



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 002 570 T2 2007.09.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 597 300 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 002 570.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/004895**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 712 857.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/076529**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.02.2004**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **10.09.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.11.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 65/26 (2006.01)**

C08G 65/30 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

372361 21.02.2003 US

(73) Patentinhaber:

Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pa., US

(74) Vertreter:

**Perchenek, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
51373 Leverkusen**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**ANDERSON, L., Nathan, Charleston, WV 25314,
US; HAIDER, W., Karl, Hurricane, WV 25526, US;
HEADLEY, J., Keith, Paden City, WV 26159, US;
INGOLD, A., Kerry, Pittsburgh, PA 15243, US;
DOERGE, P., Herman, Sedona, AZ 86351, US**

(54) Bezeichnung: **HERSTELLVERFAHREN FÜR AMININIITIERTE POLYETHERPOLYOLE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines klaren, aminitierten Polyetherpolyols. Die Polyetherpolyole können zur Herstellung fester Formschaumstoffe verwendet werden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyetherpolyole sind bekanntermaßen zur Herstellung von Hartpolyurethan und Polyurethan-Polyisocyanurat-Schaumstoffen zweckdienlich. Bei einem der häufigsten Verfahren zur Herstellung dieser Polyole wird ein mehrwertiger Alkohol, wie z.B. Saccharose, mit einem Alkylenoxid, wie z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid, in Gegenwart eines alkalischen Katalysators, wie z.B. Natriumhydroxid, umgesetzt. Vor der Verwendung zur Herstellung von Schaumstoffen müssen jegliche alkalische Katalysatoren im Polyol neutralisiert und/oder entfernt werden, um sicherzustellen, dass der Katalysator die Reaktion zwischen Polyol und einem anderen reaktiven Material, wie z.B. einem Polyisocyanat, nicht beeinträchtigt. Dies wird normalerweise durch den Zusatz einer Säure erreicht, um den alkalischen Katalysator zu neutralisieren. Diese Neutralisation führt meist zur Ausfällung eines festen Salzes im Polyol, wobei das Salz abfiltriert werden kann. Der entfernte Feststoff wird normalerweise als Filterkuchen bezeichnet. Traditionellerweise wurde Schwefelsäure zur Neutralisation von Polyolen eingesetzt.

[0003] Das US-Patent 4.430.490 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Polyetherpolyols aus einem mehrwertigen Alkohol, worin der alkalische Katalysator mit einer Hydroxycarbonsäure neutralisiert wird, die im Polyol löslich ist. Die Verwendung dieser Hydroxycarbonsäure zur Neutralisation des alkalischen Katalysators ermöglicht den Erhalt eines klaren Polyolprodukts, das vor seiner Verwendung filtriert werden muss und nicht zur Bildung eines Filterkuchens beiträgt, der entsorgt werden muss. Das US-Patent 4.430.490 ist jedoch auf die Herstellung von Polyetherpolyolen aus mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Saccharose, beschränkt.

[0004] Das US-Patent 4.521.548 lehrt, dass der zur Herstellung der darin geoffenbarten Polyetherpolyole verwendete alkalische Katalysator mit Ameisensäure neutralisiert werden kann. Ein Vorteil der Neutralisation mit Ameisensäure ist auch die Löslichkeit des Reaktionsprodukts der Ameisensäure und des alkalischen Katalysators im Produktpolyol.

[0005] Die japanischen Zusammenfassungen 5716891A und 57168918 lehren, dass die Neutralisation des alkalischen Katalysators, der bei der Herstellung der darin geoffenbarten aminitierten Polyether eingesetzt wird, durch Zusatz von Oxalsäure in Mengen erreicht werden kann, die ausreichen, um den alkalischen Katalysator zu neutralisieren. Einige der gebildeten Oxalatsalze sind jedoch im Produktpolyol unlöslich. Nachdem der Katalysator durch Oxalsäure neutralisiert wurde, muss das Produkt entgast werden, um das Polyetherpolyol zu erhalten.

[0006] Das US-Patent 4.877.879 lehrt, dass die Neutralisation des alkalischen Katalysators, der bei der Herstellung von darin geoffenbarten aminitierten Polyethern eingesetzt wird, durch Zusatz von Ameisensäure in einem deutlichen (d.h. mehr als 300%igen) stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf die Menge des zu neutralisierenden alkalischen Katalysators, erreicht werden kann. Die Ameisensäure erzeugt nicht nur ein Salz, das im Produktamin löslich ist, sondern auch Wasserstoff, der – wie darin gelehrt wird – zur Stabilität des Polyethers beiträgt.

[0007] Das US-Patent 5.786.405 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines klaren, aminitierten Polyetherpolyols durch Epoxidierung eines Amins in Gegenwart von Kaliumhydroxid und, nach Beendigung der Epoxidierung, Zusatz von Milchsäure zum epoxidierten Gemisch in einer Menge, die ausreicht, um jegliches verbleibendes Alkalimetallhydrid zu neutralisieren. Es ist von Vorteil, Polyole mit Milchsäure zu neutralisieren, da Milchsäure während der Neutralisation ein Lactatsalz, wie z.B. Kaliumlactat, bildet, das im Polyol löslich ist und somit keinen weiteren Schritt zur Entfernung erfordert. Die größten Probleme im Zusammenhang mit mit Milchsäure neutralisierten Polyolen sind die erhöhte Reaktivität und der hohe Druck während der Polyurethanschaumbildungsreaktion. Hohe Reaktivität führt zu unzureichendem Fluss und somit zu unvollständigem Ausfüllen der Hohlräume der Form, während erhöhter Druck zu einer Verformung der fertigen Teile führen kann, vor allem wenn ein Schaumstoff hinter eine dünne Hülle gegossen wird, wie etwa bei Anwendungen wie Türen und Warmwasserbereitern.

[0008] Überraschenderweise wurde nun herausgefunden, dass eine Verringerung der Katalysatormenge, die

während der Polyolsynthese eingesetzt wird, und das frühere Zusetzen des Katalysators während der Epoxidierungsreaktion nach einer Milchsäureneutralisation ein kurzkettiges Polyol ergibt, das ähnliche Schaumstoff-Verarbeitungscharakteristika aufweist wie herkömmliches schwefelsäureneutralisiertes Polyol.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines klaren, aminitierten Polyetherpolyols, worin jeglicher verbleibender alkalischer Katalysator aus dem Polyolherstellungsverfahren neutralisiert wird.

[0010] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines klaren, aminitierten Polyetherpolyols, worin jeglicher verbleibender alkalischer Katalysator auf eine Weise neutralisiert wird, die keine großen Mengen an festem Abfall ergibt.

[0011] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von aminitierten milchsäureneutralisierten Polyolen, die während der Bildung von Polyurethanhartschäumstoff ähnliche Verarbeitungscharakteristika aufweisen wie schwefelsäureneutralisierte Polyole.

[0012] Diese und weitere Ziele, die sich für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung ergeben, werden durch Epoxidierung einesamins, wie z.B. Toluoldiamin (TDA), in Gegenwart eines alkalischen Katalysators erreicht, worin der alkalische Katalysator in einer geringeren Menge und früher im Epoxidierungsprozess zugesetzt wird als beim herkömmlichen Schwefelsäure-Neutralisationsverfahren. Nach Beendigung der Epoxidierung wird eine Hydroxycarbonsäure in einer Menge zugesetzt, die ausreicht, um jeglichen restlichen alkalischen Katalysator zu neutralisieren.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von klaren, aminitierten Polyetherpolyolen, die im Wesentlichen frei von restlichem alkalischem Katalysator sind. Die Polyetherpolyole enthalten Salze von Hydroxycarbonsäuren, die im Polyetherpolyol löslich sind und nachfolgende Reaktionen des Polyols mit anderen reaktiven Materialien nicht beeinträchtigen.

[0014] Die Polyole werden durch Umsetzung eines Alkylenoxids mit einem Amin mit einer Aminfunktionalität von zumindest 2 in Gegenwart eines alkalischen Katalysators hergestellt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird der alkalische Katalysator nach 5 bis 30 Prozent des Gesamtzusatzes an Alkylenoxid zugesetzt. Die zugesetzte Menge an alkalischem Katalysator beträgt 0,001 bis 0,07 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Polyols, vorzugsweise 0,03 bis 0,07 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Polyols.

[0015] Die bei der Umsetzung der vorliegenden Erfindung zweckdienlichen Amine weisen eine Aminfunktionalität von zumindest 1, vorzugsweise 1 bis 3, noch bevorzugter 1 bis 2, auf. Ein primäres Amin, $R-NH_2$, reagiert mit Epoxiden unter Bildung zweier Hydroxylgruppen. Beispielsweise kann RNH_2 mit 2 mol Ethylenoxid reagieren, um $HO-CH_2CH_2-NR-CH_2CH_2OH$ zu ergeben. Deshalb ergibt eine Aminfunktionalität von 1 in diesem Fall eine Polyolfunktionalität von 2. Beispiele für geeignete Amine umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf aromatische Amine, wie z.B. rohes Toluoldiamin, das durch Nitration von Toluol, gefolgt von Reduktion erhalten wird, 2,3-Toluoldiamin, 3,4-Toluoldiamin, 2,4-Toluoldiamin und 2,6-Toluoldiamin oder Gemische davon, Anilin, 4,4'-Methyldianilin, methylenverbrückte Polyphenylpolyamine aus Isomeren von Methyldianilin und Triaminen oder Polyamine mit höherem Molekulargewicht, die durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd durch auf dem Gebiet der Erfindung bekannte Verfahren erhalten werden, Ammoniak, Alkanolamine, wie z.B. Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, organische Amine, wie z.B. Methylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin und dergleichen, und Mannich-Reaktionsprodukte von Phenol oder substituierten Phenolen mit Alkanolaminen und Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Gemische der oben genannten Amine können ebenfalls eingesetzt werden. Gemische aus 2,3-Toluoldiamin und 3,4-Toluoldiamin (auch bekannt als o-TDA) sind bevorzugt.

[0016] Beispiele für Alkylenoxide, die zur Herstellung der Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung zweckdienlich sind, umfassen: Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Gemische dieser Alkylenoxide. Die Alkylenoxide können als Gemische zugesetzt werden oder nacheinander zugesetzt werden, um Blockcopolymer herzustellen. Vorzugsweise werden zuerst, bezogen auf die Gesamtmenge an zuzusetzendem Alkylenoxid, 20–40 % Ethylenoxid zugesetzt, dann, bezogen auf die Gesamtmenge an zuzusetzendem Alkylenoxid, 60–80 % Propylenoxid.

[0017] Im Prinzip kann jedes beliebige alkalische Material verwendet werden, das in der Lage ist, die Epoxidierungsreaktion der vorliegenden Erfindung zu katalysieren. Spezifische alkalische Katalysatoren, die sich als besonders zweckdienlich herausgestellt haben, umfassen Kaliumhydroxid, Cäsiumhydroxid und Natriumhydroxid.

[0018] Die Epoxidierungsreaktion gemäß der vorliegenden Erfindung findet durch Kontaktieren des Amins mit einer Aminfunktionalität von zumindest 1 mit dem/den Alkylenoxid(en) bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 90 bis 180 °C unter mäßig erhöhtem Druck in Gegenwart des alkalischen Katalysators statt. Gemäß einem bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung ist das Alkylenoxid ein Block Ethylenoxid, vorzugsweise 20–40 % des gesamten zuzusetzenden Oxids, gefolgt von einem Block Propylenoxid, vorzugsweise 60–80 % des gesamten zuzusetzenden Oxids. Vorzugsweise werden, nachdem 5 bis 30 % des gesamten zuzusetzenden Alkylenoxids mit einem Amin kontaktiert und reagieren gelassen wurden, 0,001 bis 0,07 Gew.-% des Katalysators, bezogen auf das Gewicht des fertigen Polyols, zum Epoxidierungsgemisch zugesetzt, und schließlich wird die restliche Menge Alkylenoxid zugesetzt, um die Epoxidierung des Polyols abzuschließen.

[0019] Das Epoxidierungsprodukt weist im Allgemeinen eine Hydroxylzahl von zumindest 200, vorzugsweise im Bereich von 300 bis 500, auf. Die Molekulargewichte der Polyetherpolyole der vorliegenden Erfindung (das Zahlenmittel, bestimmt durch Endgruppenanalyse, und die nominale Funktionalität des Polyols) liegen im Allgemeinen im Bereich von 150 bis 1.200, vorzugsweise 200 bis 800, insbesondere 500 bis 700.

[0020] Nachdem das Polyol hergestellt wurde, wird das resultierende Reaktionsgemisch, das den alkalischen Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 0,07 Gew.-% enthält, mit einer Hydroxycarbonsäure neutralisiert. Neutralisation kann erreicht werden, indem die Hydroxycarbonsäure bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei etwa 90 °C, unter Rühren mit dem Reaktionsgemisch vermischt wird. Das Reaktionsgemisch kann bei leicht basischem oder leicht saurem pH gehalten werden, d.h. bei einem pH von 2 bis 9. Die Säure wird in einer Menge von 0,70 bis 1,30, vorzugsweise 1,05 bis 1,15, Äquivalenten Carbonsäure pro Äquivalent Alkalimetallhydroxid, das für die Alkoxylierung eingesetzt wurde, zugesetzt. Der neutralisierte Katalysator muss im Polyetherpolyol löslich sein, sodass das aminitierte Polyolprodukt in einer Polyurethan-Schaumstoffbildungsvorrichtung eingesetzt werden kann, ohne dass große Mengen an festem Abfall gebildet werden.

[0021] Beispiele für Hydroxycarbonsäuren, die bei der Umsetzung der Erfindung zweckdienlich sind, umfassen: Milchsäure, Salicylsäure, substituierte Salicylsäuren wie z.B. 2-Hydroxy-3-methylbenzoesäure, 2-Hydroxy-4-methylbenzoesäure und Kombinationen dieser Säuren. Milchsäure ist noch bevorzugter.

[0022] Das neutralisierten Polyetherpolyol-Reaktionsgemisch ist klar, d.h. frei von Trübungen, und kann direkt in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen eingesetzt werden. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen aus solchen Polyetherpolyolen sind Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung allgemein bekannt.

[0023] Im Allgemeinen wird ein Polyetherpolyol, wie z.B. ein gemäß der Erfindung hergestelltes, in Gegenwart eines Treibmittels mit einem organischen Polyisocyanat umgesetzt, um einen Polyurethanschaumstoff herzustellen. Jedes beliebige bekannte organische Polyisocyanat kann in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Geeignete Polyisocyanate umfassen aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate und Kombinationen davon. Repräsentativ für diese Arten sind Diisocyanate, wie z.B. m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, 1,6-Hexamethylenendiisocyanat, 1,4-Hexamethylenendiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, die Isomere von Hexahydrotoluoldiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1-Methylphenyl-2,4-phenyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Biphenyldiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyldiisocyanat und 3,3'-dimethyldiphenylpropan-4,4'-diisocyanat; Triisocyanate, wie z.B. 2,4,6-Toluoltriisocyanat; und Polyisocyanate, wie z.B. 4,4'-Dimethyldiphenylmethan-2,2',5,5'-tetraisocyanat und die Polymethylenpolyphenylisocyanate.

[0024] Auch ein rohes Polyisocyanat kann bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, wie z.B. rohes Toluoldiisocyanat, das durch Phosgenierung eines Gemischs von Toluoldiaminen erhalten wird. Bevorzugt undestillierte oder rohe Toluolpolyisocyanate sind im US-Patent 3.215.652 offenbart. Gleichmaßen sind auch undestillierte Polyisocyanate, wie z.B. methylenverbrückte Polyphenylpolyisocyanate, für die vorliegende Erfindung zweckdienlich, und diese werden durch Phosgenierung von Polyphenylpolymethylenpolyaminen erhalten, die durch bekannte Verfahren zur Kondensation von aromatischen Aminen, wie z.B. Anilin, mit Formaldehyd erhalten werden.

[0025] Geeignete modifizierte Diisocyanate oder Polyisocyanate können durch chemische Umsetzung von

Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten erhalten werden. Modifizierte Isocyanate, die bei der Umsetzung der vorliegenden Erfindung zweckdienlich sind, umfassen Isocyanate, die Estergruppen, Harnstoffgruppen, Biuretgruppen, Allophanatgruppen, Carbodiimidgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretdiongruppen und/oder Urethangruppen enthalten.

[0026] Noch bevorzugtere Polyisocyanate zur Herstellung von Hartpolyurethanen sind methylenverbrückte Polyphenylpolyisocyanate und Präpolymere von methylenverbrückten Polyphenylpolyisocyanaten mit einer mittleren Funktionalität von 2,0 bis 3,5, vorzugsweise 2,1 bis 3,1, Isocyanatgruppierungen pro Molekül und einem NCO-Gehalt von 28 bis 34 Gew.-%, und zwar aufgrund ihrer Fähigkeit, das Polyurethan zu vernetzen. Der Isocyanatindex (Verhältnis zwischen Isocyanat-Äquivalenten und Äquivalenten von aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen) beträgt vorzugsweise 0,9 bis 3,0, vorzugsweise 1,0 bis 2,0, insbesondere 1,0 bis 1,5.

[0027] Treibmittel, die bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen aus den aminitierten Polyetherpolyolen der vorliegenden Erfindung zweckdienlich sind, umfassen: Wasser, Fluorkohlenwasserstoffe, wie z.B. 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-142b), Chlordifluormethan (HCFC-22), Fluorkohlenwasserstoffe, wie z.B. 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a), 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa), 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea), 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (HFC-356mfm), perfluorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Perfluorpentan oder Perfluorhexan, Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Isomere von Pentan und Cyclopentan oder Gemische der oben genannten. Wasser, HCFC-141b, HCFC-22, HFC-245fa oder Gemische davon sind noch bevorzugter. Die verwendete Menge Treibmittel reicht vorzugsweise aus, um Schaumstoffe mit einer Dichte im Bereich von 1,0 bis 10 pcf (16 bis 80 kg/m³), vorzugsweise 2 bis 5 pcf (32 bis 80 kg/m³) zu erhalten.

[0028] Weitere Komponenten, die zur Herstellung der Polyurethane zweckdienlich sind, umfassen Katalysatoren, Tenside, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Antioxidantien, Flammverzögerungsmittel, Stabilisatoren und dergleichen.

[0029] Bei der Herstellung von Schaumstoffen auf Polyisocyanatbasis ist es im Allgemeinen von Vorteil, eine geringe Menge eines Tensids zu verwenden, um das schäumende Reaktionsgemisch zu stabilisieren, bis es Festigkeit erreicht. Solche Tenside umfassen vorteilhafterweise eine flüssige oder feste Organosiliciumverbindung. Andere, weniger bevorzugte Tenside umfassen Polyethylenglykolether von langkettigen Alkoholen, Tertiäramin- oder Alkanolaminsalze von langkettigen Alkylsulfatesestern, Alkylsulfon säureestern und Alkylarylsulfonsäuren. Solche Tenside werden in Mengen eingesetzt, die ausreichen, um das schäumende Reaktionsgemisch gegen Kollabieren und die Bildung von großen und ungleichmäßigen Zellen zu stabilisieren. Typischerweise reichen 0,5 bis 2 Gewichtsteile des Tensids pro 100 Teile Polyolzusammensetzung zu diesem Zweck aus.

[0030] Vorteilhafterweise werden ein oder mehrere Katalysatoren eingesetzt. Jeder beliebige Urethankatalysator kann verwendet werden, einschließlich der bekannten Tertiäraminverbindungen und Organometallverbindungen. Beispiele für geeignete Tertiäraminkatalysatoren umfassen Triethylendiamin, N-Methylmorpholin, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylcyclohexylamin, Tetramethylethylendiamin, 1-Methyl-4-dimethylaminoethylpiperazin, 3-Methoxy-N-dimethylpropylamin, N-Ethylmorpholin, Diethylethanolamin, N-Cocomorpholin, N,N-Dimethyl-N',N'-dimethylisopropylpropylendiamin, N,N-Diethyl-3-diethylaminopropylamin und Dimethylbenzylamin. Beispiele für geeignete Organometallkatalysatoren umfassen Organoquecksilber-, Organoblei-, Organoeisen- und Organozinnkatalysatoren, wobei Organozinnkatalysatoren bevorzugt sind. Geeignete Organozinnkatalysatoren umfassen Zinnsalze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutylzinn-di-2-ethylhexanat und Dibutylzinn-dilaurat. Metallsalze, wie z.B. Zinndichlorid, können ebenfalls als Katalysator für die Urethanreaktion dienen. Ein Katalysator für die Trimerisierung von Polyisocyanate, wie z.B. ein Alkalimetallalkoxid oder -carboxylat, oder bestimmte tertiäre Amine können gegebenenfalls ebenfalls hierin eingesetzt werden. Solche Katalysatoren werden in einer Menge eingesetzt, welche die Reaktionsgeschwindigkeit des Polyisocyanats messbar erhöht. Typische Mengen sind 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile Katalysator pro 100 Gewichtsteile Polyol. Beispiele für solche Katalysatoren umfassen die Kaliumsalze von Carbonsäuren, wie z.B. Kaliumoctoat, und das tertiäre Amin N,N',N'-Tris(3-dimethylaminopropyl)hexahydro-s-triazin.

[0031] Die beschriebenen Komponenten können eingesetzt werden, um Hartschaumstoff herzustellen. Die Hartschaumstoffe der vorliegenden Erfindung können in einem einstufigen Verfahren hergestellt werden, indem alle Bestandteile gleichzeitig miteinander umgesetzt werden, oder die Schaumstoffe können durch das so genannte „Quasipräpolymerverfahren“ hergestellt werden. Beim einstufigen Verfahren, bei dem die Schaumbildung unter Verwendung von Maschinen durchgeführt wird, können die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen, der Katalysator, Tenside, Treibmittel und optionale Additive separat dem Mischkopf zugeführt wer-

den, wo sie mit dem Polyisocyanat vereinigt werden, um das Polyurethanbildungsgemisch zu erhalten. Das Gemisch kann in einen geeigneten Behälter gegossen oder gespritzt oder je nach Bedarf geformt werden. Zur Verwendung von Maschinen mit einer beschränkten Anzahl an Komponentenleitungen zum Mischkopf wird am besten eine Vormischung aller Komponenten mit Ausnahme des Polyisocyanats eingesetzt. Dies vereinfacht das Zudosieren und Vermischen der Reaktionskomponenten, wenn das Polyurethanbildungsgemisch hergestellt wird.

[0032] Alternativ dazu können die Schaumstoffe durch das so genannte „Quasipräpolymerverfahren“ hergestellt werden. Bei diesem Verfahren wird ein Teil der Polyolkomponente in Abwesenheit von Katalysatoren mit der Polyisocyanatkomponente in einem solchen Verhältnis umgesetzt, dass, bezogen auf das Polyisocyanat, 10 Prozent bis 30 Prozent der freien Isocyanatgruppen umgesetzt werden. Um einen Schaumstoff herzustellen, wird der restliche Teil des Polyols zugesetzt, und die Komponenten werden in Gegenwart von Katalysatoren und weiteren geeigneten Additiven, wie z.B. Treibmitteln, Tensiden usw., miteinander umgesetzt. Weitere Additive können entweder zum Isocyanat-Präpolymer oder zum restlichen Polyol oder zu beiden zugesetzt werden, bevor die Komponenten vermischt werden, wodurch am Ende der Reaktion ein Polyurethan-Hartschaumstoff erhalten wird.

[0033] Die Polyurethanschaumstoffe dieser Erfindung sind in vielen Anwendungsbereichen zweckdienlich. Demgemäß können nicht nur harte Isolations Schaumstoffe hergestellt werden, sondern gemäß der Erfindung können auch leicht Sprühisolationen, starre Isolationsplatten, Lamine und viele andere Arten von Hartschaumstoffen hergestellt werden.

[0034] Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung. Sämtliche Teile und Prozentsätze in diesen Beispielen sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsteile und Gew.-%.

BEISPIELE

[0035] Die folgenden Materialien wurden in den Beispielen eingesetzt:

POLYOL A: Schwefelsäureneutralisierter, o-TDA-initiiertes Polyether von Ethylenoxid und Propylenoxid (37 Gew.-% EO, gefolgt von 63 Gew.-% PO) mit einer Funktionalität von 4 und einer OH-Zahl von etwa 385–405 mg KOH/g.

POLYOL B: Milchsäureneutralisierter, o-TDA-initiiertes Polyether von Ethylenoxid und Propylenoxid (35 Gew.-% EO, gefolgt von 65 Gew.-% PO) mit einer OH-Zahl von etwa 390 mg KOH/g und einer Funktionalität von etwa 4.

POLYOL C: Polyol auf Saccharose/Propylenglykol/Wasser-Basis (87:7:6) mit einer Funktionalität von 5,8 und einer OH-Zahl von 370 bis 390.

POLYOL D: Aromatisches Polyesterpolyol mit einer OH-Zahl von etwa 240 mg KOH/g, im Handel unter der Bezeichnung Stepanpol PS-2502A von Stepan Company erhältlich.

TENSID: Silicontensid, im Handel unter der Bezeichnung Tegostab® B-8462 von Goldschmidt Company erhältlich.

KATALYSATOR A: (Pentamethyldiethylentriamin) Tertiäraminkatalysator, im Handel unter dem Namen Desmoapid DV von Rhein Chemie Corporation erhältlich.

KATALYSATOR B: Dimethylcyclohexylamin, im Handel unter dem Namen Polycat 8 von Air Products erhältlich. HCFC-141 b: 1,1-Dichlor-1-fluorethan.

ISO: Polymeres Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Gruppengehalt von etwa 31,5 %, einer Funktionalität von etwa 2,8 und einer Viskosität von etwa 196 mPa·s bei 25 °C.

Beispiel 1: Herstellung des Polyols

[0036] o-Toluoldiamin (o-TDA) wurde in einen Reaktor gefüllt. Der Reaktor wurde dicht verschlossen, unter 1 bar Stickstoff gesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde auf 115 °C erhitzt. Die anfängliche Charge Ethylenoxid wurde wie in Tabelle 1 angeführt zugesetzt und vor dem Katalysatorzusatz ausreagieren gelassen, und dann wurde der Katalysator zugegeben. Nach dem KOH-Zusatz wurde die Stickstofffüllung ersetzt, und das Reaktionsgemisch wurde auf 150 °C erhitzt, wonach der Rest des Ethylenoxids zugesetzt wurde. Nach Ausreagierenlassen wurde der Propylenoxid-Block zugesetzt und ausreagieren gelassen. Sowohl EO als auch PO wurden mit einer Geschwindigkeit zugesetzt, die ausreichte, um den Gesamtreaktionsdruck zwischen 45 und 60 psi (absolut) zu halten. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 90 °C abgekühlt, und das KOH wurde mit 110 % der theoretischen Menge von 88%-iger wässriger Milchsäure neutralisiert. Nach der Neutralisation wurde ein leichtes Vakuum angelegt, um restliche Oxide zu entfernen. In Tabelle 1 sind spezifische Details und Chargengewichte angeführt.

Tabelle 1:

Polyol	Katalysator-Gehalt (Gew.-%)	vor KOH-Zusatz zugesetzte % Oxid	OH-Zahl (mg KOH/g)	Viskosität (mPa.s bei 25 °C)	Chargengewichte (g)
1*	0,2	37,0	415,7	11427	o-TDA - 2634 EO - 3287 PO - 5597
2*	0,1	37,0	408,9	13905	o-TDA - 2870 EO - 3581 PO - 6098
3	0,05	12,2	406,4	9487	o-TDA - 861 EO - 1077 PO - 1830
4	0,1	12,2	393	7770	o-TDA - 833 EO - 1041 PO - 1770
5	0,05	24,7	401,1	9567	o-TDA - 786 EO - 983 PO - 1670
6	0,1	24,7	394	8189	o-TDA - 900 EO - 1126 PO - 1913

* Vergleichsbeispiel

[0037] Wie in Tabelle 1 gezeigt wurde bei Polyol 1 und 2 einfach die KOH-Konzentration verringert, ohne dass der Vorgang sonst verändert worden wäre, was zu einer höheren Polyolviskosität führt. Zur Herstellung von Polyolen können jedoch niedrige Katalysatorkonzentrationen von nur 0,05 % eingesetzt werden, ohne dass die Viskosität über jene der 0,2 % Katalysator enthaltenden Proben steigt, wenn der Katalysator früher während des Alkyoxylierungsschritts zugesetzt wird.

Beispiel 2: Schaumformulierungen

[0038] Die Polyolkomponenten wurden in den in Tabelle 2 angeführten Teilen vereinigt, vermischt und vor ihrer Verwendung auf 26 °C gehalten. Die Isocyanatkomponente (102 g) wurde auf 26 °C gebracht und zum Polyolgemisch (100 g) zugesetzt. Dann wurde das Gemisch 12 s lang mit einem mechanischen Rührer gerührt, bevor es in den Probenbehälter des Hartschaumstoffrohrs gegossen wurde, wo die Verarbeitung von Schaumstoff charakterisiert wurde.

[0039] Das Hartschaumstoffrohr besteht aus einem 150 cm langen Stahlrohr mit einem Wassermantel (der auf 35 °C gehalten wird) und einem Innendurchmesser von 10 cm. Das Rohr ist mit einem Druckwandler ausgestattet, das mit der Innenwand des Rohrs bündig ist, etwa 10 cm über dem Boden des Rohrs. Die Innenseite des Rohrs ist mit einem Polyethylenfilm ausgekleidet, um zu verhindern, dass der Schaum an den Wänden des Rohrs haftet. Ein „Schwimmer“ mit Gegengewicht wird in das Rohr eingebracht und zeichnet die Schaumhöhe als Funktion der Zeit auf. Die Ausgabe des Schwimmers und des Druckwandlers werden digitalisiert und in einen PC eingegeben.

[0040] Ein Papierbecher mit der wie oben beschrieben hergestellten Probe wird am Boden des Hartschaumstoffrohrs platziert und festgeklemmt, und die Datenerfassung wird gestartet. Die Schaumhöhe und die Druckablesungen über der Zeit werden 600 s lang aufgezeichnet. Die maximale Anstiegshöhe und der maximale Druck der einzelnen Proben sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Zeitpunkt, an dem das Maximum in der zweiten Ableitung des Drucks mit der Zeit auftritt, ist in Tabelle 3 als T_{gel} angegeben.

Tabelle 2:

Komponente	Menge in Schaum 1*	Menge in Schaum 2	Menge in Schaum 3	Menge in Schaum 4*
POLYOL A	55,5	-	-	-
POLYOL 3	-	55,5	-	-
POLYOL 5	-	-	55,5	-
POLYOL B	-	-	-	55,5
POLYOL C	15,9	15,9	15,9	15,9
POLYOL D	7,9	7,9	7,9	7,9
TENSID	1,7	1,7	1,7	1,7
WASSER	1,7	1,7	1,7	1,7
KATALYSATOR A	0,2	0,2	0,2	0,2
KATALYSATOR B	0,2	0,2	0,2	0,2
ISO	1,2	1,2	1,2	1,2
HCFC 141b	16,9	16,9	16,9	16,9

* Vergleichsbeispiele

[0041] Das Verarbeitungsprofil der einzelnen Schaumsysteme wurde mithilfe des oben beschriebenen Schaumstoffrohrs überwacht, und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: RFT-Daten für mit wenig Katalysator geschäumtem Hartschaumstoff

<u>Schaum</u> gemäß Tabelle 2	<u>mittlere Steighöhe</u> (cm)	<u>mittlerer P_{max}</u> (hPa)	<u>mittlere T_{gel}</u> (s)
1*	107	128	107
2	106	134	116
3	105	134	98
4*	104	237	73

* Vergleichsbeispiele

[0042] Wie in Tabelle 3 angeführt weisen Schäume, die aus mit wenig KOH hergestelltem und mit Milchsäure neutralisierten Polyolen gemäß der Erfindung hergestellt werden, Gelzeiten und einen maximalen Druck beim Schäumen auf, die einem schwefelsäureneutralisierten Polyol (Polyol A) ähnlicher sind als jene, die mit milchsäureneutralisiertem Polyol (Polyol B) hergestellt werden.

[0043] Obwohl die Erfindung oben zum Zwecke der Veranschaulichung im Detail beschrieben wurde, versteht sich, dass solche Details nur diesem Zweck dienen und dass von Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung Variationen daran vorgenommen werden können, ohne vom Schutzzumfang der Ansprüche abzuweichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kurzkettigen Polyolen, umfassend das Kontaktieren einesamins mit zumindest einem Alkylenoxid, worin die Alkylenoxidmenge, die mit dem Amin kontaktiert wird, zwischen 5 und 30 % der gesamten zum Amin zuzusetzenden Alkylenoxidmenge liegt, das Zusetzen von, bezogen auf das Gewicht des fertigen Polyols, 0,001 bis 0,07 Gew.-% eines Alkalimetallhydroxidkatalysators, das Kontaktieren desamins mit der restlichen Menge Alkylenoxid und, nach Beendigung der Epoxidierung, das Zusetzen einer Hydroxycarbonsäure zum epoxidierten Gemisch.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Alkylenoxid ein Block Ethylenoxid gefolgt von einem Block Propylenoxid ist, worin die eingesetzte Menge Ethylenoxid, bezogen auf die Gesamtmenge Alkylenoxid, die zum Amin zugesetzt werden soll, 20–40 % beträgt und worin die eingesetzte Menge Propylenoxid, bezogen auf die Gesamtmenge Alkylenoxid, die zum Amin zugesetzt werden soll, 60–80 % beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Amin Orthotoluoldiamin ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Alkylenoxid Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder ein Gemisch daraus ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Polyol einen mittleren Hydroxylwert von zumindest 200 aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin das Polyol einen mittleren Hydroxylwert von 300 bis 500 aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Alkalimetallhydroxidkatalysator Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator, bezogen auf das Gewicht des Polyols, in einer Menge von 0,05 bis 0,07 Gew.-% zugesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator, bezogen auf das Gewicht des Polyols, in einer Menge von 0,03 bis 0,07 Gew.-% zugesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Hydroxycarbonsäure Milchsäure, Salicylsäure, substituierte Salicylsäure wie z.B. 2-Hydroxy-3-methylbenzoesäure, 2-Hydroxy-4-methylbenzoesäure oder ein Gemisch daraus ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, worin die Hydroxycarbonsäure Milchsäure ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Hydroxycarbonsäure in einer Menge von 0,70 bis 1,30 Äquivalenten Carbonsäure pro Äquivalent Alkalimetallhydroxid, das für die Alkoxylierung eingesetzt wird, zugesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, worin die Hydroxycarbonsäure in einer Menge von 1,05 bis 1,15 Äquivalenten Carbonsäure pro Äquivalent Alkalimetallhydroxid, das für die Alkoxylierung eingesetzt wird, zugesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, worin die Milchsäure in einer Menge von 0,70 bis 1,30 Äquivalenten Carbonsäure pro Äquivalent Alkalimetallhydroxid, das für die Alkoxylierung eingesetzt wird, zugesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen