



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **280 535 A5**

4(51) C 08 G 18/08

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 G / 327 855 I

(22) 23.06.87

(44) 11.07.90

(31) USSN878,451

(32) 25.06.86

(33) US

(71) siehe (73)

(72) Turner, Robert B., US

(73) The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Zusammensetzung mit darin dispergierten länglichen Teilchen eines hochschmelzenden harten Polymers und Verfahren zu ihrer Herstellung

(55) Polyurethanpolymere; Füllstoffe; harte Polymere; Dispergieren; Teilchen

(57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung mit darin dispergierten länglichen Teilchen und ein Verfahren zu seiner Herstellung. In einer Hinsicht besteht diese Erfindung in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung zur Herstellung von Polyurethanpolymer, in der längliche Teilchen eines hochschmelzenden harten Polymers dispergiert sind in einer Menge, die ausreicht, um die Zugfestigkeit und/oder Dehnung des Polyurethans meßbar zu vergrößern, bezogen auf ein gleiches Polyurethan, das ohne die länglichen Teilchen hergestellt wurde. Die länglichen Teilchen haben eine durchschnittliche Länge von weniger als 10 µm und ein Aspektverhältnis von größer als 1. Das Polyurethanpolymer ist geeignet als Polstermaterial für Möbel, Betten und Automobilsitze, als Beschichtung oder Versiegelung und für Automobilteile wie Stoßstangen, Türverkleidungen und Armaturenbretter.

Patentansprüche:

1. Aktiven Wasserstoff enthaltende Zusammensetzung, umfassend mindestens eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung mit darin dispergierten länglichen Teilchen eines hochschmelzenden harten Polymers, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Teilchen eine durchschnittliche Länge von weniger als $10\mu\text{m}$ haben und in einer Menge enthalten sind, die eine Verstärkung eines Polyurethanpolymers liefert, welches durch Reaktion der aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung mit einem Polyisocyanat hergestellt wird.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das harte Polymer ein Aspektverhältnis von mindestens 6,4 hat und in einer Menge von 1 bis 20 Teilen hartem Polymer pro 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen vorhanden ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das harte Polymer ein Polymer eines aromatischen Diisocyanats und eines aromatischen Diamins ist.
4. Verfahren zur Herstellung einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung, die zur Umsetzung mit einem Polyisocyanat geeignet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
 - (1) in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung ein getrennt hergestelltes hochschmelzendes hartes Polymer, das längliche Teilchen mit einer durchschnittlichen Länge von weniger als $10\mu\text{m}$ umfaßt, dispergiert oder
 - (2) daß man in situ in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung ein hochschmelzendes hartes Polymer, das längliche Teilchen mit einer durchschnittlichen Länge von weniger als $10\mu\text{m}$ umfaßt, polymerisiert.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung mit darin dispergierten länglichen Teilchen eines hochschmelzenden harten Polymers.

Diese Erfindung ist insbesondere geeignet zur Herstellung flexibler Polyurethanschäume, harter Polyurethanschäume, mikrozellulärer oder nicht zellulärer Polyurethanelastomere, Strukturpolyurethanpolymere, Polyurethanfilme und -beschichtungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist wohl bekannt, Polyurethanpolymere mit makroskopischen Füllstoffen wie Glas, Polyamid, Polyester, Graphit oder ähnlichen Fasern; teilchenförmigen Füllstoffen wie z.B. Calciumcarbonat und Bariumsulfat oder anderen Füllstoffen wie Sand oder gemahlenes oder flockiges Glas zu verstärken. Obwohl bekannt ist, daß diese Füllstoffe die Eigenschaften von Polyurethan verbessern, haben sie verschiedene Nachteile. Einer ist die Menge dieser Füllstoffe, die nötig ist, um eine gute Verstärkung zu erhalten. Typischerweise bestehen bis zu 60% oder mehr des gefüllten Polymers aus Füllstoffmaterial. Es wäre sehr wünschenswert, eine gute Verstärkung mit niedrigeren Gehalten an Füllstoffen zu erhalten. Ein weiteres Problem ist es, daß viele dieser Füllstoffmaterialien nicht stark an der Polyurethanmatrix anheften. Deshalb ist die Verstärkung nicht so groß, als zu erwarten wäre. Ein weiteres Problem ist es, daß zwar bestimmte Eigenschaften wie Steifheit und Zugfestigkeit durch die Verwendung dieser Füllstoffe verbessert werden, daß diese Verbesserungen aber gewöhnlich begleitet sind von einem wesentlichen Abfall in anderen Eigenschaften, insbesondere Schlagzähigkeit, Ermüdung und Dehnung. Es ist auch bekannt, ein Polyurethanpolymer zu verstärken unter Verwendung eines Polyols, das kolloidal dispergierte Polymerteilchen enthält. Diese sogenannten „Polymerpolyole“ enthalten im allgemeinen als dispergiertes Polymer ein Styrol/Acrylnitrilcopolymer, ein Polyharnstoffpolymer oder ein Polyurethan-Harnstoffpolymer. Die dispergierten Polymere werden gewöhnlich in situ hergestellt durch Polymerisieren der entsprechenden Monomere in dem Polyol. Das verstärkte Polyurethan wird hergestellt durch Reaktion der Dispersion mit einem Polyisocyanat. Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung von Polymerpolyolefinen Eigenschaften wie Zugfestigkeit oder Elastizitätsmodul bedeutend verbessert. Die hauptsächliche Verwendung für diese Produkte war in flexiblen Polyurethanschäumen, wo die dispergierten Teilchen die Trageigenschaften des Schaums verbessern und eine Zellöffnungsfunktion zeigen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Reduzierung der Füllstoffmaterialmenge bei gleichzeitiger Verbesserung der physikalischen Eigenschaften ohne größere Verluste in den anderen Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung für die Herstellung eines verstärkten Polyurethans zu schaffen, in dem eine gute Verstärkung schon bei relativ niedrigen Füllstoffgehalten erhalten wird und bei dem wünschenswerte Verbesserungen bei den physikalischen Eigenschaften ohne größere Verluste bei anderen Eigenschaften erreicht werden. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine aktiven Wasserstoff enthaltende Zusammensetzung, umfassend mindestens eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung mit darin dispergierten länglichen Teilchen eines hochschmelzenden harten Polymers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Teilchen eine durchschnittliche Länge von weniger als $10\mu\text{m}$ haben und in einer Menge enthalten sind, die eine Verstärkung eines Polyurethanpolymers liefert, welches durch Reaktion der aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung mit einem Polyisocyanat hergestellt wird. Eine aktiven Wasserstoff enthaltende Zusammensetzung ist eine Zusammensetzung, die mindestens eine Verbindung umfaßt mit einer Vielzahl von Teilen, die mindestens ein Wasserstoffatom enthalten, das mit einer Isocyanatgruppe reaktiv ist. Solche Anteile schließen z. B. Hydroxyle, primäre und sekundäre Amine, Carbonsäuren und Mercaptane ein. Verbindungen mit Hydroxyl- und primären oder sekundären Amingruppen sind bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise Verbindungen, die in US-PS 4394491 beschrieben sind.

Das harte Polymer hat bevorzugt ein Aspektverhältnis von mindestens 64 und ist in einer Menge von 1 bis 20 Teilen hartem Polymer pro 100 Teile aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen vorhanden.

Das harte Polymer ist weiterhin bevorzugt ein Polymer eines aromatischen Diisocyanats und eines aromatischen Diamins. Noch ein Merkmal besteht darin, daß es als aromatische Diamin Methylendianilin und das aromatische Diisocyanat Diphenylmethandiisocyanat umfaßt.

Weiterhin wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man

- (1) in der Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung vor der Reaktion mit dem Polyisocyanat ein getrennt hergestelltes hochschmelzendes hartes Polymer, das längliche Teilchen mit einer durchschnittlichen Länge von weniger als $10\mu\text{m}$ umfaßt, dispergiert oder
- (2) in situ in der Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung vor der Reaktion mit dem Polyisocyanat ein hochschmelzendes hartes Polymer, das längliche Teilchen mit einer durchschnittlichen Länge von weniger als $10\mu\text{m}$ umfaßt, polymerisiert.

Es wurde gefunden, daß bei Verwendung mikroskopisch dispergierter, länglicher Teilchen eines starren Polymers als Füllstoffmaterial sehr wesentliche Verbesserungen in den physikalischen Eigenschaften, insbesondere den Zugeigenschaften bei überraschend niedrigen Beschickungen erhalten werden können.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an mehreren Beispielen näher erläutert werden.

Die bei dieser Erfindung verwendeten Füllstoffmaterialien sind längliche Teilchen eines starren bzw. harten Polymers. Diese Teilchen haben ein Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Durchmesser), das wesentlich größer als 1 ist. Vorzugsweise hat das längliche Teilchen ein Aspektverhältnis von mehr als 4, besonders bevorzugt mindestens 6,4. Dieses Teilchen ist auch vorteilhafterweise von kleiner Größe, vorzugsweise kolloidal dispergiert in dem Polyurethan.

Besonders bevorzugt hat dieses Teilchen eine durchschnittliche Länge von weniger als $10\mu\text{m}$, insbesondere weniger als $2\mu\text{m}$ und einen durchschnittlichen Durchmesser, der so ist, daß es ein Aspektverhältnis von mindestens 6,4 hat.

Zusätzlich zu der erforderlichen länglichen Form muß das Polymer eine Zusammensetzung haben, die so ist, daß es relativ hart ist. Unter relativ hart wird verstanden, daß das harte Polymer ein Elastizitätsmodul in Masse (in bulk) hat, das wesentlich (mindestens 1,5mal) größer ist als das der Polyurethanmatrix, in der es dispergiert werden soll. Vorzugsweise ist das harte Polymer eines, das in Masse ein Elastizitätsmodul größer als 100 000 psi (0,69 GPa), bevorzugter mehr als 300 000 psi (2,07 GPa), besonders bevorzugt mehr als 500 000 psi (3,45 GPa) hat. Von verschiedenen, im wesentlichen linearen Polymeren ist bekannt, daß sie die geforderte Härte haben und alle diese sind hier verwendbar. Das harte Polymer muß auch hochschmelzend sein, d. h. einen Schmelzpunkt von über 100°C , vorzugsweise 150°C haben. Insbesondere geeignet sind Polymere, die eine Vielzahl aromatischer Ringe enthalten, die durch relativ unflexible oder kurze Bindungen verbunden sind wie z. B. eine kovalente Bindung oder eine Harnstoff-, Amid-, Ester-, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{C}=\text{N}-$ Bindung haben.

Ein besonders nützliches hartes Polymer ist ein Polyharnstoff, der ein Reaktionsprodukt eines aromatischen Diamins und eines aromatischen Diisocyanats ist. Insbesondere geeignete aromatische Diamine sind solche, in denen der aromatische Ring parasubstituiert ist wie p-Phenylendiamin und 4,4'-Methylendianilin. Insbesondere geeignete aromatische Diisocyanate sind ebenso parasubstituiert wie p-Phenylendiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Ein besonders bevorzugtes hartes Polymer ist das Reaktionsprodukt von 4,4'-Methylendianilin und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

Das harte Polymer wird in der den aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung, die verwendet wird, um das Polyurethan herzustellen, dispergiert. Das harte Polymer kann in situ in der den aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung oder einer Komponente davon polymerisiert werden, oder es kann getrennt gebildet werden und zu der den aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung zugegeben werden.

Jede Polymerisationstechnik, die Polymerteilchen mit dem erforderlichen Aspektverhältnis schafft, ist geeignet. Insbesondere geeignet ist eine Lösungspolymerisationstechnik, worin das Monomer (die Monomeren) oder Polymerprekursor in einem Lösungsmittel polymerisiert werden, in dem die Monomeren löslich sind und in dem das Polymer löslich ist mindestens, bis es ein genügendes Molekulargewicht hat, um das erwünschte Aspektverhältnis zu erreichen. Solche Lösungsmittel können eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung oder eine Mischung davon oder andere, nichtisocyanatreaktive Verbindungen oder Mischungen davon sein. Für das bevorzugte harte Polyharnstoffpolymer ist ein geeignetes Lösungsmittel Dimethylformamid oder eine Lösung davon, die 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% eines anorganischen Salzes wie Lithiumchlorid enthält. Oft ist die Löslichkeit des harten Polymers in dem Lösungsmittel ein Mittel zur Kontrolle des Molekulargewichts. Typischerweise schreitet die Polymerisationsreaktion fort, bis das Polymer ein Molekulargewicht erreicht, bei dem es nicht länger löslich ist und ausfällt. Durch die Kontrolle der Temperatur oder die Verwendung binärer und/oder ternärer Lösungsmittelsysteme ist es oft möglich, die Lösungsmittelzusammensetzung so einzustellen, daß die Löslichkeit des Polymers darin so ist, daß es bei dem

gewünschten Molekulargewicht ausfällt. Andere bekannte Techniken zur Kontrolle des Polymermolekulargewichts können in gleicher Weise bei der Herstellung des harten Polymers, wie gewünscht, angewendet werden.

Wenn das Polymer in situ in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung gebildet wird, ist keine weitere Dispersion erforderlich. Wenn jedoch das harte Polymer getrennt gebildet wird, wird es in den Polyurethan-bildenden Komponenten in einer Art und Weise dispergiert, in der das harte Polymer im wesentlichen gleichförmig verteilt wird. Dies wird leicht erreicht durch beispielsweise Mischen einer Lösung des harten Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel mit der den aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung oder einer Komponente davon, die selbst in demselben oder einem verschiedenen Lösungsmittel gelöst sein kann. Nach dem Mischen wird das Lösungsmittel vorteilhafterweise entfernt, z. B. durch Abziehen im Vakuum. Alternativ kann das harte Polymer rein oder als Schmelze zu der aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung gegeben werden. Jedoch ist dieses Verfahren weniger bevorzugt wegen der hohen Schmelzpunkte, die manche harte Polymere zeigen.

Es wird genügend hartes Polymer angewendet, um die Zugfestigkeit und/oder Dehnung des Polyurethanpolymers meßbar zu vergrößern. Diese Menge wird etwas variieren, abhängig vom Molekulargewicht und der Steifheit des harten Polymers und der Zusammensetzung des Polyurethans. Jedoch sind, wenn das harte Polymer ein Molekulargewicht von mehr als 3000 hat, 0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25, mehr bevorzugt 1 bis 20 Gew.-Teile hartes Polymer pro 100 Teile aktiven Wasserstoff enthaltender Verbindung geeignet. Bei harten Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht (weniger als 3000 Molekulargewicht) schaffen 5 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-Teile hartes Polymer verbesserte Eigenschaften.

Das Polyurethanpolymer kann zellförmig, mikrozellförmig oder nicht zellförmig sein. Diese Erfindung ist insbesondere geeignet zur Herstellung flexibler Polyurethanschäume, harter Polyurethanschäume, mikrozellulärer oder nichtzellulärer Polyurethanelastomere, Strukturpolyurethanpolymere und Polyurethanfilme und Beschichtungen. Für diese Zwecke dieser Erfindung bezieht sich der Ausdruck „Polyurethan“ nicht nur auf Polymere, die eine -NCOO-Bindung enthalten, sondern auch auf andere Polymere, die auf Polyisocyanaten basieren, wie z. B. Polyharnstoffen, Polyurethan-Harnstoffen, Polyisocyanuraten und polyurethanmodifizierten Polyisocyanuraten. Alle diese Polymere sind das Reaktionsprodukt eines Polyisocyanats mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung.