

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **249 907 A1**

4(51) C 07 C 119/48
C 08 G 18/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 291 113 4

(22) 09.06.86

(44) 23.09.87

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD

(72) Naber, Bernhardt, Dipl.-Chem.; Pickhardt, Heike, DD

(54) **Flüssige lagerstabile Isocyanatpräparation**

(57) Die Erfindung wird zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Aufgabe und Ziel der Erfindung bestehen darin, die Isocyanatpräparation in geeigneter Zusammensetzung mit speziellem Isocyanat und speziellem Polyetheralkohol auszuweisen, um die Isocyanatpräparation flüssig, lagerstabil und mit einer reproduzierbar eingestellten Funktionalität von > 2 auf Basis von Diphenylmethan-4,4-diisocyanat zu machen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Isocyanatpräparation ein Umsetzungsprodukt von 80 bis 95 Gew. Teilen Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit einem Gehalt von weniger als 3% 2,4'-Isomeren und von 5 bis 20 Gew. Teilen Polyetheralkohol auf Basis von Glycerol oder Trimethylolpropan und 3 bis 8 Mol Propylenoxid ist.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

Flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparation mit reproduzierbar eingestellter Funktionalität von > 2 auf Basis von Polyetheralkohol und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Isocyanatpräparation ein Umsetzungsprodukt von 80 bis 95 Gew.-Teilen Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit einem Gehalt von weniger als 3% 2,4'-Isomeren und von 5 bis 20 Gew.-Teilen Polyetheralkohol auf Basis von Glycerol oder Trimethylolpropan und 3 bis 8 Mol Propylenoxid ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparation, die zur Herstellung von Polyurethanen angewendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist auf vielfältige Weise versucht worden, flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparationen auf Basis Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat zur Herstellung von PUR herzustellen und einzusetzen. Das Problem bei diesen Produkten besteht einmal darin, eine Erhöhung der Viskosität beim Lagern bzw. ein Erstarren durch Kristallisation oder chemische Folgereaktionen zu vermeiden, zum anderen sollen die Produkte eine technologisch günstige Viskosität bei Raumtemperatur wegen der einfachen Verarbeitbarkeit zu Polyurethanen besitzen. Weiterhin sollen die Produkte eine reproduzierbare definierte Funktionalität besitzen.

Die Herstellung flüssiger, lagerstabiler Isocyanatpräparationen auf Diphenylmethandiisocyanat-Basis ist nach US-PS 4243756 möglich durch thermische Behandlung von Diphenylmethandiisocyanat in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkali-Hydroxamaten, wobei die Modifizierung durch Bildung von Isocyanuratstrukturen erfolgt.

Bei diesem Verfahren ist jedoch die Prozeßführung so schwierig, daß eine Reproduzierbarkeit nur in ziemlich weiten Grenzen gegeben ist.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung flüssiger, lagerstabiler Isocyanatpräparationen auf Diphenylmethandiisocyanat-Basis ist der Einsatz von Isomerengemischen des Diphenylmethandiisocyanates. Die GB-PS 1572781 beschreibt die Herstellung flüssiger, lagerstabiler Isocyanatpräparationen aus Diphenylmethandiisocyanat durch Umsetzung eines Gemisches von 20-65% 2,4-Isomeren, 80-30% 4,4-Isomeren und 0-5% 2,2-Isomeren mit einem Polypropylenoxiddiol der Molmasse 134-2000.

Nach der GB-PS 1577999 werden flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparationen erhalten durch Umsetzen von Diphenylmethandiisocyanat, enthaltend ca. 20% 2,4-Isomeres, mit Polyoxyethylenglykol der Molmasse 150-1500. Durch Umsetzung von Diphenylmethandiisocyanat mit ca. 10% 2,4- und 2,2-Isomeren mit mindestens drei verschiedenen Glykolen mit je mindestens drei Kohlenstoffatomen, wobei eines der Glykole Di-, Tri- oder Polypropylenglykol ist, werden nach der US-PS 4229347 flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparationen erhalten. Ein ähnliches Verfahren beschreibt die US-PS 4115429, in der Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an 2,4-Isomeren von mehr als 20% mit Polyoxyethylenglykol der Molmasse 150-1500 umgesetzt wird. Weiterhin ist es möglich, nach US-PS 3644457 zu flüssigen, lagerstabilen Isocyanatpräparationen zu gelangen, indem man 4,4- und /oder 2,4-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gemisch von Tripropylenglykol, Polypropylenglykol der Molmasse 700 und 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol reagieren läßt. Die Umsetzung von 4,4-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt von 10% 2,4-Isomeren mit Dipropylenglykol und 0,001-0,1% Phosphorsäure ergibt nach US-PS 3394164 flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparationen.

Alle diese Produkte haben den Nachteil, daß durch den hohen Gehalt an 2,4- bzw. 2,2-Isomeren des Diphenylmethandiisocyanates NCO-Gruppen sehr unterschiedlicher Reaktivität erhalten werden.

Weiterhin ist es mit diesen Produkten aus sterischen Gründen nur schwer möglich, die in Polyurethan-Elastomeren notwendigen hochkristallinen Bereiche reproduzierbar zu erzeugen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung flüssiger, lagerstabiler Isocyanatpräparationen auf Diphenylmethandiisocyanat-Basis ist der zumindest teilweise Einsatz von Roh-Diphenylmethandiisocyanat. Roh-Diphenylmethandiisocyanat ist ein Gemisch von 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten. Das DD-AP 132793 beschreibt eine flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparation, hergestellt durch Umsetzung von Polypropylenglykol der Molmasse 200-600 mit einem Gemisch aus 65-85% 4,4-Diphenylmethandiisocyanat und 15-35% Roh-Diphenylmethandiisocyanat. Das Umsetzungsprodukt von 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-Diphenylmethandiisocyanat und Polyoxalkylenpolyol beschreibt die EP-PS 10850. Die SU-PS 685 159 zeigt die Möglichkeit der Herstellung flüssiger, lagerstabiler Isocyanatpräparationen durch Umsetzung von Roh-Diphenylmethandiisocyanat mit Polyoxyethylenglykol der Molmasse 200-600.

Ein vergleichbares Verfahren zeigt die GB-PS 1542392. Durch Umsetzung von 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-Diphenylmethandiisocyanat und Diolgemischen der Molmasse 62-700 sind flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparationen nach GB-PS 1550325 herstellbar. Die GB-PS 2025405 beschreibt die Herstellung flüssiger, lagerstabiler Isocyanatpräparationen durch

Reaktion von Roh-Diphenylmethandiisocyanat mit Monoalkoxyalkylenen oder Polyalkylenglykolestern. Nachteilig bei diesen Produkten ist die unterschiedliche Reaktivität der Isocyanatgruppen, die Unmöglichkeit der Herstellung elastomerer Polyurethane aus diesen Isocyanatpräparationen sowie die starke, dunkle Eigenfärbung dieser Produkte, die die Herstellung heller oder weißer Polyurethane unmöglich macht.

Die Umsetzung von Diolen, die Seitenketten mit mindestens einem Kohlenstoffatom Länge enthalten, mit reinem 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit höchstens 3% 2.4-Isomeren führt zu flüssigen, lagerstabilen Isocyanatpräparationen.

Die Seitenketten der umgesetzten Diöle verhindern ein Kristallisieren der flüssigen, lagerstabilen Isocyanatpräparationen. In der DE-OS 2404166 wird die Umsetzung von 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit einfachen Alkylenglykolen, wie Propylenglykol, Hexan-2.4-diol, Butan-1.3-diol in Mischung mit Polyethylenglykol der Molmasse 200–600 beschrieben.

Die DE-OS 2913126 zeigt die Umsetzung von 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit Di- oder Tripropylenglykol im Gemisch mit zwei weiteren Glykolen, die mindestens eine sekundäre OH-Gruppe enthalten, beispielsweise Propan-1.2-diol und Butan-1.3-diol. Die Reaktion von 4.4-Diphenylmethandiisocyanat und 2.2-Dioxydipropylsulfid, gegebenenfalls im Gemisch mit Polypropylenglykolen, führt nach der DE-OS 2620222 zu flüssigen, lagerstabilen Isocyanatpräparationen. Aus 4.4-Diphenylmethandiisocyanat und Polypropylenglykolen der Molmasse 134–700 sind ebenfalls flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparationen herstellbar.

Das Umsetzungsprodukt von 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gemisch von Diethylenglykol, Propan-1.2-diol und Butan-1.3-diol bzw. von Diethylenglykol, Triethylenglykol und Propan-1.2-diol stellt die US-PS 3883571 vor. Die US-PS 4331809 und US-PS 4331810 zeigen Herstellung und Anwendung der Umsetzungsprodukte von 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit Dihydroxypyridazin bzw. Polyharnstoff.

In der US-PS 4190711 wird eine flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparation aus 4.4-Diphenylmethandiisocyanat und einem Oxypropylenoxyethylenglykol der Molmasse größer als 500 zur Herstellung von PUR-Elastomeren eingesetzt. Auch die Umsetzung von 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gemisch aus Polyester- und Polyetherdiol führt zu Produkten, die flüssig und lagerstabil sind. Flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparationen werden gemäß EP-PS 13487 aus 4.4-Diphenylmethandiisocyanat, einem modifizierten Diphenylmethandiisocyanat und Polyetheralkohol erhalten. Ebenso werden nach der GB-PS 1596469 flüssige, lagerstabile Produkte durch Reaktion von 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit Di- und Tripropylenglykol und höhere Homologen erhalten.

Die GB-PS 1559034 beschreibt eine flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparation, die 4.4-Diphenylmethandiisocyanat und Sulfonsäurealkylester enthält. Alle die Produkte sind mehr oder weniger gut geeignet zur Herstellung von PUR-Elastomeren, die sowohl massiv als auch geschäumt sein können. Die Herstellung von PUR mit definierten, reproduzierbaren Vernetzungen ist damit jedoch nur schwer zu realisieren.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparation mit reproduzierbar einstellbarer Funktionalität von > 2 auf der Basis von Polyetheralkohol und Diphenylmethan-4.4-diisocyanat für die Herstellung von Polyurethanen mit definierter einstellbarer Vernetzung einzusetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, die Isocyanatpräparation in geeigneter Zusammensetzung mit speziellem Isocyanat und speziellem Polyetheralkohol auszuweisen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Isocyanatpräparation ein Umsetzungsprodukt von 80 bis 95 Gew.-% Teilen Polyetheralkohol auf Basis von Glycerol oder Trimethylolpropan und 3 bis 8 Mol Propylenoxid ist.

Umsetzungsprodukte von Glycerol oder Trimethylolpropan mit 3 bis 8 Mol Propylenoxid sind großtechnisch herstellbare, handelsübliche Produkte. Beispielsweise seien genannt SYStol T 107 des VEB Synthesewerk Schwarzheide, Napiol GP 500 der französischen Fa. Naphta Chimie, Pluracol GP 430 der US-amerikanischen Fa. Wyandotte Corp., Desmophen 4012 R der BRD-Fa. Bayer und Voranol CP 4711 der US-amerikanischen Fa. Dow Chemicals.

Die erfindungsgemäßen flüssigen, lagerstabilen Isocyanatpräparationen werden hergestellt, indem 4.4-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt von weniger als 3% 2.4-Isomeren in einem Reaktionsgefäß bei 40–50°C vorgelegt wird und das durch Umsetzung von Glycerol oder Trimethylolpropan mit 3 bis 8 Mol Propylenoxid hergestellte Polyol zügig unter ständigem Rühren zugegeben wird. Nach Beendigung der Zugabe wird der Ansatz auf 90°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter ständigem Rühren ca. 2 Stunden belassen. Nach Abkühlen erhält man eine gelbliche, klare bis leicht getrübbte, niedrig- bis mittelviskose Flüssigkeit, die die gewünschte flüssige, lagerstabile Isocyanatpräparation darstellt. Das Produkt ist zur Herstellung von Polyurethanen geeignet.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird mit den folgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
Gew. Tle. 4.4-Diphenylmethandiisocyanat	93	90	87	85	87
Gew. Tle. Polyol	7	10	13	15	13
Bezeichnung Polyol	I	I	I	I	II
Analytische Werte 24 Stunden nach Herstellung					

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
Viskosität 25 °C (mPas)	53	138	277	415	312
NCO-Gehalt (%)	29,4	26,9	25,5	24,2	24,9
Funktionalität	2,05	2,09	2,12	2,15	2,14
Analytische Werte nach 6 Wochen Lagerung bei 20–25 °C					
Viskosität 25 °C (mPas)	72	175	330	780	640
NCO-Gehalt (%)	28,4	26,2	24,8	23,4	24,1

Das eingesetzte 4,4-Diphenylmethandiisocyanat hat einen Gehalt an 2,4-Isomeren von 2,1%, gaschromatisch bestimmt. Polyol I ist ein Umsetzungsprodukt von Glycerol mit 6,5 Mol Propylenoxid, OH-Zahl 430 mg KOH/g.

Polyol II ist ein Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan mit 6,0 Mol Propylenoxid, OH-Zahl 448 mg KOH/g.