



PATENTSCHRIFT 139 862

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 139 862 (44) 23.01.80 Int. Cl.³ 3(51) C 08 G 18/34
C 08 G 18/36
(21) WP C 08 G / 208 883 (22) 06.11.78

(71) siehe (72)

(72) Baum, Lothar; Heidtmann, Gisela; Müller-Hagen, Gerd, Dr.
Dipl.-Chem.; Reese, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Reichelt,
Michael, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Abt. FD-PL, 7817 Schwarzheide 1

(54) Verbesserte Polyurethanmasse

(57) Ziel der Erfindung ist es, Polyurethanmassen mit verbesserten Eigenschaften, vorzugsweise einer guten Verträglichkeit zwischen den Komponenten, zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird als Polyolkomponente ein Gemisch aus natürlichen Fettsäuren enthaltenden Produkten mit OH-Funktionalität, aus synthetischen Polyesteralkoholen auf der Basis von Polyäthylenglykol und Adipinsäure mit gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen eingesetzt. Das Verhältnis von natürlichen Fettsäuren enthaltenden Produkten mit OH-Funktionalität zu den synthetischen Polyesteralkoholen auf Basis Polyäthylenglykol und Adipinsäure beträgt 10 : 1 bis 1000 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 100 : 1. Bei der Herstellung der synthetischen Polyesteralkohole muß von mindestens je 10 Ma.-% Polyäthylenglykol und Adipinsäure, bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsstoffe, ausgegangen werden.



Titel der Erfindung

Verbesserte Polyurethanmasse

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine verbesserte Polyurethanmasse, die aus der Polyolkomponente (Komponente A), aus Rohprodukten des Diphenylmethandiisocyanates als Isocyanatkomponente (Komponente B) und gegebenenfalls Zusatzstoffen besteht.

Polyurethanmassen auf der Basis von Rohprodukten des Diphenylmethandiisocyanates als Komponente B sind bekannt. Jedoch treten oft bei der Verwendung der Rohprodukte des Diphenylmethandiisocyanates schlechte Verträglichkeiten gegenüber den Polyolkomponenten auf, die sich in nicht völliger Mischbarkeit beider Komponenten bei der Herstellung der Polyurethanmasse kenntlich machen. Das führt zu inhomogen ausgehärteten Polyurethanmassen mit mangelhaften mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften und zu verzögerter Endaushärtung. Besonders gravierend sind die Entmischungserscheinungen, wenn in der Polyolkomponente natürliche Fettsäuren enthaltende Produkte mit OH-Funktionalität angewandt werden, wie sie für Polyurethanmassen mit hydrophoben Eigenschaften üblich sind. Die Entmischungserscheinungen werden begünstigt durch lange Gebrauchsdauern bei der Herstellung der Polyurethanmasse. Weiterhin ist bekannt, daß durch die Anwendung von 2,5 % bis 60 % Modifizierungsmittel die Komponenten A und B besser verträglich werden. Als die Verträglichkeit verbessernde Modifizierungsmittel werden zum Beispiel Äthylacetoacetat, Propylencarbonat und Dimethylphthalat vorgeschlagen. Die Anwendung derartiger Modifizierungsmittel hat den Nachteil, daß diese über keine reaktiven

Gruppen im Sinne der Polyurethanchemie verfügen, somit nicht mit in die Polyurethanstruktur eingebaut werden und daher nur als äußerer Weichmacher in der Polyurethanmasse enthalten sind. Da die Modifizierungsmittel in relativ hohen Anteilen angewandt werden müssen, hat dies schlechte thermische und mechanische Eigenschaften und eine erhebliche Neigung zur Auswanderung der Modifizierungsmittel zur Folge.

In der Literatur ist beschrieben, daß durch Anwendung von schnelldrehenden Durchlaufmischern mit etwa 4000 Umdrehungen pro Minute oder durch Erhöhung der Reaktivität die Verträglichkeit bei Gießharzen verbessert werden kann. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß aus technologischen Gründen nicht überall die Anwendung der vorgeschlagenen Polyurethanverarbeitungsmaschinen mit Durchlaufmischer für die Herstellung der Polyurethanmassen anwendbar sind. In der Bauindustrie werden die Polyurethanmassen zum Beispiel in einfachen Mischgefäßen im Handbetrieb hergestellt. Gerade unter diesen Bedingungen ist die ebenfalls vorgeschlagene Erhöhung der Reaktivität infolge der dadurch hervorgerufenen Verkürzung der Gebrauchsdauer nicht praktikabel.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Polyurethanmassen mit verbesserten Eigenschaften, die sich mit bekannten Verarbeitungsmaschinen oder im Handansatz herstellen lassen, zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyurethanmassen mit verbesserten Eigenschaften, vorzugsweise einer guten Verträglichkeit zwischen den Komponenten, zu entwickeln.
- Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Polyolkomponente ein Gemisch aus natürlichen Fett-

säuren enthaltenden Produkten mit OH-Funktionalität, aus synthetischen Polyesteralkoholen auf der Basis von Polyäthylenglykol und Adipinsäure und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen verwendet wird.

Das Verhältnis von natürliche Fettsäuren enthaltenden Produkten mit OH-Funktionalität zu den synthetischen Polyesteralkoholen auf der Basis von Polyäthylenglykol und Adipinsäure beträgt 10 : 1 bis 1000 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 100 : 1.

Geeignete natürliche Fettsäuren enthaltende Produkte mit OH-Funktionalität, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind zum Beispiel Rizinusöl und dessen Umsetzungsprodukte, Umsetzungsprodukte aus epoxidiertem Sojaöl und Umsetzungsprodukte aus Tallölfettsäure, Rübölfettsäure u. ä.

Geeignete synthetische Polyesteralkohole auf Basis von Polyäthylenglykol und Adipinsäure sind in bekannter Weise durch Polykondensation entstandene Reaktionsprodukte aus Polyäthylenglykol und Adipinsäure, gegebenenfalls auch unter Mitverwendung anderer für die Polyesterherstellung geeigneter Di- oder Polyalkohole und Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydride, wobei jedoch der Anteil von Polyäthylenglykol und Adipinsäure jeweils mindestens 10 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangskomponenten, betragen muß.

Als Polyäthylenglykol können Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol und deren höhere Homologe verwendet werden. Andere für die Polyesterherstellung mitverwendbare Di- oder Polyalkohole sind zum Beispiel Äthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-2,3, Neopentylglykol, Glycerin, Hexantriol, Pentaerythrit.

Andere für die Polyesterherstellung verwendbare Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydride sind zum Beispiel Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid.

Als Diisocyanatkomponente wird Diphenylmethandiisocyanat,

welches in bekannter Weise durch Phosgenierung des Kondensationsproduktes aus Anilin und Formaldehyd gewonnen wird, eingesetzt.

Der Polyolkomponente bzw. dem Reaktionsgemisch aus Polyolkomponente und Isocyanatkomponente können noch weitere Stoffe zugesetzt werden. Dies sind beispielsweise organische Polyhydroxylverbindungen wie zum Beispiel Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Butylenglykol, Addukte von Alkylenoxiden an mehrwertige Amine und Alkohole, Kondensationsprodukte aus Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen.

Weiterhin können als Zusatzstoffe alle für die Polyurethanbildung üblichen Katalysatoren, wie zum Beispiel metallorganische Verbindungen und tertiäre Amine, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Stabilisatoren und Treibmittel für die Herstellung von zelligen Polyurethanmassen verwendet werden.

Auch die Zugabe von Lösungsmitteln wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Äthylacetat, Butylacetat und Aceton ist möglich.

Durch die Anwendung des Gemisches aus natürlichen Fettsäuren enthaltende Produkten mit OH-Funktionalität und synthetischen Polyesteralkoholen werden die Verträglichkeit zwischen der Isocyanat- und Polyolkomponente verbessert und Entmischungserscheinungen bei der Herstellung der Polyurethanmasse verhindert. Die so hergestellten Polyurethanmassen besitzen verbesserte Eigenschaften, zum Beispiel der mechanischen Festigkeit.

Weiterhin wird durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches die Abhängigkeit der Eigenschaften des Formstoffes von Qualitätsschwankungen des verwendeten Rohproduktes Diphenylmethandiisocyanat verringert.

Die Erfindung soll nachstehend an 2 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel 1:

In einem 120 l-Kessel mit Rührwerk, Destillationskolonne und Rücklaufteiler sowie Heizung und Vakuumaggregat werden 64,2 kg Adipinsäure und 52,5 kg Diäthylenglykol zur Umsetzung gebracht. Die Temperatur wird stufenweise von 140 °C auf 220 °C gesteigert und nach Erreichen einer Säurezahl von 30 mg KOH/g Substanz im Vakuum von etwa 50 Torr angelegt sowie Katalysator zugegeben. Nach insgesamt 20 Stunden Reaktionszeit wird ein Polyesteralkohol mit folgenden Kennzahlen erhalten:

Hydroxylzahl	= 56,5 mg KOH/g
Säurezahl	= 0,6 mg KOH/g
Wassergehalt	= 0,02 Gew. %
Viskosität b. 20 °C	= 10 500 m Pas
Dichte b. 20 °C	= 1,1827 g/cm ³

Ausführungsbeispiel 2:

Durch Vermischen wird eine Polyolkomponente (Komponente A1) folgender Zusammensetzung hergestellt:

34,0 Masseteile	Rizinusöl
1,0 Masseteile	Synthetischer Polyesteralkohol nach Ausführungsbeispiel 1
47 Masseteile	Entwässerungspaste auf Basis Zeolith
0,3 Masseteile	Triäthylendiamin (33 %ig in Dipropylenglykol)
60,0 Masseteile	Schwerspat

Diese Polyolkomponente enthält das erfindungsgemäße Gemisch im Verhältnis 34 : 1.

Als Vergleichsprodukt wird eine Polyolkomponente (Komponente A 2) folgender Zusammensetzung hergestellt:

35,0 Masseteile	Rizinusöl
4,7 Masseteile	Entwässerungspaste auf Basis Zeolith
0,3 Masseteile	Triäthylendiamin (33 %ig in Dipropylenglykol)
60,0 Masseteile	Schwerspat

Diese Polyolkomponente enthält das erfindungsgemäße Gemisch nicht.

Als Isocyanatkomponente werden 10 verschiedene Proben (Komponente B 1 bis B 10) zu unterschiedlichen Zeiten aus einer technischen Anlage zur Herstellung des Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanates entnommen. Die Produkte haben folgende Kennwerte:

NCO-Gehalt: 30 % bis 31 %

Viskosität b. 25 °C: 180 m Pas bis 320 m Pas

100 Masseteile der Komponente A 1 und A 2 werden mit je 20 Masseteilen der Komponenten B 1 bis B 10 durch intensives Vermischen zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird in Formen der Abmessung 10 mm x 15 mm x 120 mm zu Formteilen gegossen. Der Formstoff wird nach Aushärtung entnommen. Nach einer Lagerzeit von 20 Tagen bei Raumtemperatur wird an diesen Prüfkörpern die Grenzbiegespannung bei 15 mm Durchbiegung bestimmt:

Komponente A		
	A 1	A 2
Komponente B		
B 1	4,05	3,30
B 2	3,35	2,67
B 3	3,96	2,44
B 4	3,67	2,68
B 5	4,28	5,39
B 6	3,12	2,36
B 7	3,80	2,60
B 8	3,07	2,42
B 9	3,54	2,66
B 10	2,87	2,82
Mittelwert	3,57	2,93
Standardabweichung	13,0 %	30,7 %

Grenzbiegespannung in MPa

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Gemisches (Komponente A 1) werden deutlich durch erhöhte Grenzbiegespannung

- 7 - 208883

(Mittelwert) und verminderte Schwankungsbreite (Standardabweichung) gegenüber dem Vergleichsprodukt (Komponente A 2).

Erfindungsansprüche

1. Verbesserte Polyurethanmassen, bestehend aus einer Isocyanatkomponente, einer Polyolkomponente und gegebenenfalls Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente ein Gemisch aus natürlichen Fettsäuren enthaltenden Produkten mit OH-Funktionalität und synthetischen Polyesteralkoholen auf Basis von Polyäthylenglykol und Adipinsäure im Verhältnis von 10 : 1 bis 1000 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 100 : 1, enthält.
2. Verbesserte Polyurethanmasse nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die synthetischen Polyesteralkohole auf Basis von Polyäthylenglykol und Adipinsäure unter Verwendung von mindestens 10 Masseprozent Polyäthylenglykol und mindestens 10 Masseprozent Adipinsäure, bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsstoffe, hergestellt werden.