PU-systémy při povlakování sprayem nebo pro PU-pěny.

30 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1a

35 Výroba 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenyloizokyanátu)

100 g (0,26 mol) 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilinu) se při pokojové teplotě dá do
1000 g dichlorbenzenu v autoklávu. Do tohoto roztoku se zavede 57 g (0,58 mol) fosgenu během
30 min. Reakční směs se pak míchá v uzavřeném autoklávu při 80 °C po dobu 1 hodiny. Pak se
40 uvolní a vzniklý chlorovodík, přebytečný fosgen a rozpouštědlo se odstraní. Přitom vznikne
produkt uvedený v záhlaví ve výtěžku 110 g (98 % teorie).

IR (KBr): 2288.1 cm⁻¹

45 ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) v ppm:

6,69 s, 2H;
4,12 s, 2H;
2,91 q, 4H, J=7,5 Hz;
2,59 q, 4H, J=7,6 Hz;
1,20 t, 6H, J=7,6 Hz;
50 1,15 t, 6H, J=7,5 Hz.

Příklad 1b

5 Analogicky jako v příkladě 1a, avšak s rozpouštědlem toluenem, se získal titulní produkt ve výtěžku 109 g.

Test 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenylizokyanátu) ve srovnání s izokyanáty známými ze stavu techniky v PU-systémech

10 1. Použité izokyanáty

MCDE-I 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenylizokyanát) = sloučenina podle Vynálezu

15 MDE-I 4,4'-methylen-bis-(2,6-diethylfenylizokyanát) = srovnávací látka

MDI 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanát = srovnávací látka

2. Výroba prepolymerů (složka A)

20 Prepolymer 1 (vynález)

Prepolymer na základě polytetramethylenetherglykol (PTMG; Tetrathane 650, Du Pont) o mol. hmotnosti 650 a MCDE-I.

25 1850 g=4 mol 94% MCDE-I se roztavilo pod dusíkem (N_2) při 80 °C, dalo do reakční baňky a za míchání se smíchalo s 1300 g PTMG=2 mol do 30 minut. PTMG je lineární a před přidáním k izokyanátu se odvodňoval 1 hodinu při 100 °C a vakuu 2500 Pa. Po úplném přidání PTMG se pak ještě 2 hodiny míchalo při 90 °C pod N_2 .

30 Získal se tak prepolymer s obsahem 5,2 % volných NCO-skupin. Označujeme tento prepolymer jako „PTMG 650-MCDE-I“.

Prepolymer 2 (vynález)

35 Prepolymer na základě polytetramethylenetherglykol (PTMG; Terathane 2000, Du Pont) o mol. hmotnosti 2000 a MCDE-I.

40 1234g=2,67 mol 95% MCDE-I se roztavilo pod N_2 při 80 °C, dalo do reakční baňky a za míchání se smíchalo s 2133 g=1,066 mol PTGM do 30 minut. PTMG je lineární a před přidáním k izokyanátu se odvodňoval 1 hodinu při 100 °C a vakuu 2500 Pa. Po úplném přidání PTMG se pak ještě 2 hodiny míchalo při 90 °C pod N_2 .

45 Získal se tak prepolymer s obsahem 3,96 % volných NCO-skupin. Označujeme tento prepolymer jako „PTMG 2000-MCDE-I“.

Prepolymer 3 (vynález)

50 Prepolymer na bázi polykaprolaktonglykol (PCL; CAPA 220, Interrox) a mol. hmotnosti 2000 a MCDE-I.

55 1245 g=2,7 mol 94% MCDE-I se roztavilo pod N_2 při 80 °C, dalo do reakční baňky a za míchání se smíchalo s 2133 g=1,066 mol PCL do 30 minut. PCL je lineární a před přidáním k izokyanátu se odvodňoval 1 hodinu při 100 °C a vakuu 2500 Pa. Po úplném přidání PCL se pak ještě 2 hodiny míchalo při 90 °C pod N_2 .

Získal se tak prepolymer s obsahem 3,92 % volných NCO-skupin. Označujeme takový prepolymer jako „PCL 2000-MCDE-I“.

5 Prepolymer 4 (srovnání)

Prepolymer na bázi PTMG (Terathane 2000, Du Pont) o mol. hmotnosti 2000 a MDE-I.

1158 g=3 mol 94% MDE-I se roztavilo pod N₂ při 80 °C, dalo se do reakční baňky a za míchání se smíchalo s 2400 g=1,2 mol PTMG do 30 minut. PTMG je lineární a před přidáním k izokyanátu se odvodňoval 1 hodinu při 100 °C a vakuu 2500 Pa. Po úplném přidání PTMG se pak ještě 2 hodiny míchalo při 90 °C pod N₂.

Získal se tak prepolymer s obsahem 4,32 % volných NCO-skupin. Označujeme tento prepolymer jako „PTMG 2000-MDE-I“.

Prepolymer 5 (srovnání)

Prepolymer na bázi PCL (CAPA 220, Interox) o mol. hmotnosti 2000 a MDE-I.

Zamění-li se v prepolymeru 4 PTMG stejným množstvím PCL, získá se tak při jinak shodných podmínkách prepolymer s obsahem 4,23 % volných NCO-skupin. Označujeme tento prepolymer jako „PCL 2000-MDE-I“.

25 Prepolymer 6

Prepolymer na bázi PCL (CAPA 220, Interox) o mol. hmotnosti 2000 a MDI.

400 g=1,6 mol MDI se roztavilo pod N₂ při 60 °C, dalo do reakční baňky, zahřálo na 80 °C a za míchání se smíchalo s 1000 g=0,5 mol PCL do 10 minut. PCL je lineární a před přidáním k izokyanátu se odvodňoval 1 hodinu při 100 °C a vakuu 2500 Pa. Po úplném přidání PCL se pak ještě 2 hodiny míchalo při 80 °C pod N₂.

Získal se prepolymer s obsahem 6,6 % volných NCO-skupin. Označujeme tento prepolymer jako „PCL 2000-MDI“.

3. Složka B

Složka B je buď roztavený diamin* nebo čirý roztok zbavený plynu, ochlazený na teplotu zpracování (80 °C) patřičného diaminu, popř. diaminové směsi v odpovídajícím polyolu. Roztoky v polyolu obsahují k tomu vztaženo na celkový systém (složka A+B) 0,3 % organické sloučeniny vismutu (Coscat[®] 83 Catalyst der CasChem. Inc., New Jersey).

- * I 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin)M-CDEA
- II směs diaminů, Luvocure MUT-HT, Lehman & Voss
- III směs 2,4 a 2,6 izomerů dimethylthiotoluendiaminu, Ethacure 300, Albemarle Inc.

50 4. Příprava zkušebních jader

Prepolymer (složka A) a diaminy (prodlužovač řetězce; složka B) se těsně smíchají v molárním poměru 1:0,95, tzn. NCO-skupiny k sumě volných OH- a NH₂-skupin, při 80 °C během 30 sekund, nalijí do kovové formy předeřháté na 110 °C o vnitřních rozměrech 200*200*2 (v mm) a nakonec při počátku gelovatění (doba zpracovatelnosti) se stlačí v lisu při 20 MPa a při

110 °C. Po dokonalém vytvrzení (doba odformování) se odformují a temperují 16 hodin při 110 °C. Z vytvrzených elastomerů se vysekají zkušební jádra.

5. Zkušební parametry

5	Tvrdost podle Shorea A a Shorea D	DIN 53505
	Odolnost proti dalšímu trhání	DIN 53515
	Pevnost v tahu	DIN 53504
	Napětí při 100% protažení	DIN 53504
10	Mezní protažení	DIN 53504

Tabulka 1

15 Výsledky s diaminem M-CDEA (I)

Prepo č.	„I“ ve složce B v mol %	„G.A.“ složka B proti 100 % složky A	Doba zpracovatelnosti	Doba odform.	Tvrdost/RT		Tvrdost/175 °C ShA	Odolnost proti dalšímu trhání N/mm	Pevnost v tahu N/mm ²	Napětí při 100% protažení N/mm ²	Mezní protažení %
					ShA	ShD					
1 vyn.	100	21,0	2' 00"	20'	99	69	99	–	–	–	–
2 vyn.	100	17,0	2' 30"	20'	98	45		53,3	19,7	9,2	433
2 vyn.	66	40,0	2' 00"	45'	91	33		47,7	18,3	5,2	809
4 srov.	100	18,2	3' 00"	45'	97	43		47,7	8,6	7,5	388
4 srov.	66	44,0	7' 30"	60'	91	28		35,0	15,0	4,5	854
3 vyn.	100	16,0	2' 30"	20'	98	52	97	73,5	17,7	11,4	353
3 vyn.	66	38,0	2' 30"	45'	92	37		59,4	25,7	5,7	593
5 srov.	100	18,7	5' 00"	60'	98	45	95	64,2	12,1	9,2	440
5 srov.	66	45,0	5' 10"	60'	92	32	–	50,2	22,8	5,1	750
6 srov.	66	72,0	19"	9'	88	–	–	64,0	35,1	–	–
6 srov.	100	30,0	20"	5'	98	55	–	74,0	25,6	–	–

Tabulka 2

20

Výsledky se směsí diaminů Luvocure MUT-HT ex Lehmann a Voss (II)

Prepo č.	Hmotnost. poměr prep: složka B	Doba zpracovatelnosti	Doba odform.	Tvrdost/RT		Tvrdost/175 °C ShA	Odolnost proti dalšímu trhání N/mm	Pevnost v tahu N/mm ²	Napětí při 100 % protažení N/mm ²	Mezní protažení %
				ShA	ShD					
2 vyn.	100:20,5	2' 00"	40'	97	46	95	60,9	17,2	9,1	510
4 srov.	100:22,0	4' 30"	45'	97	40	93	50,2	13,9	7,0	754
3 vyn.	100:19,0	2' 40"	40'	98	47	95	76,8	20,7	9,7	464
5 srov.	100:22,5	5' 20"	60'	97	46	95	60,9	17,2	9,1	510

Tabulka 3

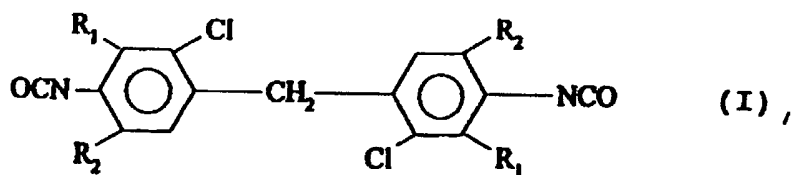
- 5 Výsledky se směsí izomerů diaminu Ethacure 300 (2,4 a 2,6 izomery dimethylthiotoluendiaminu) ex Albemarle Inc. USA

Prepo č.	Hmotnost. poměr prep: složka B	Doba zpracovatel- nosti	Doba odform.	Tvrdost/RT		Tvrdost/ 175 °C ShA	Odolnost proti dalšímu trhání N/mm	Pevnost v tahu N/mm ²	Napětí při 100 % protažení N/mm ²	Mezní protažení %
				ShA	ShD					
1 vyn.	100:12,0	1' 30"	13'	99	67	95	100,5	32,0	26,1	165
2 vyn.	100:9,6	3' 30"	20'	95	41		48,8	35,4	7,4	525
4 srov.	100:10,2	6' 20"	45'	93	33		31,6	13,1	5,9	658
3 vyn.	100:9,0	4' 00"	20'	95	40		66,6	42,4	8,2	479
5 srov.	100:10,5	6' 20"	60'	94	36		45,0	18,1	6,9	571

10

PATENTOVÉ NÁROKY

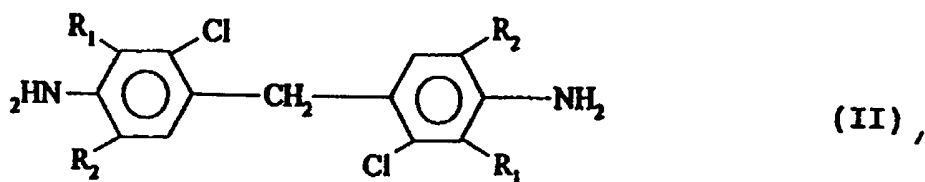
- 15 1. 4,4'-Methylen-bis-fenylizokyanáty obecného vzorce I



- 20 kde R₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a R₂ znamená chlor nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku.

2. 4,4'-Methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenylizokyanát).

- 25 3. Způsob výroby 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátu obecného vzorce I podle nároku 1, vyznačující se tím, že se nechá reagovat 4,4'-methylen-bis-anilin obecného vzorce II



30

- kde R₁ a R₂ mají výše uvedený význam, s fosgenem nebo se sloučeninou uvolňující fosgen.

4. Použití 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátů podle nároku 1 obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam, pro výrobu polyurethanových systémů.
5. Použití 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenylizokyanátu) podle nároku 1 pro výrobu polyurethanových systémů.
6. Polyurethanový systém, vyrobitelný reakcí
- a) 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátu podle nároku 1 obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam, se
- b) sloučeninami s alespoň dvěma atomy vodíku aktivními vůči izokyanátům a popřípadě s
- c) prostředky prodlužujícími řetězec, popřípadě v přítomnosti obvyklých katalyzátorů a popřípadě dalších přísad.
7. Polyurethanový systém podle nároku 6, vyrobitelný reakcí
- a) 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátu se
- b) sloučeninami s alespoň dvěma atomy vodíku aktivními vůči izokyanátům a
- c) aromatickým diaminem jako prostředkem prodlužujícím řetězce, popřípadě v přítomnosti obvyklých katalyzátorů a popřípadě dalších přísad.
8. Polyurethanový systém podle nároku 7, kde aromatickým diaminem je 4,4'-methylen-bis-anilin nebo směs 4,4'-methylen-bis-anilinu s jedním nebo více aromatickými nebo alifatickými diaminy nebo polyolem.
9. Polyurethanový systém podle nároku 7 nebo 8, kde 4,4'-methylen-bis-fenylizokyanátem obecného vzorce I je 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylfenylizokyanát) a aromatickým diaminem je 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin) nebo směs 4,4'-methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilinu) s jedním nebo více aromatickými nebo alifatickými diaminy nebo polyolem.

Konec dokumentu
