



⑪

637 975

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑬ Gesuchsnummer: 2417/77

⑭ Inhaber:
The Upjohn Company, Kalamazoo/MI (US)

⑮ Anmeldungsdatum: 25.02.1977

⑯ Erfinder:
Edward Joseph Thompson, Watertown/CT (US)

⑰ Patent erteilt: 31.08.1983

⑱ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑲ Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Elastomeren.

⑳ Ein Polyurethan-elastomer, das in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur im wesentlichen unlöslich ist, jedoch beim Erhitzen auf 100 bis 180°C in Gegenwart organischer polarer Lösungsmittel Lösungen bildet, die bei Raumtemperatur beständig sind, wird erhalten, indem die folgenden Komponenten zur Reaktion gebracht werden:

- (a) 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat),
- (b) ein Polyol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 750 bis 2000,
- (c) ein aliphatischer Diol mit 2 bis einschliesslich 6 Kohlenstoffatomen, und
- (d) ein einwertiger Alkohol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 32 bis 500,

wobei das Verhältnis der Isocyanat-Äquivalente zu sämtlichen Hydroxyl-Äquivalenten in den Komponenten (b), (c) und (d) im Bereich von 0,99:1 bis 1,06:1 liegt, wobei ferner das Verhältnis zwischen den Äquivalenten von Komponente (d) zu Äquivalenten der Komponente (a) im Bereich von 0,10:1 bis 0,01:1 liegt.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Polyurethanelastomere können zur Herstellung von Überzugsmassen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanelastomeren, das in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur im wesentlichen unlöslich ist, jedoch beim Erhitzen auf 100 bis 180 °C in Gegenwart organischer polarer Lösungsmittel Lösungen bildet, die bei Raumtemperatur beständig sind, dadurch gekennzeichnet, dass die folgenden Komponenten zur Reaktion gebracht werden:

- (a) 4,4-Methylen-bis-(phenylisocyanat),
- (b) ein Polyol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 750 bis 2000,
- (c) ein aliphatischer Diol mit 2 bis einschliesslich 6 Kohlenstoffatomen, und
- (d) ein einwertiger Alkohol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 32 bis 500,

wobei das Verhältnis der Isocyanat-Äquivalente zu sämtlichen Hydroxyl-Äquivalenten in den Komponenten (b), (c) und (d) im Bereich von 0,99:1 bis 1,06:1 liegt, wobei ferner das Verhältnis zwischen den Äquivalenten von Komponente (d) zu Äquivalenten der Komponente (a) im Bereich von 0,10:1 bis 0,01:1 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente (b) ein Polyätherdiol mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Diol-Komponente (c) aus Dipropylenglycol besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der einwertige Alkohol (d) ausgewählt ist aus Butanol, Propanol, Äthylenglycolmonoäthyläther, 2-Hydroxy-äthylmethacrylat und 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylalkohol.

5. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Polyurethan-elastomeren zur Herstellung einer Überzugsmasse, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polyurethanelastomere auf eine Temperatur von 100 bis 180 °C in Gegenwart eines organischen polaren Lösungsmittels, dessen Siedepunkt nicht unter der beim Erhitzen angewandten Temperatur liegt, erhitzt, bis eine homogene Lösung erzielt ist, und das erhaltene Produkt anschliessend abkühlt.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das organische polare Lösungsmittel aus Äthoxyäthylacetat besteht.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische polare Lösungsmittel Äthylacetat enthält.

8. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur abgekühlten Lösung ein niederes Alkanol zugesetzt ist in einer Menge, die einen Überschuss darstellt über die zur Reaktion mit sämtlichen freien Isocyanatgruppen im Polyurethanelastomer erforderliche Menge.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Elastomeren.

In organischen Lösungsmitteln lösliche Polyurethanelastomere sind bekannt, sie dienen zur Herstellung von Überzugsmassen. Die Herstellung eines im wesentlichen vollständig gehärteten festen Polyurethan-elastomeren mit guten physikalischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Elastizität und dergleichen, das ausserdem in zur Herstellung von Überzugsmassen wie Farbanstriche, Dichtungsmittel, Haftmittel und dergleichen geeigneter Weise in organischen Lösungsmitteln löslich ist, erwies sich hingegen als nicht möglich.

Um ein in Lösungsmittel lösliches Polyurethan-elastomer zu erzielen, war es im allgemeinen erforderlich, niedrige NCO/OH-Indizes, das heisst von 0,95:1 oder noch weniger, zu verwenden. Die physikalischen Eigenschaften entsprechen-

der Produkte sind schlecht und spiegeln sich auch im Verhalten von daraus hergestellten Überzugsmassen wieder.

Zahlreiche Polyurethanelastomer-Überzugsmassen, die heute erhältlich sind, bestehen daher aus Lösungen aus Isocyanat-terminierter Vorpolymerer, die zum Zeitpunkt der Applikation gehärtet werden, entweder durch Zugabe eines Verdünners direkt vor der Applikation oder durch Einwirkung von atmosphärischer Feuchtigkeit nach der Applikation. Erst in der Härtungsstufe werden die «hartem» Segmente des Polyurethanelastomeren eingeführt. Die Einführung dieser Segmente in einer früheren Stufe vermindert die Löslichkeit des Produkts in Lösungsmitteln in unannehmbarer Weise.

Bei der Herstellung derartiger Isocyanat-terminierter Polyurethan-Vorpolymerer zur Verwendung in Überzugsmassen werden häufig zur Steuerung von Viskosität, Härte und ähnlichen Eigenschaften einwertige Alkohole und ähnliche Kettenabbrer eingesetzt, vergleiche z.B. die US-PSS 3 384 623, 3 350 361, 3 823 111, 3 761 439 und 3 483 167. Die Verwendung von Kettenabbrichern bei der Herstellung von Polyurethanelastomeren in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, das heisst die Herstellung von Überzugsmassen ohne Isolierung des festen Polymeren, wurde bereits beschrieben, beispielsweise in der US-PS 3 425 973. Es wurde jedoch gefunden, dass derartige Techniken keine Polyurethane mit reproduzierbar gleichmässigen Eigenschaften liefern, sie eignen sich daher nicht zur technischen Anwendung, in der die Stetigkeit der Produkteigenschaften von Ansatz zu Ansatz ausschlaggebend ist.

Die Verwendung von Kettenabbrichern der obigen Art einschliesslich relativ hochhochmolekularer einwertiger Alkohole bei der Herstellung von Polyurethan-elastomeren zwecks Beeinflussung der Härte ist ebenfalls bekannt, siehe z.B. die US-PSS 3 272 098 und 3 875 086. Die fraglichen Produkte sind jedoch nicht Lösungsmittellöslich und nicht in lösungsmittellösliche Stoffe und damit in lösungsmittelhaltige Überzugsmassen überführbar.

Kürzlich wurde in der US-PS 3 887 525 ein Verfahren zur Herstellung von lösungsmittellöslichen Polyurethan-elastomeren beschrieben, das darin besteht, dass man ein Polyurethan auf 180 bis 220 °C erhitzt, welches erhalten wurde durch Umsetzung eines Diol-Verdünners mit einem Isocyanat-terminierten Vorpolymer, das seinerseits aus einem Diisocyanat und einem Polypropylenglycol erhalten wurde. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform wird die Erhitzung mit einer mechanischen Bearbeitung, z.B. Extrusion, des Polyurethans kombiniert. Das Verfahren soll das Polyurethan in «starken» Lösungsmitteln löslich machen, worunter Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid verstanden werden, die üblicherweise (wegen der Toxizität) in Überzugsmassen nicht verwendet werden.

Es wurde nun gefunden, dass man vollständig gehärtete Polyurethan-elastomere herstellen kann, die zwar bei Raumtemperatur in polaren organischen Lösungsmitteln der in Überzugsmassen üblichen Art nicht löslich sind, jedoch leicht in eine Form überführt werden können, in der sie in diesen Lösungsmitteln in Lösung gehen. Die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Polyurethan-elastomere verschletern sich als Ergebnis der Bearbeitung nicht erheblich, und daraus resultierende Überzugsmassen besitzen im allgemeinen sehr vorteilhafte Eigenschaften.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-elastomeren, das in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur im wesentlichen unlöslich ist, jedoch beim Erhitzen auf 100 bis 180 °C in Gegenwart organischer polarer Lösungsmittel Lösungen bildet, die bei Raumtemperatur beständig sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die folgenden Komponenten zur Reaktion gebracht werden:

- (a) 4,4-Methylen-bis-(phenylisocyanat),
- (b) ein Polyol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 750 bis 2000,
- (c) ein aliphatischer Diol mit 2 bis einschliesslich 6 Kohlenstoffatomen, und
- (d) ein einwertiger Alkohol mit einem Molekulargewicht im Bereich von 32 bis 500,

wobei das Verhältnis der Isocyanat-Äquivalente zu sämtlichen Hydroxyl-Äquivalenten in den Komponenten (b), (c) und (d) im Bereich von 0,99:1 bis 1,06:1 liegt, wobei ferner das Verhältnis zwischen den Äquivalenten von Komponente (d) zu Äquivalenten der Komponente (a) im Bereich von 0,10:1 bis 0,01:1 liegt.

Die Erfindung betrifft auch die Herstellung von Überzugsmassen, die man durch Erhitzen der obigen Polyurethane in Gegenwart eines organischen polaren Lösungsmittels auf eine Temperatur im Bereich von etwa 100 bis 180 °C erhält.

Unter dem «Erweichungspunkt» wird in der Beschreibung gewöhnlich die Temperatur verstanden, bei welcher eine Probe des Polyurethan-elastomeren sich unter Druck zwischen Glasplatten erstmalig in nicht-elastischer Weise verformt.

Unter «Raumtemperatur» wird gewöhnlich die Temperatur der Umgebung des Polyurethans unter den Bedingungen seiner Lagerung verstanden. Diese Temperatur hängt selbstverständlich von verschiedenen Funktionen wie beispielsweise der der geographischen Lage von Lagerhaus oder Herstellbetrieb ab, wo die Polyurethan-elastomeren oder die daraus erhaltenen Überzugsmassen erzeugt oder gelagert werden. Unter Raumtemperatur können allgemeine Temperaturen von etwa 0 bis etwa 30 °C oder mehr (in tropischen oder subtropischen Klimata) verstanden werden.

Die erfundungsgemäss herstellbaren Polyurethan-elastomere können auch nach bekannten Verfahren zur Synthese von Polyurethan-elastomeren hergestellt werden, wobei jedoch die Wahl der Reaktionsteilnehmer und ihre Mengenverhältnisse den im Patentanspruch 1 definierten Bedingungen zu entsprechen haben. Die konventionellen Herstellverfahren umfassen beispielsweise einstufige Verfahren, bei dem sämtliche Reaktionsteilnehmer gleichzeitig zusammengebracht werden, und das Vorpolymer-Verfahren, bei welchem man das Isocyanat in einer ersten Stufe mit einem Teil des Polyols umsetzt, worauf das Isocyanat-terminierte Vorpolymer anschliessend mit dem restlichen Polyol umgesetzt wird. Das einstufige Verfahren wird zur Herstellung der Polyurethan-elastomeren bevorzugt. Gemäss einer speziell bevorzugten Ausführungsform werden die erfundungsgemäss herstellbaren Polyurethan-elastomere in kontinuierlichem einstufigem Verfahren hergestellt, siehe beispielsweise die US-PS 3 642 964.

Als Polyole verwendet man zur erfundungsgemässen Herstellung der Elastomeren beispielsweise beliebige polymere Diole, vorausgesetzt dass ihr Molekulargewicht im Bereich von etwa 750 bis etwa 2000 und vorzugsweise in der Grössenordnung von 1000 liegt. Beispiele für polymere Diole sind Polyesterdirole und Polymätherdirole mit Molekulargewichten im angegebenen Bereich. Zu den Polyesterdiolen gehören die im wesentlichen linearen polymeren Diole, die man beispielsweise durch Verestern einer aliphatischen oder aromatischen dibasischen Säure oder ihres Anhydrids mit einem Glycol erhält. Vorzugsweise wird das Glycol im Überschuss über die stöchiometrische Menge an Säure oder Anhydrid eingesetzt, um sicherzustellen, dass die Polyester hydroxyterminiert sind. Beispiele für Dicarbonsäuren (oder Anhydride) zur Herstellung der Polyesterdirole sind Adipinsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure und ähnliche Säuren oder ihre Anhydride oder Gemische aus 2 oder mehreren dieser Säuren oder Anhydride. Als Säure wird Adipinsäure bevorzugt. Bei-

spiele für Glycole, die bei der Herstellung der Polyesterdirole verwendet werden, sind die aliphatischen Glycole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Äthylenglycol, Propan-1,3-diol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, 2-Buten-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol, Decan-1,10-diol und dergleichen oder Gemische aus 2 oder mehreren dieser Glycole.

Zusätzlich zu den obigen Polyesterdiolen kann man auch Polycaprolactondiole verwenden, die durch Polymerisieren des entsprechenden Caprolactons mit dem geeigneten difunktionellen Initiator wie z.B. einem der obigen aliphatischen Glycole oder einem Alkanolamin wie Äthanolamin, Propanolamin, Butanolamin oder dergleichen erhalten werden. Entsprechende Verfahren und Produkte sind bekannt, siehe z.B. die US-PS 2 914 556. Ein besonders bevorzugtes Polyesterdiol wird erhalten durch Einleiten einer Polymerisation zwischen ϵ -Caprolacton und 1,4-Butandiol.

Zu den Polyolen mit einem Molekulargewicht im Bereich von 750 bis 2000 gehören z.B. Polymätherpolyole, wie etwa Polymätherglycole mit Molekulargewichten im angegebenen Bereich, die beispielsweise erhalten werden durch Umsetzung von Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemischen mit Wasser oder mit Diolen wie Äthylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, Diäthanolamin, Resorcin, Brenzkatechin, Bis(p-hydroxyphenyl)-methan, Diäthylenglycol, Dipropylenglycol oder dergleichen.

Besonders bevorzugte Polymätherdirole sind Copolymeren aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit etwa 50% primären Hydroxylgruppen.

Die bei der Herstellung der erfundungsgemäss herstellbaren Polyurethanelastomeren verwendeten aliphatischen Diole besitzen 2 bis 6 Kohlenstoffatome, wie z.B. Äthylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Diäthylenglycol, Dipropylenglycol, 2,3-Dibrom-1,4-butandiol, 2,2-Di(brommethyl)-1,3-propandiol, 1,2-Dibromäthylenglycol und dergleichen. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Diolen sind diejenigen mit verzweigten aliphatischen Ketten, wofür 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Dipropylenglycol und 2,2-Di-(brommethyl)-1,3-propandiol typische Beispiele darstellen.

Die als Kettenabbrücker dienenden einwertigen Alkohole können beliebige Verbindungen mit einer einzigen aliphatischen, mit einer Isocyanatgruppe reaktionsfähigen Hydroxylgruppe sein, die von weiteren Substituenten, welche mit Isocyanat reagieren oder die gewünschte Reaktion anderweitig stören können, frei sind und ein Molekulargewicht im Bereich von 32 bis 500 besitzen. Beispiele für derartige einwertige Alkohole sind primäre oder sekundäre niedere aliphatische Alkohole wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexylalkohol, Octanol, Decylalkohol, Tribromneopentylalkohol, Methacrylalkohol, 2-Hydroxyäthylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Vinylalkohol, Äthoxyäthanol, die Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und ähnlichen Alkyläther von Diäthylenglycol und Dipropylenglycol und dergleichen, zyklische Alkanole wie Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Cycloheptanol, Cyclooctanol und dergleichen, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Phenyläthanol, 3-Phenylpropanol, Benzhydrylalkohol und dergleichen einschliesslich araliphatischer Alkohole mit phenolischen Gruppen, die durch Nachbargruppen derart gehindert sind, dass die Phenolgruppe mit der Isocyanatgruppe praktisch nicht reaktionsfähig ist. Beispiele für araliphatische Alkohole mit gehinderten Phenolgruppen sind 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylalkohol, 4-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)butanol, 2-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)äthanol und dergleichen. Bevorzugte

einwertige Alkohole sind Äthoxyäthanol, n-Butanol und n-Propanol.

Die Mengenverhältnisse, in denen die verschiedenen Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung der erfundungsgemäss herstellbaren Polyurethan-elastomere eingesetzt werden, sind wichtig. Das Verhältnis von Isocyanatäquivalenten zu sämtlichen Hydroxyläquivalenten im polymeren Diol, aliphatischen Diol und einwertigen Alkohol liegt im Bereich von etwa 0,99:1 bis etwa 1,06:1 und vorzugsweise im Bereich von 1,01:1 bis 1,03:1. Das Verhältnis der Äquivalente an polymerem Diol zu Äquivalenten aliphatischen Diol liegt mit Vorteil im Bereich von etwa 0,5:1 bis 2:1 und vorzugsweise im Bereich von 0,60:1 bis 1:1, je nach der gewünschten Härte des fertigen Polymeren.

Die Menge an einwertigem Alkohol wird ferner so gewählt, dass das Verhältnis der Äquivalente dieses einwertigen Alkohols zu Diisocyanatäquivalenten im Bereich von etwa 0,10:1 bis etwa 0,01:1 liegt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis zwischen Äquivalenten des einwertigen Alkohols und Diisocyanat 0,05:1 bis 0,02:1. Die genaue Menge an einwertigem Alkohol, die im Einzelfall benötigt wird, ist in der Regel eine Funktion von Art und Menge der im jeweiligen System vorhandenen anderen Polyol-Komponenten. Die günstigste Menge ist normalerweise in jedem Fall leicht experimentell feststellbar.

Wie bereits erwähnt, werden die erfundungsgemässen herstellbaren Polyurethanelastomere vorzugsweise im einstufigen Verfahren, insbesondere in einem kontinuierlichen einstufigen Verfahren hergestellt. Dabei werden die Reaktionsteilnehmer als Einzelkomponenten oder zweckmässig nach Vermischen von einer oder mehreren Komponenten zusammengebracht. Beispielsweise kann man die verschiedenen Polyolkomponenten vormischen, ehe sie mit dem Diisocyanat gemischt werden. Der als Kettenabbrecher verwendete einwertige Alkohol kann mit dem Polyolkomponenten vorgemischt, gesondert zugegeben oder gemäss einer besonderen Ausführungsform, die sich als zu vorteilhaften Ergebnissen führend erwies, mit dem Isocyanat vorgemischt werden. Das Vermischen der Reaktionsteilnehmer, die vorgemischt sein können oder nicht, erfolgt üblicherweise nach beliebigen bekannten Verfahren in konventionellen Vorrichtungen. Vorzugsweise werden die einzelnen Komponenten nach konventionellen Verfahren von äusserer Feuchtigkeit im wesentlichen befreit, beispielsweise durch azeotrope Destillation mit Benzol, Toluol oder dergleichen, oder durch Erhitzen unter verminderter Druck auf eine Temperatur, die über dem Siedepunkt des Wassers beim betreffenden Druck liegt.

Das Vermischen der Reaktionsteilnehmer kann bei Raumtemperatur (etwa 25 °C) erfolgen, das resultierende Gemisch wird dann auf eine Temperatur von im allgemeinen etwa 40 bis etwa 130 und vorzugsweise von etwa 90 bis etwa 120 °C erhitzt. Ferner kann man, was bevorzugt wird, einen oder mehrere Reaktionsteilnehmer auf eine Temperatur im oben angegebenen Bereich bringen, ehe die Zumischung erfolgt. In einem diskontinuierlichen Verfahren werden die erhitzen Reaktionsteilnehmer zweckmässig entgast, um mitgeschleppte Bläschen aus Luft oder anderen Gasen vor Beginn der Reaktion zu entfernen. Das Entgasen erfolgt zweckmässig unter Druckverminderung, unter der die Reaktionskomponenten verbleiben, bis keine Gasblasen mehr entstehen. Die entgasten Komponenten werden dann üblicherweise miteinander vermischt und in geeignete Formen oder Extrudervorrichtungen oder dergleichen überführt, und bei einer Temperatur der Größenordnung von etwa 20 bis etwa 115 °C gehärtet. Die Härtungszeit hängt im allgemeinen von der Härtungstemperatur und der Art des jeweiligen Reaktionsprodukts ab. Die Härtungszeit lässt sich üblicherweise in jedem Fall experimentell ermitteln.

Ein Katalysator ist im Reaktionsgemisch zur Herstellung der erfundungsgemäss herstellbaren Produkte häufig empfehlenswert, jedoch nicht obligatorisch. Man kann für diesen Zweck jeden beliebigen üblicherweise verwendeten Katalysator der Reaktion eines Isocyanats mit einer reaktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung verwenden, siehe z.B. Saunders et al., Polyurethanes, Chemistry and Technology, Teil I, Interscience, New York, 1963, S. 228–232, ferner Britain et al., J. Applied Polymer Science, 4, 207–211, 1960. Zu diesen Katalysatoren gehören beispielsweise organische und anorganische Salze und metallorganische Derivate von Wismuth, Blei, Zinn, Eisen, Antimon, Uran, Cadmium, Kobalt, Thorium, Aluminium, Quecksilber, Zink, Nikkel, Cer, Molybdän, Vanadium, Kupfer, Mangan und Zirkon, ferner Phosphine und tertiäre organische Amine. Beispiele für zinnorganische Katalysatoren sind Zinnoctoat, Zinnolet, Dibutyl-zinndiooctoat, Dibutylzinndilaurat und dergleichen. Beispiele für tertiäre Aminkatalysatoren sind Triäthylamin, Triäthylenediamin, N,N,N',N'-Tetramethyläthylenediamin,

N,N,N',N'-Tetraäthyläthylenediamin, N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylguanidin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyläthanolamin, N,N-Diäthyläthanolamin und dergleichen. Die Katalysatormenge liegt gewöhnlich im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 2%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsteilnehmer.

Werden die erfundungsgemäss herstellbaren Elastomeren nach der weniger bevorzugten Methode mit Vorpolymer hergestellt, so werden gewöhnlich Diisocyanat, polymeres Diol und gegebenenfalls der einwertige Alkohol gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators in einer Vorstufe zum Isocyanat-terminierten Vorpolymer umgesetzt. Die Mengenverhältnisse von Diisocyanat, polymerem Diol und einwertigem Alkohol entsprechen vorzugsweise den im Patentanspruch 1 fixierten Bereichen. Die Reaktionsteilnehmer werden vorzugsweise von äusserer Feuchtigkeit im wesentlichen befreit, wobei man die vorstehend beschriebenen Methoden anwendet, ehe die Bildung des Vorpolymeren durchgeführt wird.

Die Bildung des Vorpolymeren erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 70 bis etwa 130 °C in inerter Atmosphäre, beispielsweise in Stickstoff, entsprechend konventionellen Verfahren. Das Vorpolymer kann dann zu beliebigem Zeitpunkt mit dem Diol (und gegebenenfalls dem einwertigen Alkohol, falls dieser nicht dem Vorpolymer einverleibt ist) umgesetzt werden unter Bildung der erfundungsgemäss herstellbaren Elastomere. Diese Umsetzung erfolgt mit Vorteil in dem für das einstufige Verfahren erwähnten Temperaturbereich. Im allgemeinen werden Vorpolymer und Diol auf eine Temperatur im angegebenen Bereich erhitzt,

während man das Gemisch wie vorstehend beschrieben entgast. Das entgaste Gemisch wird dann gewöhnlich in eine entsprechende Form, Extrudervorrichtung oder dergleichen überführt und wie für das einstufige Verfahren beschrieben gehärtet.

Wie bereits erwähnt, können die erfundungsgemäss herstellbaren Elastomeren in Lösungen gebracht werden, die bei der Lagerung bei Raumtemperatur beständig sind und bis zu etwa 50 Gew.-% Elastomer enthalten können. Es wurde gefunden, dass die Elastomeren zwar nach der Herstellung und

Isolierung auf vorstehend beschriebene Weise in organischen polaren Lösungsmitteln nicht in erheblichem Ausmass löslich sind, jedoch können sie auf eine Temperatur im Bereich von etwa 100 bis 180 °C erhitzt werden in Gegenwart von organischen polaren Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt als

der Erhitzungstemperatur, wobei sie in Lösung im betreffenden Lösungsmittel gehen. Mit Vorteil verwendet man das Lösungsmittel in mindestens gleicher Gewichtsmenge wie das Elastomer. Vorzugsweise wird das Lösungsmittel in gewicht-

mässigem Überschuss über die Menge des zu lösenden Elastomeren eingesetzt. Die resultierende Lösung zeigt beim Abkühlen auf Raumtemperatur in der Regel keine Neigung zur Ausscheidung von Feststoff, vorausgesetzt dass die Elastomerkonzentration sich im angegebenen Bereich bewegt.

Beispiele für polare organische Lösungsmittel mit Siedepunkten von mindestens etwa 100 °C, die in obigem Verfahren verwendet werden können, sind Cellosolve-acetat, Methylcellosolve-acetat, Butylcellosolve-acetat, Äthylcarbitolacetat (Diäthylenglycol-monoäthylätheracetat), Butylcarbitolacetat (Diäthylenglycol-monobutyläther-acetat), Diäthylenglycol-monomethyläther, Diäthylenglycol-monoäthyläther, Diäthylenglycol-monobutyläther, Diäthylenglycol-monoisobutyläther, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Äthylamylketon, Äthyllactat und dergleichen. Falls erwünscht können geringere Mengen an Lösungsmitteln wie Äthylacetat, Butylacetat, Isopropylacetat und dergleichen mit Siedepunkten unterhalb 100 °C zugegeben werden, vorausgesetzt dass der Siedepunkt des Lösungsmittelgemischs nicht unter den gewünschten Wert fällt.

Die so erhaltenen Polyurethanlösungen können falls erwünscht verdünnt werden, um die Viskosität auf einen geeigneten Bereich einzustellen, je nach der vorgesehenen Verwendung der Überzugsmasse, und zwar mit niedriger siedenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Äthylacetat, Isopropylacetat, Butylacetat, Isopropanol, Äthanol, Butanol, Aceton, Methyläthylketon und ähnlichen Lösungsmitteln, die üblicherweise zur Formulierung von Lacken und ähnlichen Überzugsgemischen verwendet werden.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das bei der Herstellung der Überzugsmasse verwendete niedriger siedende organische Lösungsmittel eine kleinere Menge von etwa 5 bis etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, niedriger aliphatischer Alkohole wie Methanol, Propanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Butanol, Hexanol und dergleichen.

Falls erwünscht können andere, in der Anstrichtechnik übliche Verdünnungsmittel wie Wasser, Toluol, Benzol, Xylool, Naphtha und dergleichen in geringeren Mengen den erfundungsgemäß hergestellten Überzugsmassen zugesetzt werden.

In der Mehrheit der Fälle liegen die Erweichungspunkte der Elastomeren im vorstehend erwähnten Temperaturbereich, in dem die Solubilisierung stattfindet; in bestimmten Fällen besitzen die Elastomeren jedoch wesentliche höhere Erweichungspunkte. Diese letztgenannten Elastomere werden jedoch von den organischen Lösungsmitteln bei der Bearbeitungstemperatur normalerweise leicht plastifiziert und gehen in Lösung.

Im allgemeinen wird die Elastomerkonzentration in der fertigen Lösung so gewählt, dass die Viskosität der Lösung im Bereich von 1000 bis etwa 10000 cP liegt. Hierbei handelt es sich im allgemeinen um einen besonders geeigneten Viskositätsbereich für Überzugsmassen, die als Dichtungsmittel, Farbanstriche und dergleichen verwendet werden. Etwa andere Viskositäten können bei anderen Verwendungen der Lösungen in Frage kommen.

Falls erwünscht, können bei der Handhabung von Elastomeren und/oder Überzugsmassen konventionelle Additive entweder dem Reaktionsgemisch zur Herstellung des Elastomeren oder der fertigen Lösung zugesetzt werden. Zu diesen Additiven gehören beispielsweise Füllstoffe, Pigmente wie Titanoxid, Gleitmittel, Antioxidantien, Flammenschutzmittel wie Antimonoxid, Tonerdehydrat, Zinkoxid und dergleichen.

Mit den vorstehend beschriebenen Lösungen erhält man im allgemeinen nach deren Applikation als Überzüge auf Aussenflächen wie Dächern, Wänden und dergleichen Filme aus Polyurethanelastomer von ausgezeichneter Festigkeit und Elastizität, wie dies die Werte der folgenden Beispiele belegen:

Beispiel I

Dieses Beispiel zeigt den Einfluss des NCO/OH-Verhältnisses bei der Herstellung typischer Polyurethanelastomere, in Abwesenheit des einwertigen Alkohols gemäß der Erfindung, auf die Löslichkeit der Elastomeren in für Überzugsmassen typischen Lösungsmitteln.

Eine Reihe von Elastomeren (A–G) mit jeweils verschiedenem NCO/OH-Verhältnis wird aus 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) und einem Polyolgemisch in den aus Tabelle I ersichtlichen Mengenverhältnissen hergestellt. Das Polyolgemisch besass ein Äquivalentgewicht von 275 und war

wie folgt hergestellt worden: Ein Gemisch aus 1877,4 g (3,6 Äquivalente) eines Polyoxyäthylenpolyoxypropylenglycols mit 50% primären Hydroxylgruppen (Äquivalentgewicht = 521,5), 524 g (4 Äquivalente) Dibromneopentylglycol und 100,5 g (1,5 Äquivalente) Dipropylenglycol wurde unter 2 mm Quecksilberdruck 2 1/2 Stunden auf 85 °C erwärmt, dann auf ca. 20 °C abgekühlt und während der späteren Handhabung unter Stickstoff gehalten.

Die verschiedenen Elastomeren A bis G wurden unter Verwendung von jeweils 275 g dieses Polyolgemisches hergestellt. Zu dem auf 80 °C erwärmten Polyol werden 0,08 g Zinnoctoat und anschliessend die erforderliche Menge (siehe Tabelle I) 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), das auf 50 °C vorerwärmten worden war, zugesetzt. Das Gemisch wird kräftig gerührt, bis eine klare Lösung entsteht, die auf ein Blech ge-

gossen wird. Das resultierende Polyurethanelastomer wird 16 Stunden bei 70 °C gehärtet und dann zerstossen. Die Löslichkeit jedes Elastomeren in einem Gemisch aus Cellosolveacetat und Äthylacetat wird dann wie folgt ermittelt: Jeweils 50 g der zerkleinerten Elastomeren werden unter Rückfluss (Rück-

flusstemperatur des Gemisches etwa 100 °C) in einem Gemisch aus 50 g Cellosolveacetat und 25 g Äthylacetat erhitzt. Die Elastomeren A, B und G zeigten keine Anzeichen von Lösung noch nach 6-stündigem Kochen. Das Elastomer C war nach 6-stündigem Erhitzen nicht vollständig gelöst, während die Elastomeren D, E und F sich nach kurzer Zeit (weniger als 1 Stunde) gelöst hatten.

Die Tabelle I zeigt die jeweiligen Mengen an Polyolgemisch und Diisocyanat, die bei der Herstellung der einzelnen Elastomeren A bis G eingesetzt wurden, das NCO/OH-Verhältnis und die Erweichungspunkte der Elastomeren:

Tabelle I

Elastomer	Polyolgemisch (g)	Diisocyanat (g)	NCO/OH	Erweichungspunkt (°C)
A	275	125,5	1,0	180
B	275	121,7	0,97	160
C	275	119,2	0,95	135

Tabelle I (Fortsetzung)

Elastomer	Polyolgemisch (g)	Diisocyanat (g)	NCO/OH	Erwei- chungspunkt (°C)
D	275	116,7	0,93	110
E	275	114,2	0,91	65
F	275	110,4	0,88	40
G	275	129,3	1,03	190

Die Härte der Elastomeren lag im Bereich von 40–45 (Shore D).

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt den Einfluss eines einwertigen Alkohols auf die Löslichkeit der Elastomeren H bis L, die mit NCO/OH-Indizes von 0,95 bis 1,05 aus den gleichen Ausgangsmaterialien wie die Elastomeren A bis G gemäß Beispiel 1 (abgesehen vom einwertigen Alkohol) hergestellt wurden.

Das Polyolgemisch wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, jedoch werden dem Gemisch 27 g (0,45 Äquivalente) n-Propylalkohol unter Rühren zugesetzt, nachdem das Gemisch im Vakuum getrocknet und auf Raumtemperatur abgekühlt worden war. Die Elastomeren H bis L werden dann wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei man die aus Tabelle II ersichtlichen Mengen an Polyolgemisch und 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) verwendet:

Tabelle II

Elastomer	Polyolgemisch (g)	Diisocyanat (g)	NCO/OH	Erweichungs- punkt (°C)
H	265,1	119,2	0,95	55
I	265,1	123,0	0,98	75
J	265,1	125,5	1,0	120
K	265,1	129,3	1,03	140
L	265,1	131,8	1,05	145

Sämtliche Elastomeren H bis L werden zerkleinert und 50 g des zerkleinerten Materials werden unter Rückfluss mit einem Gemisch aus 50 g Cellosolveacetat und 25 g Äthylacetat erhitzt. Im Gegensatz zu den Elastomeren A, B, C und G (NCO/OH-Indizes wie bei den Elastomeren J, I, H und K) lösten sich sämtliche Elastomeren H bis L sehr leicht im Lö-

sungsmittelgemisch (weniger als 1-stündiges Erhitzen). Aus einem Teil jeder Lösung wurden Filme gegossen und im Vakuum getrocknet. Die physikalischen Eigenschaften der Filme wurden getestet, die Ergebnisse zeigt Tabelle III gleichzeitig mit den Viskositäten der Lösungen:

Tabelle III

Elastomer	Viskosität der (cP bei 25 °C) Lösung	Filmeigenschaften Dicke (mm)	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	Bruchdeh- nung (%)
H	712	0,208	28,1	> 1100
I	2500	0,203	51,3	980
J	4800	0,224	102,9	830
K	16750	0,218	162,4	710
L	9000	0,216	165	610

Proben der Filme aus den Elastomeren J, K und L wurden von Hand bis zum Bruch gestreckt, sie zeigten dabei direkt vor dem Bruch eine Trübung, was auf Kristallinität hinweist.

Beispiel 3

Eine Überzugsmasse wird wie folgt hergestellt:

Zur Herstellung des Isocyanat-terminierten Vorpolymers werden 228 Gewichtsteile (0,437 Äquivalente) Polyoxyäthylenpolyoxypropylenglycol (siehe Beispiel 1) mit 41 Gewichtsteilen (0,61 Äquivalente) Dipropylenglycol gemischt

und das Gemisch wird bei 85 °C unter Vakuum getrocknet, 60 ehe es unter Rühren im Verlauf von 1 Stunde bei 60 °C zu 500 Gewichtsteilen (3,98 Äquivalente) 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) zugesetzt wird. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch unter Rühren noch 1 Stunde bei 60 °C gehalten und dann auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) abkühlen gelassen.

Ein Polyolgemisch aus 542 Gewichtsteilen (1,04 Äquivalente) des Polyoxyäthylenpolyoxypropylenglycols, wie es zur Herstellung des Vorpolymers verwendet wurde, 213 Ge-

wichtsteilen (1,62 Äquivalente) Dibromneopentylglycol und 1,5 Gewichtsteilen Antioxidationsmittel (butyliertes Hydroxytoluol) wird unter Vakuum 4 Stunden auf 85 °C erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Zum abgekühlten Gemisch werden unter Rühren insgesamt 13,125 Gewichtsteile (0,146 Äquivalente) Äthylenglycolmonoäthyläther zugesetzt.

Ein Gemisch aus 100 Gewichtsteilen des so hergestellten Polyolgemischs und 0,04 Gewichtsteilen Zinnoctoat, welches auf 43 °C vorgewärmt wurde, wird dann unter kräftiger Bewegung mit 100 Gewichtsteilen des Isocyanat-terminierten Vorpolymeren von 43 °C vermischt und das resultierende Gemisch wird auf ein Blech gegossen. Das Elastomer wird 20 Stunden bei 70 °C gehärtet und dann zu einem Pulver vermahlen. 200 Gewichtsteile des vermahlenen Elastomeren werden mit 300 Gewichtsteilen Cellosolveacetat und 1 Gewichtteil eines Epoxy-Farbstabilisators vermischt. Das Gemisch wird auf 155 °C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die resultierende klare Lösung wird auf 70 °C abgekühlt und dann mit 300 Gewichtsteilen Isopropylacetat und 20 Gewichtsteilen Isopropylalkohol verdünnt, wobei man eine erfundungsgemäß hergestellte Überzugsmasse erhält. Vor dem Verdünnen mit den genannten Lösungsmitteln besitzt eine Probe der Lösung eine Viskosität von 22000 cP bei 25 °C. Nach Zugabe der Verdünnungsmittel besitzt die endgültige Überzugsmasse eine Viskosität von 840 cP bei 25 °C.

Beispiel 4

Eine Überzugsmasse wird wie folgt hergestellt:

Ein Polyolgemisch aus 901,8 g (1,8 Äquivalente) eines Polyoxypropylenglycols vom Molekulargewicht 1000 und 264 g (2 Äquivalente) Dibromneopentylglycol wird 2 Stunden im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Ein Gemisch aus 495,7 g (3,95 Äquivalente) 4,4-Methylen-bis-(phenylisocyanat) und 2,81 g (0,038 Äquivalente) 1-Butanol wird 3 Stunden auf 50 °C erwärmt, dann werden 131,2 g des resultierenden Gemischs unter kräftigem Rühren zu 306,8 g des Polyolgemischs zugegeben, dem 0,09 g Zinnoctoat zugesetzt worden waren. Das resultierende Gemisch wird

auf ein Blech gegossen und 20 Stunden bei 70 °C gehärtet. Das resultierende Elastomer, das eine Härte von 45 (Shore D) besitzt, wird zu Körnern zerkleinert und mit 675 g Cellosolveacetat auf 155 °C erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht (etwa 5 1-stündiges Erhitzen). Die resultierende Überzugsmasse, die 40 Gew.-% Elastomer enthält, besitzt eine Viskosität von 14900 cP bei 25 °C. Aus der Lösung wird ein Film gegossen, der eine Zugfestigkeit von 14,8 kg/cm² und eine Bruchdehnung von 820% besitzt.

10

Beispiel 5

Eine Überzugsmasse wird wie folgt hergestellt:

Ein Gemisch aus 400 g (1,45 Äquivalente) des nach der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellten Polyolgemischs, 9,87 g (0,076 Äquivalente) 2-Hydroxyäthyl-methacrylat und 0,17 g Zinnoctoat wird auf 79 °C erwärmt und unter kräftigem Rühren mit 190 g (1,514 Äquivalente) 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), das auf 50 °C vorerwärmten worden war, vermischt. Das resultierende Gemisch wird auf ein Aluminiumblech gegossen und 20 Stunden auf 45 °C erwärmt. Das resultierende Elastomer wird zerkleinert, insgesamt 240 g des granulierten Polymeren werden mit einem Gemisch aus 240 g Cellosolveacetat und 120 g Äthylacetat am Rückfluss erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht (3-ständiges Erhitzen). Die resultierende Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, dabei erzielt man eine Überzugsmasse mit einer Viskosität von 2880 cP bei 23 °C.

15

20

25

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 5 wird wiederholt, jedoch unter Ersatz des 2-Hydroxyäthyl-methacrylats durch ein Gemisch aus 4,58 g (0,05 Äquivalente) Äthylenglycolmonoäthyläther und 5,91 g (0,025 Äquivalente) 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylalkohol (Antioxidant 754). Das resultierende Elastomer wird zerkleinert und 320 g des granulierten Elastomeren werden in einem Gemisch aus 320 g Cellosolveacetat und 160 g Äthylacetat am Rückfluss erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht (4 Stunden). Dabei erhält man eine erfundungsgemäß hergestellte Überzugsmasse.