



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

1564 80

Int.Cl.³ 3(51) C 08 G 18/12

C 08 G 18/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2263 58

(22) 19.12.80

(45) 01.09.82

- (71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE;DD;
(72) BAUM, LOTHAR;REESE, HANS-JUERGEN,DIPL.-CHEM.;REICHEL, MICHAEL,DIPL.-CHEM.;
MUELLER-HAGEN, GERD,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
TISCHER, GERLINDE,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, SYS, BFS, 7817 SCHWARZHEIDE

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THIXOTROPEN POLYOLKOMPONENTEN

(57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten, die sich zur Herstellung von Polyurethanen eignen und beispielsweise zum Beschichten und Kleben in nichthorizontaler Position angewendet werden.Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten nach einer einfachen Technologie, bei Wegfall des Trocknungs- und Knetprozesses, ohne Anwendung fester Thixotropiermittel, bei Erreichen einer hohen Volumenausbeute und kurzen Chargenlaufzeiten in den Mischaggregaten. Die Aufgabe besteht darin, die Polyolkomponente mit einem geeigneten Thixotropiermittel herzustellen. Sie wird gelöst, indem das Thixotropiermittel aus primären monofunktionellen Aminen oder aus deren Gemischen und aus Polyisocyanaten oder deren Gemischen in der Polyolkomponente synthetisiert wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten, die sich zur Herstellung von Polyurethanen eignen und die beispielsweise zum Beschichten und Kleben in nichthorizontaler Position angewendet werden. Diese thixotropen Polyolkomponenten und die daraus hergestellten Polyurethane werden angewendet, wenn beispielsweise Gießteile nach dem Verguß vor Erreichen des Gelzustandes in ihrer räumlichen Lage verändert oder wenn vergossene oder geklebte Teile noch nachträglich in ihrer Lage verändert oder justiert werden müssen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß das verbreitetste Verfahren zur Herstellung thixotroper Polyolkomponenten im Einmischen von sogenannten Thixotropiermitteln in die flüssige Polyolkomponente besteht. Als Thixotropiermittel sind eine Reihe von verschiedenen Feststoffen bekannt, wie z. B. Ruß, naßgefällte und pyrogene Kieselsäuren, gefälltes Kalziumkarbonat, gemahlene Asbestfasern, Talkum, Montmorillonite, hydriertes Rizinusöl, Metallstearate. Für diese Thixotropiermittel ist charakteristisch, daß die Teilchen einen hohen Dispersionsgrad, eine große spezifische Oberfläche eine niedrige Schüttdichte besitzen. Daraus ergeben sich erhebliche Nachteile bei der Herstellung thixotroper Polyolkomponenten. Den Thixotropiermitteln haften sehr leicht größere Mengen Feuch-

tigkeit an, die insbesondere bei der Herstellung von kompaktem Polyurethan stark stören und deshalb durch Trocknung oder Zugabe von speziellen Trockenmitteln beseitigt werden müssen. Für das Einmischen der Thixotropiermittel in die flüssige Polyolkomponente sind meist spezielle Mischaggregate (Knetter) erforderlich. Die niedrige Schüttdichte führt zu einer schlechten Volumenausbeute und langen Chargenlaufzeiten in den Mischaggregaten. Weiterhin neigen diese Thixotropiermittel stark zur Staubbildung. Gemäß DE PS 1 260 142 und DE-OS 2 513 815 ist bekannt, daß durch Reaktion von Diaminen, Hydrazinen und Hydraziden mit Diisocyanaten in Polyätheralkoholen stabile Dispersionen mit erhöhter Viskosität erzeugt werden. Die Mitverwendung von geringen Mengen monofunktioneller Amine gemäß DE-OS 2 550 796 bei diesen Verfahren ist ebenfalls bekannt. Diese werden benutzt, um durch Kettenabbruch das Molekulargewicht der makromolekularen Reaktionsprodukte zu steuern. Die für diese Verfahren verwendeten Diamine, Hydrazine und Hydrazide sind technisch schwer herstellbar und wegen ihrer relativ hohen Schmelzpunkte als heiße Schmelzen oder Lösungen schwer handhabbar. Die so hergestellten Dispersionen sind wenig oder nicht thixotrop.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten nach einer einfachen Technologie, bei Wegfall des Trocknungs- und Knetprozesses, ohne Anwendung fester Thixotropiermittel, bei Erreichen einer hohen Volumenausbeute und kurzen Chargenlaufzeiten in den Mischaggregaten. Diese thixotropen Polyolkomponenten sollen sich zur Herstellung von Polyurethanen eignen. Weiterhin wird das Ziel verfolgt, das Sedimentationsverhalten gegebenenfalls zugesetzter Füllstoffe und die Verträglichkeit der Polyolkomponente mit dem Polyisocyanat zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zu-

grunde, die Polyolkomponente mit einem geeigneten Thixotropiermittel herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Thixotropiermittel aus primären monofunktionellen Aminen oder aus deren Gemischen und aus Polyisocyanaten oder deren Gemischen in der Polyolkomponente synthetisiert wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich als primäre monofunktionelle Amine alle aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Amine, die im Molekül eine NH_2 -Gruppe enthalten. Gemische dieser Amine sind ebenfalls einsetzbar. Bevorzugt sind solche Amine oder Amingemische geeignet, die bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die primären monofunktionellen Amine je nach gewünschtem Thixotropiergrad vorzugsweise mit einem Anteil von 0,5 % bis 5,0 % bezogen auf die Polyolkomponente eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich als Polyisocyanate alle in der Polyurethanchemie bekannten Isocyanate, die an einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest zwei oder mehrere Isocyanatgruppen tragen. Gemische dieser Polyisocyanate sind ebenfalls einsetzbar. Bevorzugt sind jedoch solche Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische, die bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Monofunktionelle Isocyanate sind für das erfindungsgemäße Verfahren nicht geeignet. Bevorzugt wird die Polyisocyanatmenge so bemessen, daß pro NH_2 -Gruppe 0,8 bis 1,5 NCO -Gruppen zur Verfügung stehen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die thixotrope Polyolkomponente desweiteren aus solchen hydroxylgruppenhaltigen Stoffen, Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln und Zusatzstoffen, wie beispielsweise Katalysatoren, Stabilisatoren, Lösungsmittel, Weichmacher, Flammenschutzmittel, Füllstoffe, Pigmente, Trockenmittel und Treibmittel, hergestellt, die zur Fertigung von Polyurethanen geeignet sind.

Das Synthetisieren des Thixotropiermittels in der Polyolkomponente erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Dosierung und anschließende Vermischung des primären monofunktionellen Amins oder dessen Gemisches mit dem Polyisocyanat oder Polyisocyanatgemisch. Dabei läuft die exotherme Reaktion

selbständig ab. Die Zeit bis zur Entstehung der thixotropen Polyolkomponente ist abhängig von der Art und Menge der Ausgangsstoffe. Das Dosieren und Mischen kann sowohl diskontinuierlich, beispielsweise in einem Rührkessel oder Versandgebinde, als auch kontinuierlich beispielsweise in einem Durchlaufmischer mit vorgeschalteten Dosierpumpen erfolgen. Die so erhaltenen thixotropen Polyolkomponenten werden in bekannter Weise durch Vermischen mit den herkömmlichen Isocyanatkomponenten an thixotropen Polyurethan-Reaktionsharzgemischen verarbeitet, die dann zu fertigen Polyurethanformstoffen aushärten.

Die Erfindung wird an nachstehenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Aus 537 g Rizinusöl, 107 g Polyetheralkohol auf der Basis Glukose/Propylenoxid (OH-Zahl 435), 80 g Entwässerungspaste (Zeolith A 4 50%ig in Polyetheralkohol), 195 g Schwerspat, 15 g Eisenoxidgelb und 1 g Acetylaceton wird durch Vermischen in einem Mischgefäß mit einem Laborrührwerk eine Polyolkomponente hergestellt. In diese werden bei laufendem Rührwerk zuerst 25 g Anilin und nach einer Minute 40 g Rohprodukt des Diphenylmethandiisocyanates, NCO-Äquivalent 135 zugegeben. Nach einer weiteren Minute Rührzeit wird der Mischvorgang beendet. Etwa zwei Minuten nach der Zugabe des Polyisocyanates beginnt die Polyolkomponente unter leichter Erwärmung eine kremartige, thixotrope Konsistenz anzunehmen. Nach Abkühlung der thixotropen Polyolkomponente auf Raumtemperatur ist diese gebrauchsfertig.

Durch Vermischen von 100 g dieser thixotropen Polyolkomponente mit 40 g Rohprodukt des Diphenylmethandiisocyanates (NCO-Äquivalent 135) erhält man ein thixotrop eingestelltes Polyurethan-Reaktionsharzgemisch mit einer Topfzeit von etwa 60 Minuten. Das Reaktionsharzgemisch ist für Beschichtungen von nichthorizontalen Flächen geeignet und ergibt nach Aushärtung einen beständigen, zähhaften Polyurethan-Formstoff. Als Klebspachtel angewendet, erzielt das Reaktionsharz bei einer Stahl/Stahl-Verklebung eine Zugscherfestigkeit von 20 MPa.

Vergleichsbeispiel 1.1.

Es wird wie bei Ausführungsbeispiel 1 verfahren, jedoch werden statt 25 g Anilin 28,8 g N-Methylanilin zugegeben. Nach Zugabe des Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanates, NCO-Äquivalent...., tritt ebenfalls leichte Erwärmung, jedoch kein thixotroper Zustand ein.

Vergleichsbeispiel 1.2.

Es wird wie in Ausführungsbeispiel 1 verfahren, jedoch werden nach der Anilinzugabe statt 40 g Rohprodukt des Diphenylmethandiisocyanates, 35,3 g Phenylisocyanat, NCO-Äquivalent...., zugegeben. Es tritt ebenfalls leichte Erwärmung ein, jedoch kein thixotroper Zustand.

Ausführungsbeispiel 2

Aus 279 g Rizinusöl, 80 g Polyesteralkohol auf Basis Trimethylpropan, Adipinsäure, Tallölfettsäure und Phthalsäureanhydrid (OH-Zahl 355), 50 g Chlorparaffin (Chlorgehalt 42 %), 50 g Entwässerungspaste (Zeolith A 4 50%ig in Polyetheralkohol), 200 g Xylen, 200 g kalziniertes Kaolin, 50 g Eisenoxidrot, 2 g Triäthylendiamin 33%ig in Dipropylenglykol und 8 g Acetylaceton wird durch Vermischen in einem Mischgefäß mit einem Laborrührwerk eine Polyolkomponente hergestellt. In diese werden bei laufendem Rührwerk zuerst 15 g Cyclohexylamin und nach einer Minute 25 g verflüssigtes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO-Äquivalent 145) zugegeben. 15 Sekunden nach der Zugabe des Polyisocyanates beginnt die Polyolkomponente unter leichter Erwärmung eine thixotrope Konsistenz anzunehmen. Zur Homogenisierung wird 15 Minuten weiter gerührt. Nach Abkühlung der thixotropen Polyolkomponente auf Raumtemperatur ist diese gebrauchsfertig. Die Polyolkomponente besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle, das mit einem Rotationsviskosimeter bei 20 °C gemessen wurde.

Schergefälle (s^{-1})	Scheinbare Viskosität (mPas)
0,33	154 000
0,59	89 200
0,99	55 700
1,78	31 900
2,97	19 800
5,34	11 500
8,91	7 130
16,03	4 100

Durch Vermischen von 100 g dieser Polyolkomponente mit 50 g eines Adduktes von einem Mol Trimethylolpropan mit drei Mol Toluylendiisocyanat 75%ig in Äthylacetat (NCO-Äquivalent 305) erhält man ein gut streichfähiges Reaktionsharzgemisch mit einer Gebrauchsdauer von ca. 4 Stunden. Nach Trocknung und Aushärtung der mit dem Pinsel aufgetragenen Beschichtung erhält man einen harten, beständigen, als Korrossionsschutz geeigneten Film.

Ausführungsbeispiel 3

Aus 230 g Rizinusöl, 200 g Polyetheralkohol auf Basis Glukose/Propylenoxid (OH-Zahl 435), 40 g Entwässerungspaste (Zeolith A 4 50%ig in Polyetheralkohol) und 1 g Acetylaceton wird durch Vermischen in einem Mischgefäß mit einem Laborrührwerk eine Polyolkomponente hergestellt. In diese werden bei laufendem Rührwerk zuerst 25 g eines Gemisches aus 15 g Anilin und 10 g Cyclohexylamin und nach einer Minute 31 g eines Gemisches aus 24 g verflüssigtem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (NCO-Äquivalent 145) und 9 g Toluylendiisocyanat (NCO-Äquivalent 87) zugegeben. 60 Sekunden nach der Zugabe des Polyisocyanatgemisches beginnt die Polyolkomponente unter leichter Erwärmung eine thixotrope Konsistenz anzunehmen. Nach Abkühlung der thixotropen Polyolkomponente auf Raumtemperatur ist diese gebrauchsfertig. Die Polyolkomponente besitzt folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle, das mit einem Rotationsviskosimeter bei 20 °C gemessen wurde.

Schergefälle (s^{-1})	Scheinbare Viskosität (mPas)
0,33	48 900
0,60	39 800
1,00	32 200
1,80	26 300
3,00	22 600

Durch Vermischen von 100 g dieser Polyolkomponente mit 66 g Rohprodukt des Diphenylmethandiisocyanates, NCO-Äquivalent 135, erhält man ein thixotropes Reaktionsharzgemisch mit einer Gebrauchsdauer von ca. 50 Minuten. Nach Aushärtung erhält man einen harten Polyurethan-Formstoff. Als Klebharz angewendet erzielt das Reaktionsharz bei einer Stahl/Stahl-Verklebung eine Zugscherfestigkeit von 21 MPa.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten, die aus hydroxylhaltigen Stoffen, Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln, Zusatzstoffen und einem Thixotropiermittel gefertigt werden und sich zur Herstellung von Polyurethanen eignen, dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropiermittel aus primären monofunktionellen Aminen oder aus deren Gemischen und aus Polyisocyanaten oder aus deren Gemischen in der Polyolkomponente synthetisiert wird.