

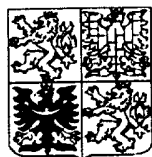
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 617

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **656-90**

(22) Přihlášeno: **09. 02. 90**

(30) Právo přednosti:
17. 03. 89 CH 89/1002

(40) Zveřejněno: **18. 01. 95**
(Věstník č. 1/95)

(47) Uděleno: **20. 06. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 08. 97**
(Věstník č. 8/97)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 18/10

C 08 G 18/38

(73) Majitel patentu:

LONZA AG, Gampel/Wallis, CH;

(72) Původce vynálezu:

Völker Theodor dr., Reinach, CH;

Althaus Hans dr., Glis, CH;

Schmidt Andreas dr., Reinach, CH;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA, Jívanská 1/1273,

Praha 4, 14000;

(54) Název vynálezu:

**Prostředek pro prodlužování řetězce
na bázi chlorovaných 4,4'-
-methylenbisanilinů pro
p-fenylenmethylen-diisokyanátové
předpolymery pro lité polyurethanové
elastomery a jeho použití**

(57) Anotace:

Prostředek pro prodlužování řetězce na bázi chlorovaných 4,4'-methylenbisanilinů pro p-fenylenmethylen-diisokyanátové předpolymery pro lité polyurethanové elastomery, obsahující 1 až 70 % hmotnostních 4,4'-methylenbis (2,3-dichlor-6-ethylanilin)u, 0,1 až 15 % hmotnostních 4,4'-methylenbis (3-chlor-2,6-diethylanilin)u, 30 až 60 % hmotnostních 2',3,3',6-tetrachlor-2,6'-diethyl-4,4'-methylen-dianilinu a 3,3',6'-trichlor-2,2',6-triethyl-4,4'-methylen-dianilinu a 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methylen-dianilinu ve formě směsi, nebo 30 až 48 % hmotnostních samotného 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methylen-dianilinu a jeho použití pro lité polyurethanové elastomery.

CZ 282 617 B6

Prostředek pro prodlužování řetězce na bázi chlorovaných 4,4'-methylenbisanilinů pro p-fenylenmethylen-diisokyanátové předpolymery pro lité polyurethanové elastomery a jeho použití

5

Vynález se týká nových v poloze meta chlorovaných methylenbisanilinů, jakožto prostředků k prodlužování řetězce pro p-fenylen-methylen-diisokyanátové /MDI/ předpolymery pro lité polyurethanové elastomery /PU-elastomery/, zvláště pro vysoce namáhané lité polyurethanové elastomery.

10

Lité polyurethanové elastomery patří ke konstrukčním materiálům, jejichž vlastnosti lze měnit v širokém oboru měněním stavebních kamenů isokyanát, polyol a prostředek k prodlužování řetězce.

15

Zvláštním hlediskem této třídy plastických hmot je toxicita eduktů. Pokud je to z hlediska realizovatelnosti možné, u existuje snaha vyhnout se známému isokyanátu TDI /toluylendiisokyanát/ pro jeho těkavost a toxicitu /hodnota MAK 0,02 ppm/ a klasickému prodlužovači řetězce MBOCA /4,4'-methylenbis/o-chloranilin/ pro jeho dokázané mutagenní vlastnosti. Je proto snaha nahradit toluylendiisokyanát a mutagenní prodlužovač řetězce 4,4'-methylenbis-/o-chloranilin/ nemutagenním prodlužovačem řetězce, aniž by taková náhrada byla nepříznivá pro vlastnosti polyurethanových elastomerů. Požadavek takovéto vhodné náhrady podporuje neslučitelnost 4,4'-methylenbis-/o-chloranilin/u s p-fenylenmethylen-diisokyanátovými předpolymery /dochází částečně k nehomogennímu a opaknímu materiálu/.

20

25

V případě silně namáhaných litých polyurethanových elastomerů na bázi p-fenylenmethylen-diisokyanátových předpolymerů se požaduje vysoká tvrdost, podle možnosti vysoký modul pružnosti /E-modul/, pevnost v natažení /strukturní pevnost/ při teplotě 20 °C a zvláště 60 °C.

30

Je známo používat pro polyurethanové elastomery na bázi p-fenylenmethylen-diisokyanátových předpolymerů 1,4-butandiolu, jakožto prostředku k prodlužování řetězce /viz například Becker Braun Příručka plastických hmot /Kunststoff Handbuch/, 2. vydání, svazek 7, Polyurethany str. 31 a další stránky/. Na této bázi vyrobené polyurethanové elastomery však nesplňují vysoké požadavky na tepelnou stálost.

35

Ze zveřejněné evropské přihlášky vynálezu číslo 0 220641 je známé používání 4,4'-methylenbis-/meta-chlor-2,6-dialkyl/anilinů, popřípadě 4,4'-methylenbis-/2,5-dichlor-6-alkyl/anilinů, jakožto prostředků k prodlužování řetězce pro p-fenylenmethylen-diisokyanátové předpolymery. V tomto případě jsou sice dosažitelné dobré vlastnosti polyurethanových elastomerů se zřetelem na tvrdost a tuhost, avšak pro sekundový obor doby zpracovatelnosti je doba zpracovatelnosti pro lité polyurethanové elastomery příliš krátká.

40

45

Je proto třeba vyvinout prostředky k prodlužování řetězce pro p-fenylenmethylen-diisokyanátové předpolymery, zvláště pro silně namáhané lité polyurethanové elastomery, které by neměly shora uvedené nedostatky. S překvapením je tento úkol vyřešen vyvinutím nových prodlužovačů řetězce podle vynálezu.

Prostředek k prodlužování řetězce podle vynálezu obsahuje hmotnostně:

50

1 až 70 % 4,4'-methylenbis/2,3-dichlor-6-ethylanilin/u, 0,1 až 15 % 4,4'-methylenbis/3-chlor-2,6-diethylanilin/u a 30 až 60 % 2',3,3',6-tetrachlor-2,6'-diethyl-4,4'-methyldianilinu a 3,3',6'-trichlor-2,2',6'-triethyl-1,4'-methyldianilinu a 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methyldianilinu a 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methyldianilinu ve formě směsí, nebo hmotnostně 30 až 48 % samotného 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methyldianilinu.

Jako fakultativní složku dále obsahuje stopy až 70 % 4,4'-methylenbis(2,5-dichlor-6-ethylanilin)u.

5 S výhodou obsahuje prostředek k prodlužování řetězce hmotnostně 5 až 45 % 4,4'-methylenbis/2,3-dichlor-6-ethylanilin/u, stopy až 45 % 4,4'-methylenbis(2,5-dichlor-6-ethylanilin)u, 0,1 až 15 % 4,4'-methylenbis/3-chlor-2,6-diethylanilin/u, jakož také 30 až 60 % 2',3,3',6-tetrachlor-2,6'-diethyl-4,4'-methyldianilinu a 3,3',6'-trichlor-2,2',6'-triethyl-4,4'-methyldianilinu a 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methyldianilinu ve formě směsi, nebo hmotnostně 30 až 48 % samotného 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methyldianilinu.

10 Teplota tání prostředku k prodlužování řetězce podle vynálezu není s výhodou vyšší než 140 °C, obzvláště není vyšší než 120 °C, aby bylo možné bezproblémové zpracování bez zvláštních opatření.

15 Řešení podle vynálezu je obzvláště překvapivé, jelikož se pracovníci v oboru dosud domnívali, že je při použití směsí prostředků k prodlužování řetězce třeba očekávat pro narušení výstavby tvrdé fáze špatné vlastnosti polyurethanových elastomerů, především se zřetelem na tepelnou stálost. Prostředky pro prodlužování řetězce podle vynálezu se vyrábějí o sobě známým způsobem, například podle zveřejněné evropské přihlášky vynálezu číslo 0 171 588 kondenzací
20 odpovídajících anilinů, 2,3-dichlor-6-ethylanilinu, 2,5-dichlor-6-ethylanilinu a 3-chlor-2,6-diethylanilinu s formaldehydem v kyselém prostředí.

V souhlase se složením prostředku k prodlužování řetězce podle vynálezu se pro kondenzaci používá 2,3-dichlor-6-ethylanilin ve hmotnostním množství 1 až 84 %, 2,5-dichlor-6-ethylanilin
25 ve hmotnostním množství 0 až 85 % a 3-chlor-2,6-diethylanilin ve hmotnostním množství 3 až 40 %. V souhlase s měnitelným složením prostředku k prodlužování řetězce podle vynálezu se také mění fyzikální vlastnosti konečného polyurethanového elastomeru. Proto je také úkolem vynálezu vyrábět polyurethanové elastomery, přizpůsobené konečnému účelu použití.

30 Prostředky k prodlužování řetězce podle vynálezu se používají pro běžné p-fenylenmethylen-diisokyanátové předpolymery účelně na bázi polyhydroxysloučenin, jako jsou polyesterpolyoly, polykaprolaktony nebo polyetherpolyoly s obsahem isokyanátu hmotnostně 3 až 15 %, s výhodou 5 až 10 %.

35 Rovněž se mohou používat běžné katalyzátory, jako tetrabutandiamin /TMBDA/, diazobicyklo-oktan /DABCO/, fenylrtu'propionát a také dibutylcindilaurát /DBTC/, nebo jejich směsi, jakož také jiné přísady, jako změkčovadla, hnací prostředky /nadouvadla/ nebo prostředky proti hoření. S výhodou se však pracuje bez přísady katalyzátorů, což je velkou předností se zřetelem na jejich
40 částečně vysokou toxicitu a na nepříznivé působení katalyzátorů na životní prostředí.

S výhodou se prostředky k prodlužování řetězce podle vynálezu zapracovávají v množství 0,9 až 1,1 mol, zvláště v množství 0,95 až 1,05 mol na mol NCO-skupin předpolymerového reakčního systému.

45 Získané lité polyurethanové elastomery se vyznačují zvláště vysokou tvrdostí a tuhostí, jakož také strukturní pevností v širokém teplotním oboru, takže jsou tyto produkty vynikajícím způsobem vhodné pro oděru odolná tvrdé produkty, například pro silně namáhané díly hornických strojů jakožto povrchová ochrana, nebo také pro povlékání potrubí, válců /například válců pro výrobu papíru/, kladek a polyurethanových obručí.

50 Následující příklady vynález objasňují, nijak jej však neomezuji.

Přehled anilinů, používaných pro kondenzaci

a/ 2,3-dichlor-6-ethylanilin,

b/ 2,5-dichlor-6-ethylanilin,

5 c/ 3-chlor-2,6-diethylanilin.

Příklad	a	b procenta hmotnostní	c
1	45,9	48,6	5,5
2	14,7	81,7	3,6
3	38,6	56,4	5,0
4	53,2	40,8	6,0
5	61,5	32,1	6,4
6	68,8	24,3	6,9
7	78,0	14,6	7,4
8	65,0	0	35,0

10 Přehled složek zkoušených prostředků k prodlužování řetězce

A 4,4'-methylenbis/2,3-dichlor-6-ethylanilin/,

B 4,4'-methylenbis/2,5-dichlor-6-ethylanilin/,

C 4,4'-methylenbis/3-chlor-2,6-diethylanilin/,

15 D 2',3,3',6'-tetrachlor-2,6'-diethyl-4,4'-methylen dianilin,

E 3,3',6'-trichlor-2,2',6-triethyl-4,4'-methylen dianilin,

F 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methylen dianilin.

Příklad	A	B	C	D+E+F	Teplota tání °C	Poznámka
		procenta hmotnostní				
1	21,1	23,6	3,0	52,3	84 - 91	podle wynálezu
2	2,2	66,7	0,13	31,0	114 - 135	"
3	14,9	31,8	0,25	53,0	98 - 99,1	"
4	28,3	16,6	0,36	54,7	83 - 111	"
5	37,8	10,3	0,41	51,5	89 - 120	"
6	47,3	5,9	0,48	46,3	108 - 132	"
7	60,8	2,1	0,55	36,6	123 - 130	"
8	42,3	0	12,25	45,5	102 - 112	"
				/jen F/		
I	4,4'-methylenbis/2-chloranilin/MBOCA				108 - 111	srovnávací
II	1,4-butandiol				16	srovnávací

20

Pro zkoušky prostředků pro prodlužování řetězce byly o sobě známým způsobem vyrobeny předpolymery na bázi polykaprolaktonu /CAPA/ s molekulovou hmotností přibližně 2000, na bázi polytetramethylen glykolu /P G/ s molekulovou hmotností 1000 a 2000 s methylenbisfenyl-

25

isokyanátem /MDI/ /například podle evropské zveřejněné přihlášky vynálezu číslo 0 220641/.

Předpolymer na bázi polykaprolaktonu obsahuje 6,5 % volných NCO-skupin. Předpolymer na bázi polytetramethylen glykolu 1000 obsahuje 9,8 až 10,1 % volných NCO-skupin. Předpolymer na bázi polytetramethylen glykolu 2000 obsahuje 8,4 % volných NCO-skupin.

Pro výrobu zkušebních tělísek se prostředek k prodlužování řetězce podle vynálezu, srovnávací látka 4,4'-methylenbis/2-dichloranilin /MBOCA/, v molárně stechiometrickém poměru /NCO-skupiny k sumě volných NH_2 skupin 1 : 1/ smísí přímo s předpolymery při teplotě 60 °C v průběhu 10 až 15 sekund a pak se vlije do formy, přehřáté na teplotu 100 °C. V případě, že se zkušební tělíska vyrábějí s butandiolem /srovnávací příklad II/, je nutné pracovat s přísadou katalyzátoru, s výhodou s fenylrtuťpropionátem nebo s dibenzylcindilaurátem.

Stanovuje se doba zpracovatelnosti tak, že se měří čas po odlití do formy do chvíle, kdy se polyurethanová směs na rovnoměrně horizontálně pohybované ponořené špachtli vytahuje ve formě vlákna.

V časových intervalech 2 až 5 minut se pronikáním nehtu do odlitého zkušebního tělíska zkouší dosažený stupeň tvrdosti. Měří se čas, kdy se již nezaznamená zjistitelné proniknutí nehtu a zaznamenává se jako "odolnost proti poškrábání nehtem".

Z vytvrzeného polyurethanu se vyřezávají zkušební tělíska a zkouší se následující fyzikální vlastnosti:

- 20 Tvrdost Shore D /H/ podle DIN 53505, popřípadě tvrdost Shore, odpovídající ASTM-D: 2240 popřípadě 1 706
- Strukturní pevnost /SF/ podle DIN 53515 v N/mm,
- Mez pevnosti v tahu /ZF/ v N/mm^2 podle DIN 53455,
- Životnost /TZ/,
- 25 Odolnost proti poškrábání nehtem /NZ/,
- Napětí v tahu /TS/ v N/mm^2 podle DIN 53455.

Tabulka 1

Výsledky pro předpolymer polykaprolakton (CAPA)

Příklad	H	TZ (s)	NZ (min)	SF N/mm 60 °C	20 °C	3 %	TS N/mm ² 100 %	ZF N/mm ²	Vzhled	Poznámka
1	53	75	52	63	63	5,5	12,3	40,0	transparentní, viskozní	podle vynálezu
2	52	130	40	67	87	3,3	14,7	39,9	transparentní, viskozní	podle vynálezu
3	53	135	36	72	86	3,5	14,3	34,1	transparentní, viskozní	podle vynálezu
4	53	130	28	72	87	3,7	15,0	33,8	transparentní, viskozní	podle vynálezu
5	53	145	25	82	93	3,4	14,4	36,0	transparentní, viskozní	podle vynálezu
6	54	180	50	62	88	6,9	13,3	37,4	transparentní, viskozní	podle vynálezu
7	54	180	60	66	77	6,9	12,5	33,6	transparentní, viskozní	podle vynálezu
8	55	35	38	69	78	6,2	13,4	32,9	transparentní, viskozní	podle vynálezu
I	68	45	9	91	98	13,4	17,7	19,6	nehomogenní, křehký	srovnávací
II ¹⁾	40	180	30	47	79	2,3	9,5	35,1	zakalený, měkký	srovnávací
II ²⁾	44	35	9	53	81	1,9	9,2	22,4	zakalený, měkký	srovnávací

1) fenylrtrut'propionát

2) dibutylcindilaurát

Tabulka 2

Výsledky pro předpolymer polytetramethylenglykol PTMG 1000

Příklad	H	TZ (s)	NZ (min)	SF N/mm 60 °C	20 °C	TS N/mm ² 3 %	100 %	ZF N/mm ²	Vzhled	Poznámka
I	71	120	25	70	108	21,2	32,2	42,7	transparentní, tvrdý	podle vynálezu
I	68	25	5	113	92	14,0	20,1	27,8	nehomogenní, křehký	srovnávací
II ¹⁾	45	25	3	38	84	1,9	10,5	25,1	zakalený, měkký	srovnávací
II ²⁾	42	210	16	40	87	2,6	11,7	34,1	zakalený, měkký	srovnávací

1) dibutylcindilaurát

2) fenylrtuťpropionát

Tabulka 3

Výsledky pro předpolymer polytetramethylenglykol PTMG 2000

Příklad	H	TZ (s)	NZ (min)	SF N/mm 60 °C	20 °C	TS N/mm ² 3 %	100 %	ZF N/mm ²	Vzhled	Poznámka
I	60	140	12	57	70	11,5	18,2	35,6	transparentní, tvrdý	podle vynálezu
I	64	35	9	66	71	11,4	16,8	22,5	nehomogenní, křehký	srovnávací
II ¹⁾	43	25	11	44	79	2,1	9,0	28,0	zakalený, měkký	srovnávací
II ²⁾	45	120	23	36	82	2,5	16,4	20,5	zakalený, měkký	srovnávací

1) dibutylcindilaurát

2) fenyltrůpropionát

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Prostředek pro prodlužování řetězce na bázi chlorovaných 4,4' -methylenbisanilinů pro p-fenylenmethylen-diisokyanátové předpolymery pro lité polyurethanové elastomery, **v y z n a -**
č u j í c í s e t í m, že obsahuje 1 až 70 % hmotnostních 4,4'-methylenbis(2,3-dichlor-6-
ethylanilin)u, 0,1 až 15 % hmotnostních 4,4'-methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin)u, 30 až 60 %
10 hmotnostních 2',3,3',6-tetrachlor-2,6'-diethyl-4,4'-methylen-dianilinu a 3,3',6'-trichlor-2,2',6-tri-
ethyl-4,4'-methylen-dianilinu a 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methylen-dianilinu ve formě smě-
si, nebo 30 až 48 % hmotnostních samotného 2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methylen-diani-
linu.

15

2. Prostředek pro prodlužování řetězce podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
dále obsahuje stopy až 70 % hmotnostních 4,4'-methylenbis(2,5-dichlor-6-ethylanilin)u.

20

3. Prostředek pro prodlužování řetězce podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
obsahuje 5 až 45 % hmotnostních 4,4'-methylenbis(2,3-dichlor-6-ethylanilin)u, stopy až 45 %
hmotnostních 4,4'-methylenbis(2,5-dichlor-6-ethylanilin)u, 0,1 až 15 % hmotnostních 4,4'-
methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin)u a 30 až 60 % hmotnostních 2',3,3',6-tetrachlor-2,6'-
diethyl-4,4'-methylen-dianilinu a 3,3',6'-trichlor-2,2',6-triethyl-4,4'-methylen-dianilinu a 2',3,3'-tri-
chlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methylen-dianilinu ve formě směsi, nebo 30 až 48 % hmotnostních
2',3,3'-trichlor-2,6,6'-triethyl-4,4'-methylen-dianilinu.

25

4. Použití prostředku podle nároku 1 až 2 pro lité polyuretanové elastomery.

30

Konec dokumentu
