



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 931

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 18/83

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2446 536

(22) 08.11.82

(45) 25.07.84

(71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS; SCHWARZHEIDE, DD
(72) REESE, HANS-JUERGEN, DIPL.-CHEM.; BAUM, LOTHAR; REICHEL, MICHAEL, DIPL.-CHEM.;
MUELLER-HAGEN, GERD, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
TISCHER, GERLINDE, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG THIXOTROPER URETHANHALTIGER ISOCYANATE

(57) Die Erfindung wird zur Herstellung spezieller Isocyanatkomponenten für Polyurethane und für Kleb- oder Fugenmassen angewendet. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind nach einer einfachen Technologie unter Ausschluß zusätzlicher Feuchtigkeit, bei Wegfall spezieller Mischaggregate und Vermeidung der Staubbildung thixotrope urethanhaltige Isocyanate herzustellen, dabei soll das Isocyanat speziell modifiziert und Einfluß auf den Verlauf der Thixotropiermittelsynthese genommen werden. Die Aufgabe wird gelöst, indem zum Isocyanat eine Mischung aus primärem Di- und/oder Polyamin und einem Zwei- und/oder mehrwertigem Alkohol gegeben wird, wobei die Thixotropiermittelsynthese im Einstufenverfahren im Isocyanat selbst erfolgt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung thixotroper urethanhaltiger Isocyanate

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung thixotroper, urethanhaltiger Isocyanate, die sich sowohl als Isocyanatkomponente bei der Herstellung von Polyurethanen als auch als Kleb- oder Fugenmassen eignen.

Diese thixotropen urethanhaltigen Isocyanate werden u. a. verwendet, wenn damit hergestellte Polyurethangießteile vor Erreichung des Gelzustandes in ihrer räumlichen Lage verändert oder wenn vergossene oder geklebte Teile noch nachträglich in ihrer Lage verändert oder justiert werden müssen. Desweiteren werden thixotrope urethanmodifizierte Isocyanate in Kombination mit thixotropen Polyolkomponenten zur Verbesserung des Thixotropiegrades und der Verarbeitbarkeit der Reaktionsmischung eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß zur Thixotropierung von urethanhaltigen Isocyanaten sogenannte Thixotropiermittel eingearbeitet werden. Als Thixotropiermittel sind eine Reihe von verschiedenen Feststoffen bekannt, wie z. B. Ruß, naßgefällte pyrogene Kieselsäuren, gefälltes Kalziumcarbonat, gemahlene Asbestfasern, Talkum, Montmorillonite, hydriertes Rizinusöl, Metallstearate. Für diese Thixotropiermittel ist charakteristisch,

daß die Teilchen einen hohen Dispersionsgrad, eine große spezifische Oberfläche, sowie eine niedrige Schüttdichte besitzen. Daraus ergeben sich erhebliche Nachteile bei der Herstellung thixotroper, urethanhaltiger Isocyanate. Den genannten festen Thixotropiermitteln haften sehr leicht größere Mengen Feuchtigkeit an, welche mit dem Isocyanat unerwünschte Reaktionen eingeht. Einige organische Thixotropiermittel (z. B. hydriertes Rizinusöl) sind durch ihren Gehalt an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen und dadurch hervorgerufenen unerwünschten Reaktionen nicht geeignet. Desweiteren erfordert die Herstellung thixotroper, urethanmodifizierter Isocyanate zwei Verfahrensschritte, die Modifizierung des Isocyanats und die Thixotropierung mit Feststoffen. Da die Einnischung der Thixotropiermittel außerdem spezielle Mischaggregate (z. B. Knetter) erfordert, ergibt sich daraus ein weiterer Nachteil dieser Thixotropierverfahren mit Feststoffen. Weiterhin neigen diese Thixotropiermittel zur Staubbildung.

Gemäß DE-OS 2 902 469 ist bekannt Isocyanate durch Isocyanato-harnstoffe, hergestellt durch Einarbeiten von Wasser oder wasserabspaltenden Substanzen in spezielle Isocyanatzusammensetzungen, in flüssige oder pastenförmige Suspensionen zu überführen. Das Verfahren hat die Nachteile, daß man in einem Mehrstufenverfahren eine flüssige oder pastenförmige Suspension erhält, die sich bei 80 °C verflüssigt. Desweiteren zeigen diese Suspensionen kein ausgeprägtes thixotropes Verhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, thixotrope urethanhaltige Isocyanate nach einer einfachen Technologie herzustellen, wobei das Isocyanat nicht zusätzlich mit Feuchtigkeit reagieren darf und der Einsatz spezieller Mischaggregate und Staubbildung vermieden werden sollen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, das urethanhaltige Isocyanat speziell zu modifizieren

und auf den Verlauf der Thixotropiermittelsynthese Einfluß zu nehmen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Thixotropiermittelsynthese und die Modifizierung des Isocyanats durch Urethanbildung durch Zugabe einer Mischung aus primären Mono- und/oder Polyamin und einem zwei- und/oder mehrwertigen Alkohol zum Isocyanat in einem Einstufenverfahren in diesem selbst erfolgt.

Isocyanate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren thixotropiert und gleichzeitig durch Prepolymerbildung urethanmodifiziert werden, sind Isocyanate die an einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest zwei oder mehr Isocyanatgruppen tragen, wobei bevorzugt Diisocyanate oder Diisocyanatgemische verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich als Mono- und/oder Polyamine alle aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Amine die im Molekül eine oder mehr NH_2 -Gruppen aufweisen, wobei unter Polyamine sowohl Amine mit zwei als auch mit mehreren NH_2 -Gruppen pro Molekül zu verstehen sind.

Bevorzugt sind jedoch solche Amine oder Amingemische geeignet, die bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegen oder sich als Feststoffe im mitverwendeten zwei- und/oder mehrwertigen Alkohol lösen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das primäre Mono- und/oder Polyamin in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-% vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% mit dem zwei- und/oder mehrwertigen Alkohol gemischt, so daß diese Mischung im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Durch Dosierung dieses Gemisches aus primären Mono- und/oder Polyamin und zwei- und/oder mehrwertigen Alkohol zum Isocyanat bei gleichzeitiger Durchmischung mit einem Schnellrührer wird erfindungsgemäß die Thixotropiermittelsynthese und gleichzeitig die Urethanbildung im Isocyanat bewirkt. Der Anteil des unter Rühren zugesetzten erfindungsgemäßen Gemisches zum Isocyanat richtet sich sowohl nach den verwendeten Mischungsbestandteilen als auch nach dem vorgesehenen Verwendungszweck des thixotropen urethanhaltigen Isocyanates. Im allgemeinen wird die erfindungsgemäße Mischung, bestehend aus primären Mono- und/oder Polyamin und zwei- und/oder mehrwertigen Alkohol dem Isocyanat in Anteilen von 1 bis

80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Isocyanat zugesetzt.

Die dabei ablaufenden Reaktionen der Thixotropierung und Urethanbildung erfolgen unter Wärmeentwicklung, wobei sich je nach Ausgangssubstanzen eine äußere Kühlung des Reaktionsgemisches erforderlich machen kann. Während des gesamten Reaktionsverlaufes ist das Reaktionsgemisch gegebenenfalls zu rühren.

Je nach verwendetem Amin oder Amingemisch und verwendetem Alkohol ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine abgestimmte Einstellung zwischen Isocyanatmodifizierung durch Urethanbildung, Prepolymersynthese und Thixotropierung möglich. Desweiteren ist eine Zugabe von Lösungsmitteln oder Weichmachern, Füll- und Farbstoffen vor oder während der Thixotropierung und Urethanbildung zum Isocyanat zur weiteren Modifizierung möglich.

Nach Abkühlung der Reaktionsmischung liegt ein thixotropes urethanhaltiges Isocyanat vor, das nach einer einfachen Technologie hergestellt wurde unter Ausschluß des Zuganges zusätzlicher Feuchtigkeit und bei Wegfall spezieller Mischaggregate. Eine Staubbildung wird außerdem vermieden. Die so hergestellten thixotropen urethanhaltigen Isocyanate eignen sich als Kleb- und Fugenmasse und als Isocyanatkomponente.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

18 g eines Kondensationsproduktes aus Anilin und Formaldehyd bestehend aus ca. 60 % Diamin und 40 % höherkondensierte Produkte werden in 72 g Dipropylenglykol gelöst. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren zu 410 g Toluylendiisocyanat zugegeben. Sofort nach dem Verrühren beginnt die Mischung unter Erwärmung eine cremartige thixotrope Konsistenz anzunehmen. Eine äußere Kühlung der Reaktionsmischung zur Steuerung der Urethanbildung ist je nach Ansatzgröße erforderlich. Nach Abkühlen des thixotropen urethanhaltigen Isocyanats ist dieses gebrauchsfähig. Das so hergestellte thixotrope urethanhaltige Isocyanat besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle,

das mit einem Rotationsviskosimeter bei 20 °C gemessen wurde, sowie einen NCO-Gehalt von 30,8 %

Schergefälle (S ⁻¹)	scheinbare Viskosität (mPas)
16600	1,0
11000	1,8
8420	3,0
6300	5,4
5350	9,0
4540	16,2

Ausführungsbeispiel 2

15 g eines Kondensationsproduktes aus Anilin und Formaldehyd bestehend aus ca. 60 % Diamin und 40 % höherkondensierte Produkte werden in 60 g Dipropylenglykol gelöst. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren zu einer Mischung aus 325 g Toluyldiisocyanat und 100 g Toluol zugegeben. Sofort nach dem Verrühren beginnt die Mischung unter Erwärmung eine kremartige thixotrope Konsistenz anzunehmen. Zur Steuerung der Urethanbildung (Prepolymersynthese) ist eine äußere Kühlung der Reaktionsmischung erforderlich.

Nach Abkühlen des thixotropen urethanhaltigen Isocyanats ist dieses gebrauchsfähig. Das so hergestellte thixotrope urethanhaltige Isocyanat besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle, das mit einem Rotationsviskosimeter bei 20 °C gemessen wurde, sowie einen NCO-Gehalt von 24,7 %.

Schergefälle (S ⁻¹)	scheinbare Viskosität (mPas)
1,8	10600
3,0	6790
5,4	4180
9,0	2880
16,2	1940
27,0	1390
48,6	914

Ausführungsbeispiel 3

7 g eines Kondensationsproduktes aus Anilin und Formaldehyd, bestehend aus ca. 60 % Diamin und 40 % höherkondensierte Produkte werden in 62 g Dipropylenglykol gelöst. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren zu einer Mischung aus 272 g Diphenylmethandiisocyanat NCO-Äquivalentgewicht 125 und 159 g Toluylendiisocyanat zugegeben. Sofort nach dem Verrühren beginnt die Mischung unter Erwärmung eine kremartige thixotrope Konsistenz anzunehmen. Zur Steuerung der Urethanbildung (Prepolymersynthese) ist eine äußere Kühlung der Reaktionsmischung erforderlich. Nach Abkühlen des thixotropen urethanhaltigen Isocyanats ist dieses gebrauchsfähig. Das so hergestellte thixotrope urethanhaltige Isocyanat besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle, sowie einen NCO-Gehalt von 25,6 %.

Ausführungsbeispiel 4

15 g eines Kondensationsproduktes aus Anilin und Formaldehyd bestehend aus ca. 60 % Diamin und 40 % höherkondensierter Produkte werden in einer Mischung aus 190 g eines Polypropylendiols (OH-Zahl 59 mg KOH/g) und 95 g eines Polypropylenpolyethylen-triols (OH-Zahl 36 mg KOH/g) gelöst. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren zu einer Mischung aus 150 g Toluylendiisocyanat und 50 g eines flüssigen Chlorparaffins zugegeben. Sofort nach dem Verrühren beginnt unter leichter Erwärmung die Mischung eine kremartige thixotrope Konsistenz anzunehmen. Eine zusätzliche äußere Kühlung ist nicht erforderlich. Nach Abkühlen des thixotropen urethanhaltigen Isocyanats ist dieses gebrauchsfähig. Das so hergestellte thixotrope urethanhaltige Isocyanat besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle, sowie einen NCO-Gehalt von 11,0 %

Schergefälle (S^{-1})	scheinbare Viskosität (mPas)
0,3	494000
0,6	285000
1,0	188000
1,8	115000

Schergefälle (S^{-1})	scheinbare Viskosität (mPas)
3,0	75000
5,4	46400

Ausführungsbeispiel 5

28 g Anilin werden mit 322 g eines Polypropylendiols (OH-Zahl 56 mg KOH/g) gemischt. Diese Mischung wird unter ständigem Rühren zu 650 g Diphenylmethandiisocyanat (NCO-Äquivalentgewicht 145) zugegeben.

Sofort nach dem Verrühren beginnt die Mischung unter leichter Erwärmung eine kremartige thixotrope Konsistenz anzunehmen. Eine zusätzliche äußere Kühlung ist nicht erforderlich. Nach Abkühlen des thixotropen urethanhaltigen Isocyanats ist dieses gebrauchsfähig. Das so hergestellte thixotrope urethanhaltige Isocyanat besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle, sowie einen NCO-Gehalt von 16,0 %.

Schergefälle (S^{-1})	scheinbare Viskosität (mPas)
0,1	46100
0,2	34500
0,4	23600
0,8	15100
1,6	8600
3,2	5800

Ausführungsbeispiel 6

10 g eines Kondensationsproduktes aus Anilin und Formaldehyd bestehend aus ca. 60 % Diamin und 40 % höherkondensierte Produkte werden mit 5 g reinem Anilin in 335 g eines Polypropylendiols (OH-Zahl 56 mg KOH/g) gelöst. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren zu 650 g Diphenylmethandiisocyanat (NCO-Äquivalentgewicht 145) zugegeben. Sofort nach dem Verrühren beginnt die Mischung unter leichter Erwärmung eine kremartige thixotrope Konsistenz anzunehmen. Eine zusätzliche äußere Kühlung

ist nicht erforderlich. Nach Abkühlen des thixotropen urethanhaltigen Isocyanats ist dieses gebrauchsfähig. Das so hergestellte thixotrope urethanhaltige Isocyanat besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle, sowie einen NCO-Gehalt von 16,8 %.

Schergefälle (S^{-1})	scheinbare Viskosität (mPas)
0,1	60500
0,2	48300
0,4	37800
0,8	26700
1,6	15200
3,2	8500

Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung thixotroper, urethanhaltiger Isocyanate dadurch gekennzeichnet, daß die Thixotropiermittelsynthese und die Modifizierung des Isocyanats durch Urethanbildung durch Zugabe einer Mischung aus primären Mono- und/oder Polyamin und einem zwei- und/oder mehrwertigen Alkohol zum Isocyanat in einem Einstufenverfahren in diesem selbst erfolgt.