

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 044 A7



Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 18/12
C 08 G 18/83
C 08 G 65/34

DEUTSCHES PATENTAMT

(2)	DD C 08 G / 316 177 3	(22)	30.05.88	(45)	03.10.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Baum, Lothar; Reichelt, Michael, Dipl.-Chem.; Reese, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Kühn, Brigitte; Schuster, Peter, Dipl.-Chem.; v. Malotki, Peter, Dipl.-Chem.; Jungrichter, Eva, Dipl.-Chem., DD				
(73)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, Schwarzheide, 7817, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung eines urethanhaltigen Mischpolyols mit verbesserter Funktionalität und niedriger Viskosität				

(55) Mischpolyol, urethanhaltig; Funktionalität; Viskosität; OH-funktionelle Verbindungen; Triol, stickstoffhaltig, stickstofffrei; Triolgemisch; Prozeßstufen; Polyurethanformstoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines urethanhaltigen Mischpolyols mit verbesserter Funktionalität und niedriger Viskosität. Das erfindungsgemäß hergestellte Mischpolyol wird in Kombination mit Isocyanaten für Polyurethankunststoffe insbesondere für harte Polyurethanformstoffe eingesetzt. Aufgabe und Ziel der Erfindung bestehen darin, daß durch Umsatz von festen Polyurethanprodukten auf Basis von Diphenylmethandiisocyanat mit speziellen OH-funktionellen Verbindungen unter geeigneten Verfahrensbedingungen und bei geeigneter Prozeßführung nach einem einfachen ökonomischen Verfahren ein urethanhaltiges Mischpolyol mit im Vergleich zum Stand der Technik erhöhter Funktionalität und niedriger Viskosität bei reproduzierbarer Qualität und guter Verarbeitbarkeit hergestellt wird. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Umsatz des festen Polyurethanproduktes mit der OH-funktionellen Verbindung, die aus einem stickstoffhaltigen Triol und einem stickstofffreien Triol im Verhältnis 1 zu 50 bis 10 zu 1 besteht, bei 493 K bis 333 K in zwei Prozeßstufen erfolgt, wobei die Triolzugabe beide Prozeßstufen verteilt wird.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung eines urethanhaltigen Mischpolyols mit verbesserter Funktionalität und niedriger Viskosität durch Umsatz von festen Polyurethanprodukten auf Basis von Diphenylmethandiisocyanat mit OH-funktionellen Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Umsatz mit den OH-funktionellen Verbindungen, die aus einem stickstoffhaltigen Triol und einem stickstofffreien Triol im Verhältnis 1 zu 50 bis 10 zu 1 bestehen, bei 493 K bis 333 K in zwei Prozeßstufen erfolgt, wobei die Triolzugabe auf beide Prozeßstufen verteilt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der ersten Prozeßstufe das stickstoffhaltige Triol als Gesamt- oder Teilmenge und gegebenenfalls in Kombination mit einer Teilmenge des stickstofffreien Triols umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der ersten Prozeßstufe das Verhältnis von Triol oder gegebenenfalls Triolgemisch zu dem festen Polyurethanprodukt 1 zu 1 bis 1 zu 5 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zweite Prozeßstufe erst eingeleitet wird, wenn der Umsatz des festen Polyurethanproduktes in der ersten Prozeßstufe soweit fortgeschritten ist, daß eine auf Raumtemperatur abgekühlte Probe keine Trübung mehr aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung in der ersten Prozeßstufe bei Temperaturen von 453 K bis 493 K und in der zweiten Prozeßstufe bei 333 K bis 453 K erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Mischpolyol wird in Kombination mit Isocyanaten für Polyurethankunststoffe, insbesondere für harte Polyurethanformstoffe, eingesetzt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß die Eigenschaften von Polyurethankunststoffen im wesentlichen vom Aufbau und der Struktur der Polyole abhängig sind, mit denen diese dann zusammen mit Zusatzstoffen nach Isocyanatzusatz zu den entsprechenden Formstoffen kompakt oder geschäumt aushärten.

Neben den bekannten klassischen Polyetheralkoholen, d. h. Anlagerungsprodukten von Alkylenoxiden an wasserstoffaktive Startsubstanzen, und den klassischen Polyesteralkoholen, d. h. Umsetzungsprodukten von Dicarbonsäuren mit zwei- oder mehrfunktionellen Alkoholen, gibt es eine Kategorie von Polyolen, die entweder aus Gründen der Molekularstruktur oder aufgrund rein physikalischer Herstellungsprozesse als Mischpolyole bezeichnet werden.

Während Mischpolyole, die durch rein physikalische Prozesse, wie Lösung oder Mischung einzelner Polyole, erzeugt werden, erhebliche Nachteile durch Inhomogenitäten und teilweise Entmischungserscheinungen besitzen, werden durch gezielten Molekularaufbau Mischpolyole mit speziellen Eigenschaften hergestellt. Die meisten dieser Polyole, als Polyetheralkohole, sind in ihrer Herstellung durch mehrstufige verschiedenartige Reaktionsstufen sehr aufwendig und weisen sehr hohe Viskositäten auf, vor allem, wenn sie eine Funktionalität größer zwei aufweisen. Es sind aber auch Mischpolyole mit Urethanstrukturen bekannt. So beschreibt die DD-PS 218766 ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen, die durch Reaktion von Isocyanat, speziell dem Destillationsrückstand der Toluylendiisocyanatherstellung, mit einer speziellen Hydroxylkomponente im Überschuß hergestellt werden.

Die so hergestellten Polyole sind sehr hochviskos, weisen begrenzte Verträglichkeit mit anderen Komponenten eines Polyurethansystems auf und sind deshalb nur in geringen Anteilen in einem Polyurethankunststoff verarbeitbar.

Die Herstellung eines urethanhaltigen Polyesteralkohols beschreibt die DD-PS 139590. Bei diesem Verfahren erfolgt die Zugabe fester Polyurethane zu dem Reaktionsgemisch bei der Polyesteralkoholsynthese unter Kondensationsbedingungen. Diese Produkte sind hochviskos und weisen eine schlechte Mischbarkeit mit anderen Polyolen, insbesondere Polyetheralkoholen, auf.

Urethanhaltige Mischpolyole entstehen auch bei Verfahren zur Aufarbeitung von Polyurethanabfällen zu Polyolen.

So beschreibt die DD-PS 141525 den Umsatz von Polyurethanabfällen mit einem oder mehreren Alkoholen bei Temperaturen zwischen 130°C bis 260°C. Gegenstand der DE-AS 2238109 ist gleichfalls der Umsatz von Polyurethanabfällen mit einem Glykol/Diolamin-Gemisch bei erhöhter Temperatur.

Die DE-AS 1110405, beschrieben im technischen Stand der DE-AS 2238109, verwendet zur Umsetzung mit Polyurethanabfällen bei erhöhter Temperatur ein Gemisch aus Ethylenglykol und Triethanolamin in Gegenwart von Na₂CO₃. Die genannten Polyurethanabfallverwertungsverfahren liefern durch den Einsatz unterschiedlichster Sekundärmaterialien Produkte stark schwankender Qualität, erhöhter Viskosität und nicht ausreichender Funktionalität. Darüber hinaus weist das nach der DE-AS 1110405 hergestellte Produkt zusätzliche Mängel durch sich bildende störende Natriumseifen auf.

Des weiteren ist ein Verfahren zur Herstellung eines urethanhaltigen Mischpolyols bekannt, nach dem jedoch nur durch die Verwendung bifunktioneller hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen niedrigviskose Polyole erhalten werden. Die Einsetzbarkeit solcher Polyole für harte Polyurethanformstoffe, insbesondere Polyurethanhartschäume ist durch die geringe Funktionalität von zwei erheblich eingeschränkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, nach einem einfachen ökonomischen Verfahren ein urethanhaltiges Mischpolyol herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, durch Umsatz von festen Polyurethanprodukten auf Basis von Diphenylmethandiisocyanat mit speziellen OH-funktionellen Verbindungen unter geeigneten Verfahrensbedingungen und bei geeigneter Prozeßführung ein urethanhaltiges Mischpolyol mit im Vergleich zum Stand der Technik erhöhter Funktionalität und niedriger Viskosität bei reproduzierbarer Qualität und guter Verarbeitbarkeit herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Umsatz des festen Polyurethanproduktes mit den OH-funktionellen Verbindungen, die aus einem stickstoffhaltigen Triol und einem stickstofffreien Triol im Verhältnis 1 zu 50 bis 10 zu 1 bestehen, bei 333K bis 493K in zwei Prozeßstufen erfolgt, wobei die Triolzugabe auf beide Prozeßstufen verteilt wird.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ergibt sich bei der in zwei Stufen gestaffelten Reaktion und der dabei vorzunehmenden Triolzugabe dadurch, daß in der ersten Prozeßstufe das stickstoffhaltige Triol als Gesamt- oder Teilmenge und gegebenenfalls in Kombination mit einer Teilmenge des stickstofffreien Triols eingesetzt wird. Dabei erweist es sich für das Erreichen eines niedrigen Viskositätsniveaus als erfindungswesentlich und besonders vorteilhaft, wenn die Einsatzmengen an Polyurethanprodukt auf Basis Diphenylmethandiisocyanat und der Menge an Triol beziehungsweise Triolgemisch so bemessen werden, daß in der ersten Prozeßstufe das Verhältnis von Triol oder gegebenenfalls Triolgemisch zu Polyurethanprodukt auf Basis Diphenylmethandiisocyanat 1 zu 1 bis 1 zu 5 beträgt.

Analog der sich aus der Erfindung ergebenden vorteilhaften Form der Mengendosierung der Reaktionspartner ergibt sich bei der Prozeßführung eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung dadurch, daß die zweite Prozeßstufe erst eingeleitet wird, wenn der Umsatz des Polyurethanproduktes auf Basis Diphenylmethandiisocyanat in der ersten Prozeßstufe soweit fortgeschritten ist, daß eine auf Raumtemperatur abgekühlte Probe keine Trübung mehr aufweist.

Bezüglich des Temperaturniveaus, bei dem die oben beschriebene Erfindung mit ihren bestimmenden Merkmalen wie zweistufige Prozeßführung, Verhältnis der Einsatzstoffe, Dosierfolge und Konzentrationen, sich als vorteilhaft erwiesen hat, wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Verfahren so zu gestalten ist, daß die erste Prozeßstufe bei Temperaturen von 453K bis 493K und die zweite Prozeßstufe bei 333K bis 453K durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet damit, unter Verwendung bekannter Polyurethanprodukte aus Diphenylmethandiisocyanat, langkettigem Polyol, kurzkettigem Diol und Zusatzstoffen und der erfindungsgemäß angegebenen Triolkombination, bei Einhaltung der bevorzugten optimalen Verfahrensparameter, die Herstellung eines urethanhaltigen Mischpolyols, welches sich gegenüber dem Stand der Technik durch höhere Funktionalität bei gleichzeitig bemerkenswert niedriger Viskosität gegenüber vergleichbaren Produkten auszeichnet. Die Verwendung genau definierter Einsatzstoffe gewährleistet die Herstellung von Produkten reproduzierbarer Qualität.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können als stickstofffreie Triole Glycerol und dessen Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden sowie Trimethylolalkane (z. B. Trimethylolpropan) verwendet werden. Als stickstoffhaltige Triole sind die Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Ammoniak, wie z. B. Triethanolamin, Triisopropanolamin und dessen höhere Homologe, gemäß erfinderischer Lösung verwendbar.

Die Herstellung des urethanhaltigen Mischpolyols erfolgt in üblicher Weise, indem nach Vorlage der für die erste Prozeßstufe notwendigen Menge an Triol oder gegebenenfalls Triolgemisch in ein verschließbares Gefäß (Reaktor) gegebenenfalls mit Rückflußeinrichtung, das feste Polyurethanprodukt in Form von Granulat oder festen Stücken entweder portionsweise oder als Gesamtmenge zugegeben wird. Neben dem optimalen Mengenverhältnis von Triol oder gegebenenfalls Triolgemisch und Polyurethanprodukt in der ersten Prozeßstufe gemäß erfinderischer Lösung wird bei der Festlegung der in den zwei Prozeßstufen zu dosierenden Teilmengen so verfahren, daß der nach Zusammensetzung mögliche maximale Anteil stickstoffhaltigen Triols in der ersten Prozeßstufe dosiert wird.

Neben einer stärkeren Reaktionsbeschleunigung durch Konzentrationserhöhung des stickstoffhaltigen Triols in der ersten Prozeßstufe wird das stickstoffhaltige Triol weitgehend in das sich bildende urethanhaltige Mischpolyol eingebaut und führt damit zu besseren Endqualitäten des urethanhaltigen Mischpolyols, welches sich unter anderem in verbesserter Lagerstabilität daraus formulierter Zwei- und Mehrkomponenten Polyurethansysteme äußert.

Nach Erhitzen auf die erforderliche Temperatur von 453K bis 493K wird die Reaktion soweit geführt, bis eine entnommene Probe nach Abkühlung auf Raumtemperatur keine Trübung mehr aufweist. Danach erfolgt die Zudosierung der laut Gesamt Rezeptur notwendigen Resttriolmenge und dessen nachfolgende Reaktion im erforderlichen Temperaturbereich von 333K bis 453K.

Unter Beachtung der notwendigen Chargenlaufzeit wird das urethanhaltige Mischpolyol nach Erreichen des gewünschten Reaktionszustandes aus dem Rührgefäß (Reaktor) entnommen beziehungsweise abgelassen. Nach Abkühlen auf Verarbeitungstemperatur kann das urethanhaltige Mischpolyol unmittelbar für die Herstellung von Polyurethankunststoffen verwendet, aber auch im Gemisch mit anderen für die Polyurethanherstellung üblichen Polyolen und Zusatzstoffen zu harten Formstoffen, insbesondere zu harten Polyurethanschäumen, verarbeitet werden. Die Erfindung wird mit den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

In eine Rührapparatur mit Rückflußeinrichtung werden 189g Triethanolamin und 189g Glycerol eingefüllt. Nach Zugabe von 880g eines in Granulatform vorliegenden Polyurethanintegralschaumstoffes auf Basis Diphenylmethandiisocyanat wird das heterogene Gemisch unter Rühren auf etwa 453K erhitzt und bei dieser Temperatur weiter am Rückfluß gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch als homogene Flüssigphase vorliegt, wird nach jeweils einer Stunde eine Probe entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die nach 4 Stunden entnommene Probe weist nach Abkühlung auf Raumtemperatur keine Trübung

mehr auf. Somit werden dem Reaktionsgemisch weitere 171 g Triethanolamin und weitere 171 g Glycerol zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Abkühlung auf etwa 423 K eine weitere Stunde am Rückfluß gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird das urethanhaltige Mischpolyol aus der Rührapparatur entnommen und ist durch folgende Kennwerte charakterisiert.

Viskosität (298 K):	3030 mPas
OH-Zahl:	720 mg KOH/g

Vergleichsbeispiel 1

In eine Rührapparatur mit Rückflußeinrichtung werden die gleichen Mengen an Triethanolamin und Glycerol wie im Ausführungsbeispiel 1 eingefüllt, jedoch nicht in Teilmengen, sondern als Gesamtmenge von jeweils 360 g Triethanolamin und 360 g Glycerol. Nach Zugabe von gleichfalls 880 g des in Granulatform vorliegenden Polyurethanintegralschaumes auf Basis Diphenylmethandiisocyanat wird das heterogene Gemisch auf etwa 453 K erhitzt und bei dieser Temperatur gleichfalls 5 Stunden nach Erreichung der homogenen Flüssigphase am Rückfluß gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das urethanhaltige Mischpolyol aus der Rührapparatur entnommen und ist durch folgende Kennwerte charakterisiert:

Viskosität (298 K):	6870 mPas
OH-Zahl:	724 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 2

In eine Rührapparatur mit Rückflußeinrichtung werden 409 g Triethanolamin eingefüllt. Nach Zugabe von 1000 g eines in Granulatform vorliegenden Polyurethanintegralschaumstoffes auf Basis Diphenylmethandiisocyanat wird das heterogene Gemisch unter Rühren auf etwa 453 K erhitzt und bei dieser Temperatur weiter am Rückfluß gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch als homogene Flüssigphase vorliegt, wird in einstündigem Abstand je eine Probe entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die nach 3 Stunden entnommene Probe weist nach Abkühlung auf Raumtemperatur keine Trübung mehr auf. Somit werden dem Reaktionsgemisch 409 g Glycerol zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Abkühlung auf etwa 423 K weitere zwei Stunden am Rückfluß gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das urethanhaltige Mischpolyol aus der Rührapparatur entnommen und ist durch folgende Kennwerte charakterisiert:

Viskosität (298 K):	3838 mPas
OH-Zahl:	730 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 3

In eine Rührapparatur mit Rückflußeinrichtung werden 37 g Triethanolamin und 477 g Glycerol eingefüllt. Nach Zugabe von 1258 g eines in Granulatform vorliegenden Polyurethanintegralschaumstoffes auf Basis Diphenylmethandiisocyanat wird das heterogene Gemisch unter Rühren auf etwa 453 K erhitzt und bei dieser Temperatur weiter am Rückfluß gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch als homogene Flüssigphase vorliegt, wird nach jeweils einer Stunde eine Probe entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die nach 5 Stunden entnommene Probe weist nach Abkühlung auf Raumtemperatur keine Trübung mehr auf. Somit werden dem Reaktionsgemisch weitere 228 g Glycerol zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Abkühlung auf etwa 433 K eine weitere Stunde am Rückfluß gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das urethanhaltige Mischpolyol aus der Rührapparatur entnommen und ist durch folgende Kennwerte charakterisiert:

Viskosität (298 K):	4956 mPas
OH-Zahl:	735 mg KOH/g

Ausführungsbeispiel 4

In eine Rührapparatur mit Rückflußeinrichtung werden 450 g Triisopropanolamin eingefüllt. Nach Zugabe von 900 g eines in Granulatform vorliegenden Polyurethanintegralschaumstoffes auf Basis Diphenylmethandiisocyanat wird das heterogene Gemisch unter Rühren auf etwa 453 K erhitzt und bei dieser Temperatur weiter am Rückfluß gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch als homogene Flüssigphase vorliegt, wird nach jeweils einer Stunde eine Probe entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die nach 6 Stunden entnommene Probe weist nach Abkühlung auf Raumtemperatur keine Trübung mehr auf. Somit werden dem Reaktionsgemisch 450 g Trimethylolpropan zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Abkühlung auf etwa 433 K zwei weitere Stunden am Rückfluß gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das urethanhaltige Mischpolyol aus der Rührapparatur entnommen und ist durch folgende Kennwerte charakterisiert:

Viskosität (298 K):	8200 mPas
OH-Zahl:	584 mg KOH/g