

PATENTSCHRIFT 148 882

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11) 148 882 (45) 17.06.81 ^{Int. Cl.³} 3(51) C 08 G 18/06
(21) WP C 08 g / 195 135 (22) 05.10.76

(71) siehe (72)

(72) Löschau, Siegbert, Dr. Dipl.-Chem.; Niklas, Michael,
Dipl.-Chem.; Noack, Jürgen, Dipl.-Chem.; Sachs, Reiner,
Dipl.-Chem.; Trentsch, Günther, Dr. Dipl.-Chem.; Wust,
Manfred, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Abt. Patente/Lizenzen,
7817 Schwarzheide

(54) Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen, insbesondere von Polyester- und Polyätheralkoholen für die Herstellung von Polyurethanen. Ziel der Erfindung ist es, die im diskontinuierlichen Chargenprozeß hergestellten Polyole mit unterschiedlicher Reaktivität in einem geeigneten Verfahren zu stabilisieren. Die Hauptursache der unterschiedlichen Reaktivität liegt im Metallionengehalt der Polyole begründet. Diese Metallionen, die verschiedene Oxydationsstufen aufweisen können, gilt es zu maskieren, um so deren Wirksamkeit zu inhibieren. Dies wird dadurch gelöst, daß den Polyester- und Polyätheralkoholen 50 bis 500 ppm eines Gemisches von β -Diketon, vorzugsweise Acetylaceton und einem Keton mit einem der Carboxylgruppe benachbarten tertiären Kohlenstoffatom der allgemeinen Formel vorzugsweise Methylisobutylketon oder Propylisobutylketon im Verhältnis 3 bis 5 : 1 zugegeben werden. Durch den Einsatz dieser Komplexbildner erhält man reproduzierbare gleichartige Reaktivitätsverläufe verschiedener Polyolchargen mit unterschiedlichen Metallionengehalten. Zum anderen wird die Phase der Aushärtung beschleunigt. - Formel -

Titel der Erfindung

Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist insbesondere geeignet, die Qualität von Polyester- und Polyätheralkoholen für die Polyurethanherstellung zu verbessern. Die erfindungsgemäß behandelten Polyole lassen sich vorteilhaft einsetzen bei der Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren, -Thermoplasten, -Klebern, -Textilbeschichtungsmassen, -Poromeren-Werkstoffen (SML) und -Präpolymeren für verschiedene Anwendungsfälle.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Synthese von Polyolen werden Metallverunreinigungen einmal durch die Rohstoffe verursacht und zum anderen werden bei der Polyolsynthese metallorganische Katalysatoren wie Titan-tetrabutylat und Zinnkatalysatoren zugegeben, um die Polykondensation zu beschleunigen.

Entgegen der Annahme, daß der größte Teil des z. B. eingesetzten Titan-tetrabutylates zum katalytisch unwirksamen Titandioxyd hydrolysiert konnte nachgewiesen werden, daß ein erheblicher Teil des Katalysators im Polyol effektiv wirksam bleibt.

Weitere Schwermetallionen können auch aus der Reaktorwandung und/oder den Lager- und Transportbehältern herühren. Stellen sich bei der kontinuierlichen Herstellung der Polyole noch fließende Übergänge in der Qualität ein, so sind bei der diskontinuierlichen Synthese einander reproduzierbare Polyole in ununterbrochener Reihenfolge ausgeschlossen.

Es ist bekannt, daß die Polyurethan-Reaktion in Gegenwart von Schwermetallionen katalysiert und dadurch ein gezielter Reaktionsablauf gestört wird; besonders dann, wenn ihre Konzentration unbekannt und schwer bestimmbar ist. Diese Schwermetallionen nehmen als elektrophile Agenzien an der Polyurethan-Reaktion teil.

Außerdem ist bekannt, daß Chelatisierungsmittel die Gelphase bei der Polyurethan-Bildung verzögern helfen und somit die Zeitdauer der Verarbeitung und die Lagerstabilität von Polyurethan-Systemen verlängern.

Allerdings existieren keine exakten Aussagen zur Behebung der Reaktivitätsschwankungen, ebenso ist nichts bekannt über die Auswahl bestimmter Chelatisierungsmittel im Interesse einer gezielten selektiv wirksamen Polyurethan-Synthese.

Ein spezieller Hinweis wird in der DT-OS 1 956 672 gegeben, nach der eine Mehrfachpackungsmasse, bestehend aus einem β -Diketon oder α -Hydroxyketon oder δ -Hydroxychinolin in Verbindung mit einem aminfreien Organozinn-Katalysator eingesetzt wird. Damit wird eine Verlängerung der Gebrauchsdauer von Polyurethan-Systemen erzielt.

Als Nachteil erweist sich jedoch, daß durch den Einsatz der zinnorganischen Verbindung in der Mehrfachpackungsmasse keine gut reproduzierbaren Reaktivitäten gewähr-

leistet sind. Ferner besteht der Nachteil, daß die Iso-
cyanat-Wasser-Reaktion unter bestimmten Bedingungen be-
sonders bevorzugt abläuft und unerwünschte Nebenreaktio-
nen bewirkt. Weiterhin ist für dieses Verfahren die An-
wesenheit von zinnorganischen Katalysatoren unbedingte
Voraussetzung. Ein technologischer Nachteil dieses Ver-
fahrens ist der Umstand, daß die Mehrfachpackungsmasse
unmittelbar vor der Herstellung des Polyurethans der
Polyolkomponente zugegeben werden muß.

Die DT-OS 2 364 319 weist auf folgende Chelatisierungs-
mittel hin:

Polyalkylenpolyaminkarbonsäure, Aminopolycarbonsäure,
Aminocarbonsäure, Polycarbonsäure, Alkalimetallsalze
der Polycarbonsäure, Äthylendiamintetracessigsäure,
Nitriltriessigsäure, Glycin bzw. deren Natriumsalz,
Zitronensäure.

Das vorgeschlagene Verfahren ist allerdings äußerst um-
ständlich, der Einsatz der genannten Substanzen zudem
umstritten. Ein entscheidender Nachteil beim Einsatz im
Polyurethan-System ist die Wirksamkeit als Beschleuniger
des hydrolytischen Abbaus dieser Systeme. Damit ist eine
Gebrauchswertminderung durch den Abfall der physikalisch-
mechanischen Eigenschaften gegeben.

Ziel der Erfindung

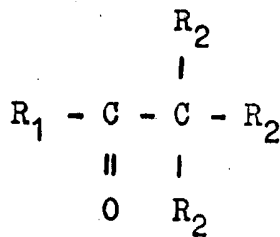
Ziel der Erfindung ist es, die im diskontinuierlichen
Chargenprozeß hergestellten Polyole mit unterschiedlicher
Reaktivität durch ein einfaches Verfahren zu stabilisieren,
so daß es möglich wird, gut reproduzierbare Reaktivitäten
zu erreichen, eine gezielt selektive Polyurethan-Synthese
durchzuführen, unerwünschte Nebenreaktionen auszuschal-
ten und Polyurethan-Gießelastomere, -Thermoplaste,

-Kleber, -Textilbeschichtungsmassen, -Poromere-Werkstoffe, -Präpolymere für verschiedene Anwendungsfälle, ohne Gebrauchswertminderung herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die, in den im diskontinuierlichen Chargenprozeß hergestellten Polyolen, enthaltenen und hauptsächlich für die unterschiedliche Reaktivität verantwortlichen Metallionen verschiedener Oxydationsstufen zu maskieren, um so deren Wirksamkeit zu inhibieren und damit die Amphoterie von z. B. Aluminium, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Titan und deren Oxyden bzw. Hydroxyden auszuschalten, und auch zu vermeiden, daß Metall und Isocyanat ein lockeres Addukt bilden können, wobei am Isocyanat eine erhöhte Elektrophilie induziert wird, und weiterhin zu verhindern, daß sich die Metalle zum Teil an basische Verunreinigungen anlagern und somit verstärkt Nebenreaktionen katalysieren, und außerdem auszuschließen, daß die Metallspuren aufgrund ihrer Amphoterie mit Restchlor oder hydrolysisierbarem Chlor reagieren und dadurch die Polyurethan-Reaktion beeinflussen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß den Polyester- oder Polyätheralkoholen nach ihrer Herstellung oder vor deren Weiterverarbeitung, unter guter Homogenisierung bei einer Temperatur bis zu 150 °C, 50 bis 500 ppm, vorzugsweise 100 bis 400 ppm, eines Gemisches von β -Diketon, vorzugsweise Acetylaceton, und einem Keton mit einem der Carboxylgruppe benachbartem tertiären Kohlenstoffatom der allgemeinen Formel



wobei

R_1 $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ oder $-C_3H_7$,

R_2 $-CH_3$

bedeuten,

vorzugsweise Methylisobutylketon oder Propylisobutylketon, im Verhältnis 3 bis 5 : 1 zugegeben werden. Der Einsatz dieser Substanzen als Gemisch ist deshalb erforderlich, weil die alleinige Verwendung von β -Diketon zu unerwünschten Nebenreaktionen mit der Isocyanat-Komponente führt. Weiterhin wird durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische ein synergistischer Effekt erzielt, der sich darin äußert, daß sich gegenüber den Einzelkomponenten mit geringerer Konzentration eine noch bessere Angleichung der Reaktivität verschiedener Polyolchargen ergibt. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische erhält man reproduzierbare gleichartige Reaktionsverläufe verschiedener Polyolchargen mit unterschiedlichen Metallionengehalten. Zum anderen wird die Phase der Aushärtung beschleunigt. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische bei Polyesteralkoholen mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3000 oder Polyätheralkoholen mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5000.

Die Polyesteralkohole werden nach bekannten Verfahren durch direkte Schmelzkondensation von Di- oder Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid und Di- oder Polyalkoholen, wie Äthylenglykol, Butandiol, Propylenglykol, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan bei 150 °C bis 230 °C hergestellt.

Die Polyätheralkohole werden durch Polymerisation von Äthylen- und Propylenoxyd oder Tetrahydrofuran gewonnen, wobei je nach gewünschter Funktionalität des Polyätheralkoholes unterschiedliche Startsubstanzen wie Äthylenglykol, Glycerin, Sorbit, Zucker zur Anwendung gelangen. Die Polymerisation verläuft bei 80 °C bis 150 °C unter geringem Überdruck.

Die Zugabe des erfindungsgemäßen Gemisches zu den Polyester- oder Polyätheralkoholen kann sofort nach deren Herstellung erfolgen, oder vor der Weiterverarbeitung, zu Polyurethan-Gießelastomeren, -Thermoplasten, -Klebern, -Textilbeschichtungsmassen, -Poromeren-Werkstoffen und -Präpolymeren, der hydroxylgruppenhaltigen Komponente des Systems zugegeben werden. Die Temperatur der Polyester- oder Polyätheralkohole kann dabei bis zu 150 °C betragen.

Spezielle Vorbehandlungen der Polyester- oder Polyätheralkohole vor der weiteren Verarbeitung zu Polyurethanen, wie Entwässern oder Erhitzen bis zu 150 °C unter Vakuum, stören die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Gemische nicht.

Lagerstabilitätsversuche von erfindungsgemäß behandelten Polyester- oder Polyätheralkoholen zeigten nach 2, 4 und 6 Wochen keine wesentlichen Veränderungen an.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

2 000 Teile eines nach bekannten Verfahren hergestellten Polyesteralkoholes auf Basis Adipinsäure und Äthylenglykol

mit dem mittleren Molekulargewicht 2 000 und der OH-Zahl 56 werden in die Proben I und II geteilt.

Der Probe II werden bei 150 °C 250 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Methylisobutylketon im Verhältnis 4 : 1 unter Rühren zugesetzt.

Beide Proben werden wie folgt verarbeitet:

Den Proben werden 95 Teile eines Kettenverlängerungsgemisches bestehend aus 90 Teilen Butandiol-1,4 und 5 Teilen Trimethylolpropan zugegeben und das Gemisch auf 70 °C eingestellt. Anschließend erfolgt die Zugabe von je 400 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (40 °C) unter guter Homogenisierung, wobei über einen Kompensationsbandschreiber der Reaktionsverlauf verfolgt wird.

Diese Untersuchung wurde an 10 unterschiedlichen Polyesteralkoholchargen durchgeführt.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 10 unterschiedlichen Chargen des Polyesteralkoholes nicht kongruent verläuft, sondern größeren Schwankungen unterworfen ist, zeigen die Proben II auch bei unterschiedlichen Polyesterchargen eine gleichmäßige Reaktivität.

Beispiel 2

1 000 Teile eines nach bekannten Verfahren hergestellten Polyätheralkoholes auf Basis Tetrahydrofuran mit dem mittleren Molekulargewicht von 1 500 und der OH-Zahl 75 werden in Proben I und II je 500 Teilen geteilt.

Der Probe II werden bei 80 °C 250 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Methylisobutylketon im Verhältnis 4,5 : 1 zugesetzt und homogenisiert.

Jede Probe wird mit 117 Teilen Toluyldiisocyanat (rein, Isomerenverhältnis 80 : 20) zu einem Prepolymeren umgesetzt, wobei die Ausgangstemperatur des Polyätheralkoholes 60 °C beträgt.

Die Umsetzung der 2. Stufe erfolgt mit 13,8 Teilen Methylen-bis-(ortho-chloranilin) (120°C), bezogen auf 100 Teile Prepolymer, wobei das Prepolymer mit 85°C bis 90°C vorgelegt wird. Der Reaktionsverlauf wird über einen Kompensationsbandschreiber verfolgt.

Während der Reaktionsverlauf der Proben I bei unterschiedlichen Chargen sowohl in der 1. als auch in der 2. Reaktionsstufe nicht kongruent verläuft, zeigen die Proben II der gleichen Chargen eine gleichmäßige Reaktivität.

Beispiel 3

1 000 Teile eines entwässerten Polyesteralkoholes, bestehend aus Adipinsäure, Butandiol-1,4 und Äthylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2 000 und einer OH-Zahl von 56 werden mit 162 Teilen Butandiol-1,4 versetzt und in die Proben I und II geteilt.

Der Probe II werden 250 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Methylisobutylketon im Verhältnis 4 : 1 zugesetzt. Diese vorbereiteten Komponenten werden bei 70°C mit je 300 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (40°C) versetzt und der Reaktionsverlauf nach vorheriger guter Homogenisierung über einen Kompensationsbandschreiber verfolgt.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 12 unterschiedlichen Chargen des Polyesteralkoholes nicht kongruent verläuft, sondern größeren Schwankungen unterworfen ist, zeigen die Proben II auch bei unterschiedlichen Polyesterchargen einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf.

Beispiel 4

1 000 Teile eines entwässerten Polyesteralkoholes auf Basis Adipinsäure und Hexandiol-1,6 mit dem mittleren Molekulargewicht von 2 000 und der OH-Zahl 56 werden mit dem Kettenverlängerungsgemisch, bestehend aus 90 Teilen.

Butandiol-1,4 und 5 Teilen Trimethylolpropan, versetzt und auf 70 °C eingestellt.

Diese Probe wird in I und II geteilt, wobei der Probe II 170 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Propylisobutylketon mit dem Verhältnis 4 : 1 zugesetzt werden.

Diese vorbereiteten Komponenten werden bei 70 °C mit je 200 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (40 °C) vermischt und der Reaktionsverlauf nach vorheriger guter Homogenisierung über einen Kompensationsbandschreiber verfolgt.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 7 unterschiedlichen Chargen bzw. Partien des Polyesteralkoholes nicht kongruent verläuft, sondern größeren Schwankungen unterworfen ist, zeigen die Proben II auch bei unterschiedlichen Polyesterchargen eine gleichmäßige Reaktivität.

Beispiel 5

2 000 Teile eines nach bekannten Verfahren hergestellten Polyesteralkoholes auf Basis Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol-1,6 mit dem mittleren Molekulargewicht 2 000 und der OH-Zahl 56 werden in die Proben I und II geteilt. Der Probe II werden bei 100 °C 350 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Propylisobutylketon, Verhältnis 4 : 1, unter Rühren zugesetzt.

Beide Proben werden wie folgt verarbeitet:

Den Proben werden 95 Teile eines Kettenverlängerungsgemisches, bestehend aus 90 Teilen Butandiol-1,4 und 5 Teilen Trimethylolpropan, zugegeben und das Gemisch auf 70 °C eingestellt. Anschließend erfolgt die Zugabe von je 400 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (40 °C) unter guter Homogenisierung, wobei über einen Kompensationsbandschreiber der Reaktionsverlauf verfolgt wird. Diese Untersuchung wurde an 10 unterschiedlichen Polyesteralkoholchargen durchgeführt.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 10 unterschiedlichen Chargen des Polyesteralkoholes nicht kongruent verläuft, sondern größeren Schwankungen unterworfen ist, zeigen die Proben II auch bei unterschiedlichen Polyesterchargen eine gleichmäßige Reaktivität.

Beispiel 6

415 Teile eines entwässerten Polyesteralkoholes, bestehend aus Adipinsäure und Hexandiol-1,6 mit einem mittleren Molekulargewicht von 830 und einer OH-Zahl von 134 werden mit 162 Teilen Butandiol-1,4 versetzt.

Diese Probe wird geteilt in I und II, wobei der Probe II 200 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Methylisobutylketon im Verhältnis 5 : 1 zugesetzt werden. Diese vorbereiteten Komponenten werden bei 70 °C mit je 300 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (40 °C) versetzt und der Reaktionsverlauf nach vorheriger guter Homogenisierung über einen Kompensationsbandschreiber verfolgt.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 5 unterschiedlichen Chargen des Polyesteralkoholes nicht kongruent verläuft, sondern größeren Schwankungen unterworfen ist, zeigen die Proben II auch bei unterschiedlichen Polyesterchargen einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf.

Beispiel 7

415 Teile eines entwässerten Polyesteralkoholes, bestehend aus Adipinsäure und Hexandiol-1,6 mit einem mittleren Molekulargewicht von 830 und einer OH-Zahl von 134 werden in die Proben I und II geteilt.

Der Probe II werden unmittelbar nach der Herstellung bei 150 °C 200 ppm eines Gemisches von Acetylaceton und

Methylisobutylketon, im Verhältnis 5 : 1, unter Rühren zugesetzt.

Beide Proben werden wie folgt verarbeitet:

Den Proben werden 162 Teile Butandiol-1,4 zugegeben und das Gemisch auf 70 °C eingestellt. Anschließend erfolgt die Zugabe von je 300 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (40 °C) unter guter Homogenisierung, wobei über einen Kompensationsbandschreiber der Reaktionsverlauf verfolgt wird.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 5 unterschiedlichen Chargen des Polyesteralkoholes nicht kongruent verläuft, sondern größeren Schwankungen unterworfen ist, zeigen die Proben II auch bei unterschiedlichen Polyesterchargen einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf.

Beispiel 8

1 000 Teile eines entwässerten Polyätheralkoholes auf der Basis von Glycerin, Propylenoxid und Äthylenoxid mit dem mittleren Molekulargewicht von 3 000 und der OH-Zahl 42 werden in Proben I und II zu je 500 Teilen geteilt.

Der Probe II werden bei Raumtemperatur 300 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Propylisobutylketon im Verhältnis 5 : 1 zugesetzt.

Jede Probe wird mit 97,5 Teilen Toluylendiisocyanat (rein, Isomerenverhältnis 80 : 20) zu einem Präpolymeren umgesetzt, wobei die Ausgangstemperatur des Polyätheralkoholes 65 °C beträgt. Der Temperaturverlauf wird mittels eines Kompensationsbandschreibers aufgezeichnet.

Während der Reaktionsverlauf der Proben I bei 6 unterschiedlichen Chargen nicht kongruent verläuft, zeigen die Proben II der gleichen Chargen eine gleichmäßige Reaktivität.

Beispiel 9

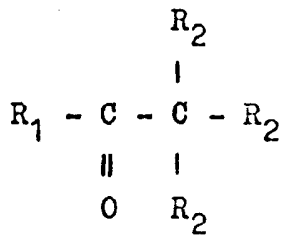
1 000 Teile eines entwässerten Polyätheralkoholes auf der Basis von Glycerin, Propylenoxid und Äthylenoxid mit dem mittleren Molekulargewicht von 3 000 und der OH-Zahl 42 werden mit 195 Teilen Toluyldiisocyanat (rein, Isomerenverhältnis 80 : 20) zu einem Prepolymeren umgesetzt, wobei die Ausgangstemperatur des Polyätheralkoholes 65 °C beträgt.

Diese Probe wird in I und II geteilt, wobei der Probe II 300 ppm eines Gemisches aus Acetylaceton und Propylisobutylketon im Verhältnis 5 : 1 zugesetzt werden. Der Temperaturverlauf wird mittels eines Kompensationsbandschreibers aufgezeichnet.

Während der Reaktionsverlauf der Proben I bei 6 unterschiedlichen Chargen nicht kongruent verläuft, zeigen die Proben II der gleichen Chargen eine gleichmäßige Reaktivität.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen für die Polyurethanherstellung, insbesondere von Polyesteralkoholen mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3 000 oder Polyätheralkoholen mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis 5 000, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyester- oder Polyätheralkoholen nach ihrer Herstellung oder vor deren Weiterverarbeitung, unter guter Homogenisierung bei einer Temperatur bis zu 150 °C, 50 bis 500 ppm, vorzugsweise 100 bis 400 ppm, eines Gemisches von β -Diketon, vorzugsweise Acetylaceton, und einem Keton mit einem der Carboxylgruppe benachbartem tertiären Kohlenstoffatom der allgemeinen Formel



wobei

R_1 $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ oder $-C_3H_7$,

R_2 $-CH_3$

bedeuten,

vorzugsweise Methylisobutylketon oder Propylisobutylketon, im Verhältnis 3 bis 5 : 1, zugegeben werden.