

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2002 - 649**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11.08.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.08.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19939840**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.06.2002**  
(Věstník č. 6/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/07823**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/14443**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> :

**C 08 G 18/42**

**C 08 G 18/10**

(71) Přihlašovatel:

**BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;**

(72) Původce:

**Barnes James-Michael, Breitscheid, DE;**

**Schmidt Manfred, Dormagen, DE;**

**Wershofen Stefan, Mönchengladbach, DE;**

**Hoffmann Andreas, Köln, DE;**

(74) Zástupce:

**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby prepolymérů obsahujících  
koncové isokyanátové skupiny s nepatrným  
podílem použitých výchozích isokyanátů**

(57) Anotace:

Způsob výroby prepolymérů obsahujících koncové isokyanátové skupiny z polyesterpolyolů a polyisokyanátů, obsahující nepatrný podíl volných výchozích isokyanátů probíhá tak, že se polyisokyanáty nechají reagovat v přebytku s polyesterem obsahujícím nejméně dvě hydroxylové skupiny o molekulové hmotnosti 400 až 5000, přičemž má použitý polyester obsah základních výchozích polyolů  $\leq 6\%$  molových, vztaženo na rozdělení mol. hmotnosti polyesteru. Pak se reakční směs podrobí destilaci, případně za přídavku azeotropického prostředku.

10.04.00

ADONIS 1002-649X  
1002-649X  
1002-649X

## Způsob výroby prepolymerů obsahujících koncové isokyanátové skupiny s nepatrným podílem použitých výchozích isokyanátů

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby prepolymerů obsahujících koncové isokyanátové skupiny z polyesterpolyolů a polyisokyanátů, které obsahují nepatrný podíl volných výchozích isokyanátů.

### Dosavadní stav techniky

Prepolymery obsahující isokyanátové koncové skupiny z polyesterů obsahujících hydroxylové skupiny a z polyisokyanátů se průmyslově vyrábějí a používají pro nejrůznější účely, příkladně pro výrobu PU licích elastomerů.

Z důvodů ochrany životního prostředí je žádoucí vyrábět prepolymeru obsahující isokyanátové skupiny, které obsahují jen nepatrný podíl nezreagovaných polyisokyanátů. Tento požadavek je o to významnější, neboť prepolymeru se často při vyšší teplotě zpracovávají dále na konečné produkty, přičemž nezreagované výchozí isokyanáty mohou vytékat. Na základě toxicity použitých polyisokyanátů je potom potřebné uplatnit při zpracování prepolymerů zvláštní bezpečnostní opatření, což zhoršuje ekonomickou výhodnost při zpracování takových prepolymerů.

Podle stavu techniky se takové prepolymeru v současné

době vyrábějí tak, že se prepolymeru po reakci monomerního výchozího isokyanátu s polyolem zbaví nezreagovaného isokyanátu destilací ve vakuu. Při použití polyesterových prepolymerů však i po destilaci zůstávají ještě významná množství isokyanátů v prepolymeru.

Cílem předloženého vynálezu je proto vyrobit prepolymer obsahující isokyanátové skupiny, které mají oproti stavu techniky snížený obsah monomerního výchozího isokyanátu.

#### Podstata vynálezu

Překvapivě bylo nyní objeveno, že lze takové prepolymeru vyrobit tak, že se používané polyesterpolyoly před jejich použitím zbaví nízkomolekulárních polyesterových základních struktur obsahujících hydroxylové skupiny, jako jsou dioly a trioly a tím se upraví určitý obsah nízkomolekulárních základních struktur v použitých polyolech.

Předmětem předloženého vynálezu je proto způsob výroby prepolymerů obsahujících koncové isokyanátové skupiny, který se vyznačuje tím, že se polyisokyanáty nechají reagovat v přebytku s polyesteru obsahujícími nejméně dvě hydroxylové skupiny o molekulové hmotnosti 400 až 5000, přičemž použitý polyester má obsah základních výchozích polyolů  $\leq 6$  % molových,  $\leq$  s výhodou  $\leq 3$  % molová a obzvláště výhodně  $\leq 1,5$  % molových, vztaženo na rozdělení molekulové hmotnosti polyesteru, a konečně se reakční směs podrobí destilaci, případně za přídavku azeotropického prostředku.

S výhodou se při způsobu podle vynálezu použijí polyesteru, které číselně vykazují 2 až 4 hydroxylové skupiny

a mají molekulovou hmotnost 400 až 5000, s výhodou 600 až 2500, a obsah základních výchozích polyolů (glykolové strukturní prvky)  $\leq 6$  % molových, s výhodou  $\leq 3$  % molová a obzvláště výhodně  $\leq 1,5$  % molových.

Podle vynálezu se polyisokyanáty použijí v poměru ekvivalentů k polyesterům nejméně 1,9 : 1, s výhodou 2 : 1 až 20 : 1, obzvláště výhodně 2,2 : 1 až 10 : 1.

Podle vynálezu se může obsah polyolů tvořících základ polyesterů podle stavu techniky dosáhnout různými způsoby příkladně odpařením na filmové odparce nebo destilací v tenké vrstvě, přičemž se polyestery po destilaci intenzivně ochladí velmi rychle na teplotu pod 140 °C, s výhodou pod 100 °C a obzvláště výhodně pod 70 °C, aby se zabránilo ustavení rovnováhy za vzniku monomerních jednotek. Odpovídající postupy popisuje EP 0 579 988.

Jako polyisokyanáty se při způsobu podle vynálezu mohou použít všechny známé alifatické, cykloalifatické, aralifatické, aromatické a/nebo heterocyklické polyisokyanáty, které se popisují příkladně ve W.Siefken v Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, strany 75 až 136, s tím omezením, že tyto polyisokyanáty musí být destilovatelné ve vakuu bez rozkladu. Obzvláště výhodně se zpravidla použijí technicky snadno dostupné polyisokyanáty, jako 2,4- a/nebo 2,6-toluylendiisokyanát (TDI).

Jako polyestery se při způsobu podle vynálezu mohou použít výše zmíněné polyestery obsahující nejméně dvě hydroxylové skupiny s molekulovou hmotností 400 až 5000. Takové polyestery obsahující hydroxylové skupiny jsou známé pro výrobu homogenních a celulárních polyurethanů a popisují se

příkladně v DE-A 28 32 253.

Obzvláště je třeba zmínit takové polyestery, které se vybudují z běžně dodávaných diolů a/nebo triolů s výhodou se 2 až 6 uhlíkovými atomy, jako je ethylenglykol, diethylenglykol, propandiol, butandiol nebo hexandiol, přičemž uhlíkový řetězec může obsahovat také kyslíkové můstky, jako příkladně v diethylenglykolu jako polyolových složek a obvyklých dikarboxylových kyselin, s výhodou kyseliny adipové, nebo jejich technických směsí s kyselinou jantarovou a/nebo kyselinou glutarovou jako komponenty polykarboxylových kyselin.

Použité polyestery se mohou modifikovat způsobem podle stavu techniky nebo se opatřit přísadami, jako jsou změkčovadla, emulgátory nebo katalyzátory.

Po reakci použitých polyisokyanátů s použitými polyestery podle vynálezu se reakční směs destiluje případně za přídavku azeotropických prostředků.

Destilace se přitom obvykle provádí při teplotách v rozmezí asi 130 °C až 220 °C, přičemž tlak činí asi 0,1 kPa až 0,1 MPa.

Jako azeotropické prostředky se pro takové účely mohou použít známé azeotropické prostředky, příkladně toluen.

Vhodné množství použitých azeotropických prostředků se může snadno stanovit odpovídajícími předběžnými pokusy, obvykle činí 2 až 5 % hmotnostních, vztaženo na množství prepolymerů.

Prepolymery obsahující koncové isokyanátové skupiny vyrobené způsobem podle vynálezu s nepatrným obsahem použi-

tých výchozích isokyanátů se mohou obvyklými způsoby podle stavu techniky dále zpracovávat k výrobě polyetherethanových plastických hmot (s odpovídajícími polyolickými stavebními komponentami).

### Příklady provedení vynálezu

#### P ř í k l a d 1.1

#### Výroba a modifikace polyesteru

V případě použitých polyesterů se ve všech případech jedná o takové, které jsou vybudovány pouze z ethylenglykolu a kyseliny adipové. Vyrábí se známými způsoby tak, že se obě výchozí látky zahřejí za vakua až 1,5 MPa na teplotu asi 200 °C, přičemž se zároveň odstraňuje reakční voda. Konečný stav esterifikace se dosáhne v okamžiku, kdy číslo kyselosti reakční směsi klesne pod 1.

Po esterifikaci se polyester k odstranění nízkomolekulárních podílů ještě jednou ve filmové odparece zbaví nízkomolekulárních, těkavých podílů při teplotě 200 °C a tlacích < 20 Pa. Tímto opatřením trvajícím krátkou dobu se ve výrazné míře dosáhne toho, že se v polyesteru netvoří reesterifikační reakcí krátké řetězce. Polyester se tedy již nenachází ve statistické rovnováze.

Byly vyrobeny dva polyesteru s rozdílnými molekulovými hmotnostmi. Analytická data před a po destilaci na filmové odparce jsou shrnuta v následující tabulce :

| Před destilací : |     |      |      |        | Po destilaci : |      |      |        |
|------------------|-----|------|------|--------|----------------|------|------|--------|
| Př               | SZ  | OHZ  | Mn   | fr.Gly | SZ             | OHZ  | Mn   | fr.Gly |
| 1a               | 0,6 | 64,2 | 1750 | 0,4    | 0,5            | 56,7 | 1980 | < 0,02 |
| 2a               | 0,9 | 54,5 | 2060 | 0,2    | 0,98           | 49,0 | 2290 | < 0,02 |

SZ = kyselinové číslo (mg KOH/g)

OH = hydroxylové číslo (mg KOH/g)

Mn = číselná molekulová hmotnost

fr. Gly = volný glyklol v % hmotnostních

#### S r o v n á v a c í p ř í k l a d

(běžný obchodní polyester bez destilace podílů s krátkým řetězcem)

Desmophen<sup>R</sup> 2000 MZ : SZ : 0,9, OHZ : 56, Mn = 2000,  
fr. Gly : 0,2

Desmophen<sup>R</sup> 2000 MZ je polyester z kyseliny adipové a ethylenglykolu (obchodní produkt firmy Bayer AG).

#### P ř í k l a d 1.2

Výroba polyesterových prepolymerů TDI s nízkým obsahem monomerů

K výrobě polyesterových prepolymerů TDI s nízkým obsahem monomerů reaguje polyester vyrobený podle 1.1 v molárním poměru 1 ku 8 s TDI 80 (= isomerní směs z 80 % 2,4- a 20 % 2,6-TDI) a následně se ve filmové odparce zbaví přebytečného TDI.

Prepolymery mají následující analytická data :

| Př. | PE <sup>X</sup> | NCO<br>(teorie)<br>(%) | fr.TDI<br>(% n.GC) | NCO<br>(nalez.)<br>(%) | Viskozita<br>(70 °C)<br>(mPas) |
|-----|-----------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------|
| 1b  | 1a              | 3,6                    | < 0,03             | 3,5                    | 3150                           |
| 2b  | 2a              | 3,2                    | < 0,03             | 3,2                    | 4540                           |

% údaje v % hmotnostních

PE<sup>X</sup> = polyester z příkladu 1 po destilaci

S r o v n á n í

Ke srovnání se vyrobí prepolymer analogicky jako v příkladu 1.1 z komerčně dodávaného polyesteru Desmophen<sup>R</sup> 2000 MZ firmy Bayer AG s následujícími analytickými údaji :

| NCO<br>(teorie)<br>(%) | fr.TDI<br>(% n.GC) | NCO<br>(nalez.)<br>(%) | Viskozita<br>(70 °C)<br>(mPas) |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------|
| 3,65                   | 0,16               | 3,4                    | 3380                           |

% údaje v % hmotnostních

P ř í k l a d 1.3

Výroba elastomerů z prepolymerů popsanych v 1.2

Prepolymery uvedené v 1.2 obvyklým způsobem reagují při teplotě 100 °C se zesíťujícím prostředkem isobutyl-esterem kyseliny 4-chlor-3,5-diaminobenzoové za vzniku elastomerů a nalijí se do forem (20 x 20 x 2 (6, 12.5) mm).

Odličky se temperují po dobu 24 hodin při teplotě 110 °C a po 14 dnech byly naměřeny vlastnosti uvedené v následující tabulce :

Tabulka

| Prepolymer                                                          | 1b    | 2b    | Srovná-<br>ní | Měřeno<br>dle DIN |
|---------------------------------------------------------------------|-------|-------|---------------|-------------------|
| Stechiometrický poměr<br>prepolymerů k zesíťují-<br>címu prostředku | 1,1:1 | 1,1:1 | 1,1:1         |                   |
| Tvrdost Shore A/D                                                   | 92/32 | 90/30 | 91/32         | 53505             |
| Pevnost v tahu (MPa)                                                | 50    | 49    | 40            | 53504             |
| Nárazová elasticita (%)                                             | 41    | 45    | 40            | 53512             |
| Odolnost proti šíření<br>trhliny (kN/m)                             | 49    | 45    | 45            | 53515             |
| Ztráta otěrem (mm <sup>3</sup> )                                    | 46    | 43    | 40            | 53516             |

### V ý s l e d k y

Z tabulky pro prepolymery vyplývá, že komerční produkty mají výrazně vyšší obsah volného TDI ve srovnání s produkty podle vynálezu, u kterých je obsah TDI pod mezí citlivosti použitých metod.

Z tabulky pro elastomery vyplývá, že mechanické vlastnosti elastomerů nejsou ovlivněny předběžným zpracováním polyesteru podle vynálezu.

# P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1.      Způsob výroby prepolymerů obsahujících koncové isokyanátové skupiny,

v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se polyisokyanáty nechají reagovat v přebytku s polyestery obsahujícími nejméně dvě hydroxylové skupiny o molekulové hmotnosti 400 až 5000, přičemž použitý polyester má obsah základních výchozích polyolů  $\leq 6$  % molových, vztaženo na rozdělení molekulové hmotnosti polyesteru, a konečně se reakční směs podrobí destilaci, případně za přídavku azeotropického prostředku.

2.      Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se použije polyester, který má obsah základních výchozích polyolů polyesteru  $\leq 3$  % molových.

3.      Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se použije polyester, který má obsah základních výchozích polyolů polyesteru  $\leq 1,5$  % molových.

4.      Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í   s e   t í m, že se použijí polyisokyanáty a polyestery v množstevním poměru nejméně 1,9 : 1.

5.      Použití prepolymerů podle nároku 1 k výrobě licích PU pryskyřic.