(19) DANMARK

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **170823 B1**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0118/85
(22) Indleveringsdag: 10 jan 1985
(41) Alm. tilgængelig: 15 jul 1985
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 29 jan 1996
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 14 jan 1984 DE 3401129

(51) Int.Cl.6 C 08 G 18/10
C 08 G 18/76
C 09 D 175/04

(73) Patenthaver: *HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Henkelstrasse 67; 4000 Duesseldorf-Holthausen, DE
(72) Opfinder: Hans *Bauriedel; DE

(74) Fuldmægtig: Chas. Hude A/S

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af blandede polyurethan-præpolymerer og anvendelse af fremgangsmådeprodukterne til sammenklæbning af plastgenstande**

(56) Fremdragne publikationer

GB patent nr. 1052041

(57) Sammendrag:

118-85

Fremgangsmåde til fremstilling af polyurethan-præpolymerer, ved hvilken flerfunktionelle alkoholer til at begynde med omsættes med et asymmetrisk diisocyanats hurtigere reagerende isocyanatgruppe under opnåelse af den langsomt reagerende gruppe, og omsætningsprodukterne derpå forbindes med et symmetrisk diisocyanat, hvis lige reaktive isocyanatgrupper atter reagerer hurtigere end den førstnævnte flerfunktionelle isocyanatforbindelses langsomt reagerende grupper. Fremgangsmådeprodukterne udmærker sig ved et ringe restmonomerindhold.

DK 170823 B1

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af polyurethan-præpolymerer med isocyanatendegrupper på basis af diisocyanater med forskellig reaktivitet. Fremgangsmådeprodukterne udmærker sig ved et formindsket indhold af frie monomere diisocyanater.

Opfindelsen angår ligeledes anvendelse af fremgangsmådeprodukterne til sammenklæbning af plastgenstande.

Polyurethan-præpolymerer med isocyanatendegrupper har længe været kendt. De kan med egnede hærdere - for det meste flerfunktionelle alkoholer - på enkel måde omsættes til dannelse af højpolymerer. Polyurethan-præpolymerer har opnået betydning på mange anvendelsesområder, såsom til tætningsmasser, lakker og klæbestoffer.

For at opnå polyurethan-præpolymerer med endestillede isocyanatgrupper, er det sædvanligt at bringe flerfunktionelle alkoholer til omsætning med et overskud af diisocyanater. Ifølge den almene fagkundskab inden for polymerkemien kan middelmolekylvægten ved denne reaktion i det mindste tilnærmelsesvis styres ved hjælp af forholdet mellem hydroxylgrupper og isocyanatgrupper. Således dannes ved et molforhold på nøjagtigt 1:1 meget højmolekylære produkter, medens der ved et molforhold OH:NCO = 1:2 i statistisk gennemsnit dannes addukter af 2 molekyler diisocyanat til 1 molekyle diol. På grund af denne viden er det muligt for fagmanden målrettet at skræddersy isocyanatendegruppebærende polyurethan-præpolymerer med inden for vide grænser varierbar gennemsnitlig molekylvægt. De dannede produkter udviser imidlertid, således som det er sædvanligt for polymerer, en mere eller mindre bred molekylvægtsfordeling. Uafhængigt af reaktionstiden forbliver især ved reaktionens afslutning en vis mængde af de i overskud benyttede komponenter uomsat tilbage. Derved stiger indholdet af uomsatte diisocyanater - her betegnet restmonomerer - med overskuddet af denne komponent i reaktionsblandingen (se H.G. Elias, Makromoleküle, Huthig & Wepf, Basel, 4. oplag 1981, side 487 ff).

Ved talrige anvendelser af polyurethan-præpolymerer viser et indhold af restmonomerer sig at være generende. Således kræver flygtige diisocyanater, såsom eksempelvis toluylendiisocyanat, særlige erhvervshygiejniske forsigtighedsforanstaltninger, selv når de foreligger i mængder på kun 0,5-5 vægt% i præpolymererne. På den anden side kan ikke-flygtige diisocyanater føre til gener ved tilklæbninger som følge af migration. Sådanne gener kan f.eks. optræde ved forsegling af tilklæbede folieforbindelser.

Til sænkning af indholdet af restmonomerer bliver det i den ældre tyske patentansøgning nr. P 33 06 559.4 foreslået at fremstille en lavviskos polyurethan-præpolymer ud fra et monocyklisk diisocyanat og en flerfunktionel alkohol og i denne præpolymer som opløsningsmiddel eller reaktivfortynder at omsætte et dicyklisk diisocyanat med en alkoholkomponent. Selv om der ifølge denne fremgangsmåde kan vindes monomerfattige polyurethan-præpolymerer, så foreligger dog ønsket om under bibeholdelse af denne egenskab at have produkter med lavere viskositet til rådighed.

Allerede i GB patentskrift nr. 1.052.041 er det foreslået at lade flerfunktionelle alkoholer reagere med toluylendiisocyanat eller hexamethylendiisocyanat i et første reaktionstrin til opnåelse af en delvis omsætning af isocyanatgrupperne og derpå i et andet reaktionstrin at tilsætte 4,4'-diphenylmethandiisocyanat eller 4,4'-dicyklohexylmethandiisocyanat. Ifølge nævnte GB patentskrift har man imidlertid ikke erkendt, at der ved udnyttelse af den forskellige reaktivitet af det usymmetriske 2,4-toluylendiisocyanats isocyanatgrupper i første reaktionstrin kan fremstilles præpolymerer med særlig lave indhold af monomert toluylendiisocyanat.

Den foreliggende opfindelse tager således sigte på tilvejebringelse af en fremgangsmåde, der gør det muligt på basis af monocykliske og dicykliske diisocyanater at fremstille polyurethan-præpolymerer med ringe restmonomerindhold og relativ lav viskositet. Et særligt formål med opfindelsen er at stille sådanne produkter på basis af toluylendiisocyanat/

4,4'-diphenylmethandiisocyanat til rådighed.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af polyurethan-præpolymerer med endestillede isocyanatgrupper ud fra diisocyanater af forskellig reaktivitet og flerfunktionelle alkoholer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man

- i et første reaktionstrin omsætter 2,4-toluylendiisocyanat med flerfunktionelle alkoholer i forholdet OH:NCO mellem 4 og 0,55 og efter afsluttet omsætning af praktisk taget alle hurtige NCO-grupper med en del af de tilstedeværende OH-grupper

- i et andet reaktionstrin i ækvimolær mængde eller i overskud, regnet i forhold til endnu frie OH-grupper, tilsætter et symmetrisk dicyklisk diisocyanat, der er mere reaktivt sammenlignet med det fra trin 1 kommende 2,4-toluylendiisocyanats mindre reaktive NCO-grupper,

hvorved der om ønsket anvendes sædvanlige katalysatorer og/eller forhøjede temperaturer.

Opfindelsen angår endvidere anvendelsen af fremgangsmådeprodukterne sammen med sædvanlige hærdere og/eller fugtighed, om ønsket i nærværelse af organiske opløsningsmidler og sædvanlige acceleratorer til sammenklæbning af kunststofgenstande, især folier.

Opfindelsen beror på den iagttagelse, at ved omsætningen af diisocyanater med alkoholer er omsætningen af den første diisocyanatgruppe væsentlig større end omsætningen af den anden diisocyanatgruppe. Dette gælder især for monocykliske diisocyanater, men også for andre diisocyanater med grupper i forskellig kemisk omgivelse, altså sagt generelt for usymmetriske diisocyanater. Det blev endvidere konstateret, at dicykliske diisocyanater eller generelt symmetriske diisocyanater i henseende til deres reaktionshastighed ligger højere end den anden isocyanatgruppe hos usymmetriske eller mono-

cykliske diisocyanater.

Det er endvidere kendt, at polyurethan-præpolymerer med isocyanatendegrupper har en forholdsvis lav viskositet, når de er afledt af et diisocyanat med forskelligt reaktive NCO-grupper, f.eks. et asymmetrisk monocyklisk diisocyanat.

Ifølge opfindelsen omsættes en flerfunktionel alkohol med en ækvivalent mængde eller et overskud af 2,4-toluylendiisocyanat i et første reaktionstrin, indtil de mere reaktive af diisocyanatets NCO-grupper har reageret praktisk taget fuldstændigt med en del af de til rådighed stående OH-grupper, men en omsætning af de mindre reaktive grupper endnu ikke eller i det væsentlige ikke har fundet sted. Dette reaktionstidspunkt kan bestemmes ved analytisk at følge reaktionsforløbet. Reaktionsforløbet kan derved følges spektroskopisk (IR) eller titrimetrisk. De anvendte molforhold vælges ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen således, at der efter afsluttet omsætning af de mere reaktive isocyanatgrupper stadig foreligger frie OH-grupper.

Til den således vundne lavviskose reaktionsblanding fra det første reaktionstrin sættes derpå i det andet reaktionstrin et symmetrisk, dicyklisk diisocyanat, der er valgt således, at dets reaktivitet er højere end reaktiviteten af det asymmetriske monocykliske diisocyanats nu polymerbundne NCO-grupper.

Forenklet kan man sige, at der ifølge opfindelsens lære i et lavviskost reaktionsmedium, som indeholder OH-funktionelle og NCO-funktionelle bestanddele, gennemføres en reaktion mellem de OH-funktionelle bestanddele og et symmetrisk diisocyanat til opnåelse af en polyurethan-præpolymer.

Ved hjælp af udvælgelsen af diisocyanat med nøjagtigt nuanceret reaktivitet opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, at produktet fra det første reaktionstrin kan udnyttes som reaktivfortynder, uden at der sker en reaktion mellem OH-grupperne og de langsommere reagerende polymerbundne NCO-grupper

fra 2,4-toluylendiisocyanatet.

Da for det første reaktivfortynderens restmonomerindhold synker yderligere under det andet reaktionstrin - eftersom det i reaktivfortynderen som restmonomerer indeholdte 2,4-toluylendiisocyanat har isocyanatgrupper med højere aktivitet end selve reaktivfortynderen - og for det andet højeremolekylære præpolymerer med ringe indhold af restmonomerer, der uden reaktivfortynder ikke længere var forarbejdelige, kan fremstilles i det andet reaktionstrin, opnås alt i alt præpolymerblandinger med stærkt formindsket restmonomerindhold.

De monocykliske diisocyanater kan omsættes med et stort flertal af flerfunktionelle alkoholer. Egnede er i dette trin alifatiske alkoholer med 2-4 hydroxylgrupper pr. molekyle. Selv om primære, ligesom også sekundære alkoholer kan anvendes, foretrækkes de sekundære. Således kan især omsætningsprodukterne af lavmolekylære flerfunktionelle alkoholer med alkylenoxider med indtil 4 carbonatomer anvendes. Egnede er eksempelvis omsætningsprodukterne af ethylenglycol, propylenglycol, de isomere butandioler eller hexandioler med ethylenoxid, propylenoxid og/eller butenoxid. Anvendes kan endvidere omsætningsprodukterne af trifunktionelle alkoholer, såsom glycerol, trimethylolethan og/eller trimethylolpropan eller højere funktionelle alkoholer, såsom eksempelvis pentaerythritol eller sukkeralkoholer, med de nævnte alkenoxider.

Særligt egnede er polyetherpolyoler med en molekylvægt på 100-10.000, fortrinsvis 1000-5000, og især polypropylenglycol.

Således kan der alt efter den ønskede molekylvægt anvendes tillejringsprodukter af kun få mol ethylenoxid og/eller propylenoxid pr. mol eller også af mere end 100 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid til lavmolekylære flerfunktionelle al-

koholer. Yderligere polyetherpolyoler kan fremstilles ved kondensation af f.eks. glycerol eller pentaerythritol under vandfraspaltning. Inden for polyurethankemien anvendelige polyoler dannes endvidere ved polymerisation af tetrahydrofuran. Blandt de nævnte polyetherpolyoler er omsætningsprodukterne af flerfunktionelle lavmolekylære alkoholer med propylenoxid under betingelser, ved hvilke i det mindste delvis sekundære hydroxylgrupper dannes, særlig egnede. Yderligere egnede polyetherpolyoler er f.eks. beskrevet i det tyske offentliggørelsesskrift nr. 2.559.759.

Til omsætningen med monocykliske, asymmetriske diisocyanater egner sig endvidere polyesterpolyoler med molekylvægt 200-10.000. Ifølge en første udførelsesform kan der anvendes polyesterpolyoler, der dannes ved omsætning af lavmolekylære alkoholer, især ethylenglycol, propylenglycol, glycerol eller trimethylolpropan, med 1-50 mol caprolacton. Yderligere egnede polyesterpolyoler kan fremstilles ved hjælp af polykondensation. Således kan difunktionelle og/eller trifunktionelle alkoholer kondenseres med et underskud af dicarboxylsyrer og/eller tricarboxylsyrer eller reaktive derivater deraf til dannelse af polyesterpolyoler. Egnede dicarboxylsyrer er her ravsyre og deres højere homologe med indtil 12 carbonatomer, og endvidere umættede dicarboxylsyrer, såsom maleinsyre eller fumarsyre, samt aromatiske dicarboxylsyrer, især de isomere phthalsyrer. Som tricarboxylsyrer er citronsyre eller trimellitsyre egnede. Særlig egnede i opfindelsens forstand er polyesterpolyoler af de nævnte dicarboxylsyrer og glycerol, der har et restindhold af sekundære OH-grupper.

For at opnå omsætningsprodukter af monocykliske diisocyanater med flerfunktionelle alkoholer, der ifølge opfindelsen anvendes som opløsningsmiddel "eller reaktivfortynder" i det andet reaktionstrin, er det vigtigt at overholde et bestemt forhold mellem hydroxylgrupper og isocyanatgrupper. Således dannes egnede produkter, der efter afsluttet omsætning af de mere reaktive NCO-grupper stadig indeholder OH-grupper,

når antallet af OH-grupperne delt med antallet af isocyanatgrupperne indstilles mellem 4 og 0,55, fortrinsvis mellem 1 og 0,6.

Til gennemførelsen af det andet trin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen bringes symmetriske, dicykliske diisocyanater til omsætning med de resterende OH-grupper i de OH- og NCO-funktionelle reaktionsprodukter fra det første reaktionstrin som reaktivfortynder. Mængden af de dicykliske diisocyanater, regnet i forhold til den samlede mængde diisocyanater i trin 1 og 2, andrager 5-80 vægt%, fortrinsvis 5-60 vægt% og især 10-40 vægt%. Til reaktionen i det andet trin andrager molforholdet OH-grupper : NCO-grupper, udtrykt som kvotienten af OH-grupperne delt med isocyanatgrupper, 0,5 - 1,0, fortrinsvis 0,6 - 0,8, regnet i forhold til resterende OH-grupper.

Ved udvælgelsen af de dicykliske diisocyanater er det vigtigt, at reaktiviteten af deres isocyanatgrupper i forhold til hydroxylgrupper ligger højere end reaktiviteten af reaktivfortynderens endestillede isocyanatgrupper. Således er i første række diaryldiisocyanater egnede. 4,4'-diphenylmethandiisocyanat og/eller substitueret 4,4'-diphenylmethandiisocyanat foretrækkes. Noget mindre egnet er 4,4'-dicyklohexylmethandiisocyanat, der formelt skal opfattes som det første hydrogeneringsprodukt.

Til gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen foretrækkes det at gennemføre omsætningen af diisocyanaterne med flerfunktionelle alkoholer ved forhøjet temperatur. Egnede er temperaturer mellem 40 og 100°C, fortrinsvis mellem 80 og 95°C. Ved laboratoriemængder (ca. 1 kg) har en reaktionstid på ca. 1 time for det første reaktionstrin og på 2-20 timer for det andet reaktionstrin vist sig fordelagtigt. Temperaturen androg derved ca. 80°C. I hvert tilfælde opnås reaktionsafslutningen, når antallet af isocyanatgrupper ikke længere synker. Dette kan konstateres analytisk ved titrering af isocyanatgrupperne og er eksempelvis tilfældet efter 2-5

dage ved stuetemperatur.

Fremgangsmådeprodukterne udviser en væsentligt formindsket andel af frie, monomere, monocykliske og også af frie, monomere dicykliske diisocyanater. Således forekom der ved anvendelse af præpolymererne over store flader ved forhøjede temperaturer, altså ca. 80-100°C, ingen gener som følge af flygtige monocykliske diisocyanater. En yderligere fordel ved fremgangsmådeprodukterne er den relativt ringe viskositet, som f.eks. gør dem egnede til opløsningsmiddelfrie klæbestofanvendelser.

Præpolymererne fremstillet ifølge opfindelsen egner sig som sådanne eller som opløsning i organiske opløsningsmidler til klæbning af kunststoffer, især til kaschering af kunststoffolier. Herved kan sædvanlige hærdere, eventuelt flerfunktionelle højeremolekylære alkoholer, tilsættes (2-komponentsystemer), eller også kan overflader med defineret fugtighedsindhold direkte sammenklæbes med produkterne fremstillet ifølge opfindelsen. Folieforbindelser, der er fremstillet med produkterne fremstillet ifølge opfindelsen, udviser høj forarbejdningssikkerhed ved varmforseglinger. Dette kan muligvis føres tilbage til den formindskede andel af migrationsdygtige lavmolekylære produkter i præpolymererne.

Eksempel 1.

I en trehalset kolbe, der er forsynet med omrører, termometer og tørringsrør, blev 411,7 g af en polypropylenglycol (OH-tal 109 mg KOH/g) blandet med 104,4 g 2,4-toluylendiisocyanat og opvarmet under omrøring. Fra opnåelsen af en massetemperatur på 90°C blev der efter en halv time opnået en NCO-titreringsværdi på 4,56%, hvormed den teoretiske værdi på 4,88% var underskredet uvæsentligt. Efter tilsætning af 25 g 4,4'-diphenylmethandiisocyanat blev der videreomrørt ved 90°C i to timer, hvorefter der opnåedes et NCO-indhold på 4,61% (teoretisk 4,65%).

% monomert TDI: 0,085
% monomert MDI: 1,
Viskositet: 1510 mPa.s/60°C.

OH/NCO(1) = 1:1,5
OH/NCO(2) = 1:1, regnet i forhold til resterende OH fra trin 1.

Eksempel 2.

I det under 1) beskrevne apparatur blev den samme mængde af samme polyether omsat med 69,6 g 2,4-toluylendiisocyanat. Ved en reaktionstemperatur på 85°C i løbet af en time inklusive opvarmningstid lå det titrerede NCO-indhold med 3,41% tæt ved den beregnede værdi på 3,48%. Efter tilsætning af 80 g MDI og omrøring forblev blandingen natten over henstillet ved 60°C i tørreskab.

% monomert TDI: 0,03
% monomert MDI: 2,5
Viskositet: 1980 mPas/60°C

% NCO = 4,7 (teoretisk 4,77)
OH/NCO(1) = 1:1
OH/NCO(2) = 1:1,6, regnet i forhold til resterende OH fra trin 1.

Eksempel 3.

Som beskrevet under 1) og 2) blev den samme mængde af samme polyether bragt til omsætning med 87 g 2,4-toluylendiisocyanat. Efter ca. 1 1/4 time inklusive opvarmningstid ved 60-70°C blev der ved 4,5% NCO (4,2%) tilvejet 50 g MDI, videreadderet i to timer ved 70°C og henstillet natten over. % NCO = 4,59 (4,58).

% monomert TDI: 0,08
% monomert MDI: 1,5
Viskositet: 1390 mPas/60°C.

OH/NCO(1) = 1:1,25
OH/NCO(2) = 1:1,333,regnet i forhold til resterende OH

Den beskrevne fremgangsmåde kan også anvendes til polyestere i stedet for polyethere, hvorved der på grund af de primære OH-gruppers højere reaktionsevne skal arbejdes under milde betingelser for at udstrække tidsrummet til omfattelse af reaktionstrin 1.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af polyurethan-præpolymerer med endestillede isocyanatgrupper ud fra diisocyanater med forskellig reaktivitet og flerfunktionelle alkoholer, k e n d e t e g n e t ved, at man

- i et første reaktionstrin omsætter 2,4-toluylendiisocyanat med flerfunktionelle alkoholer i forholdet OH:NCO mellem 4 og 0,55 og efter afsluttet omsætning af praktisk taget alle hurtige NCO-grupper med en del af de tilstedeværende OH-grupper

- i et andet reaktionstrin i ækvimolær mængde eller i overskud, regnet i forhold til endnu frie OH-grupper, tilsætter et symmetrisk dicyklisk diisocyanat, der er mere reaktivt sammenlignet med det fra trin 1 kommende 2,4-toluylendiisocyanats mindre reaktive NCO-grupper,

hvorved der om ønsket anvendes sædvanlige katalysatorer og/eller forhøjede temperaturer.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som flerfunktionelle alkoholer anvendes flerfunktionelle sekundære alkoholer.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der som mere reaktive diisocyanater i reaktionstrin 2 anvendes 4,4-diphenylmethandiisocyanat og/eller 4,4-dicyklohexylmethan-diisocyanat.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at molforholdet OH-grupper:NCO-grupper indstilles mellem 0,6 og 1,0 i reaktionstrin 1.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at molforholdet OH-grupper:NCO-grupper indstilles mellem 0,5 og 1, fortrinsvis mellem 9,6 og 0,8, i

det andet reaktionstrin.

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at der som flerfunktionelle alkoholer anvendes primære eller sekundære alifatiske alkoholer med 2 til 6 og fortrinsvis 2 til 4 hydroxylgrupper.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at der som flerfunktionelle alkoholer anvendes dioler med 2-5 carbonatomer, trioler med 3-6 carbonatomer, tetraoler med 4-8 carbonatomer, OH-funktionelle polyestere og/eller OH-funktionelle polyethere med molekylvægte indtil 10.000, fortrinsvis 1000-5000.

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at de to reaktionstrin gennemføres ved temperaturer mellem 40 og 100°C, fortrinsvis mellem 80 og 95°C.

9. Anvendelse af fremgangsmådeprodukterne ifølge ethvert af kravene 1-8 sammen med sædvanlige hærdere og/eller fugtighed, om ønsket i nærværelse af organiske opløsningsmidler og sædvanlige acceleratorer, til sammenklæbning af plastgenstande, især folier.

10. Anvendelse ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at sammenklæbningen gennemføres ved temperaturer mellem 70 og 120°C.