



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

1568 72

Int.Cl.³

3(51) C 08 G 18/36

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

WP C 08 G/ 2229 01

(22) 31.07.80

(45) 29.09.82

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN;DD;

NEUMANN, GERT,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;THIELE, LOTHAR,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;

BECKER, ROBERT,DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;TRENTSCH, GUENTHER, DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM., DD;

KNORR, GOTTFRIED,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.,DD;

siehe (72)

ADW DER DDR, ZI FUER ORGANISCHE CHEMIE, BFPN, 1199 BERLIN, RUDOWER CHAUSSEE 5

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANEN

Es wird eine rationelle Methode zur Gewinnung von vor allem in der Medizintechnik anwendbaren Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polymischungen auf der Basis von Rizinusöl als Hauptkomponente und niedermolekularen Verbindungen höheren Hydroxylgruppengehalts beziehungsweise anderer Verzweigungskonzentration, die üblicherweise bei Raumtemperatur nicht oder nur in geringem Maße mit Rizinusöl verträglich sind, beschrieben. Gemäß der Erfindung werden als Polymischungen, die sowohl bei Raumtemperatur als auch bei mäßig erhöhter Temperatur homogene und lagerstabile wasserklare, transparente, gut verarbeitbare Flüssigkeiten darstellen, Gemische aus 40 bis 94 Gewichtsprozent Rizinusöl, 1 bis 40 Gewichtsprozent multifunktionalen Hydroxylverbindungen mit einer relativ niedrigen Molmasse und einem Schmelzpunkt unterhalb 90 °C und 5 bis 50 Gewichtsprozent eines Katalysators in Form partieller Ester von niedermolekularen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit Carbonsäuren einer Kohlenstoffkettenlänge oberhalb 14, beispielsweise die Mono- und/oder Dirizinoleate von Glycerin oder Trimethylolpropan, eingesetzt.

222901 1

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolmischungen auf der Basis von Rizinusöl und niedermolekularen, üblicherweise bei Raumtemperatur nicht oder nur in geringem Maße mit Rizinusöl verträglichen mehrfunktionellen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen. Derartige Polyurethane sind auf Grund ihrer ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften hinsichtlich Härte und Elastizität sowie der geringen Schrumpfung bei der Aushärtung, der äußerst geringen Quellbarkeit in wäßrigen Medien, der guten Haftung an anderen Materialien und insbesondere auch wegen ihres untoxischen Verhaltens vor allem zur Einbettung von Membranen in künstlichen Organen, beispielsweise in Form von Hohlfasern in Dialysatoren zur Hämodialyse, gut geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verwendung von Rizinusöl als Polyolkomponente für Polyurethane ist seit langem bekannt; siehe u. a. J. H. Saunders und K. C. Frisch, Polyurethanes, Part I, Interscience, New York, 1962, S. 48 ff. Durch Umsetzung mit isocyanathaltigen Verbindungen werden Formstoffe erhalten, die sich insbesondere durch Beständigkeit gegenüber Wasser und Chemikalien, Geruchlosigkeit sowie thermische Belastbarkeit auszeichnen.

Ferner ist die Verwendung von Rizinusöl wegen seiner natürlichen Reinheit als Bestandteil der Polyolkomponente zur Synthese von Polyurethanen für medizinische Zwecke vorgeschlagen worden (US-PS 3 962 094).

Die geschilderten guten Eigenschaften des Rizinusöls legen den Wunsch nahe, die physikalischen Eigenschaften von Polyurethan-Formstoffen auf der Grundlage von Rizinusöl als Hauptkomponente, besonders hinsichtlich Härte und Elastizität, zu modifizieren. Diese Eigenschaften werden bekanntermaßen (siehe o. g. Monographie von Saunders und Frisch, S. 261 ff.) wesentlich durch den Urethangruppengehalt und die Vernetzungsdichte des Polyurethans gesteuert, die ihrerseits wiederum in direkter Beziehung zum Hydroxylgruppengehalt und der Verzweigungskonzentration der Polyolkomponente stehen. Zum Zwecke der Eigenschaftsmodifizierung wird u. a. im Kunststoff-Handbuch, Bd. VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, München, 1966, S. 73 und 240, das Verfahren der Mischung von Rizinusöl mit Polyolen anderen Hydroxylgruppengehalts beziehungsweise anderer Verzweigungskonzentration beschrieben. Die Realisierbarkeit dieses Vorgehens ist jedoch an die Voraussetzung gebunden, daß die verwendeten Zuzusatzkomponenten mit dem als Grundpolyol verwendeten Rizinusöl verträglich, also homogen mischbar sind. Dies ist aber häufig nicht der Fall. Ist beispielsweise ein propoxyliertes Glycerol mit einer Molmasse von etwa 450 mit Rizinusöl noch unbegrenzt mischbar, so nimmt die Verträglichkeit bei Verringerung des Propoxylierungsgrades sehr stark ab, so daß sich beispielsweise nur noch etwa 5 % Glycerol in Rizinusöl lösen. Analog verhalten sich die Löslichkeiten von Trimethylolpropan mit etwa 7,5 %, von Dipropylenglykol mit etwa 6 %, von Butandiol-1,3 mit etwa 4 % und von Pentaerythrit mit unter 2 %.

In Anbetracht dieser Tatsache und entsprechend dem Anliegen nach Modifizierung der physikalischen Eigenschaften eines Polyurethans auf Rizinusölbasis wird nach US-PS 3 962 094 vorgeschlagen, beispielsweise ein Gemisch partieller Rizinolsäureester des Pentaerythrits beziehungsweise dessen Mischung mit Rizinusöl als Polyolkomponente zu verwenden, wodurch sich

bei etwa konstantem Hydroxylgruppengehalt die Verzweigungskonzentration der Polyolkomponente und damit die Vernetzungsdichte des Polyurethans, wenn auch nur geringfügig, erhöhen läßt. In vergleichbarer Weise werden nach DE-PS 2 749 491 andere Abkömmlinge des Rizinusöls, wie Trimethylolpropanmonorizinsäureester oder Ethylenglykolmonorizinsäureester allein oder im Gemisch mit Rizinusöl zur Modifizierung von Urethangruppengehalt und Vernetzungsdichte des Polyurethans eingesetzt.

Unter dem Aspekt des Einsatzes derartiger Polyurethane für medizinische Zwecke gilt es jedoch, den hierzu geltenden physiologischen Reinheitskriterien, wie sie u. a. durch die Bestimmungen des 2. Arzneimittelbuches der DDR vorgegeben sind, zu genügen. Synthetische Substanzen enthalten aber im allgemeinen herstellungsbedingte Verunreinigungen, die ihren unmittelbaren Einsatz für medizinische Zwecke beeinträchtigen und die demzufolge zuvor aufwendigen Reinigungsoperationen unterworfen werden müssen. Deshalb ist bei Polyolgemischen für die Herstellung von in der Medizintechnik anwendbaren Polyurethanen solchen hydroxylgruppenhaltigen Zumischungskomponenten der Vorrang zu geben, die einerseits in schon relativ geringer Menge einen deutlichen eigenschaftsmodifizierenden Effekt bewirken und bei denen andererseits eine den medizinischen Belangen entsprechende Reinheit mit geringem Aufwand zu realisieren ist.

Da sich aber Mischungen aus höheren Anteilen von niedermolekularen Hydroxylverbindungen mit Rizinusöl auf Grund der sehr begrenzten Löslichkeit bei Raumtemperatur inhomogen verhalten und es nur in einigen Fällen möglich ist, durch Erwärmen unter Rühren für kurze Zeit ein einheitliches flüssiges Produkt zu erhalten, das in dieser Form auch nur bei erhöhter Temperatur verarbeitbar, dabei aber naturgemäß nicht lagerstabil ist, wird gemäß DE-PS 2 813 197 eine Einbettmasse aus Polyurethan zum Einbetten von Membranen in künstlichen Organen aufgezeigt, die durch Umsetzung eines aromatischen Diisocyanats, wie Diphenylmethandiisocyanat, mit einem Gemisch aus Rizinusöl und speziell Trimethylolpropan bei 120 °C zu einem NCO-Gruppen

aufweisenden Präaddukt und nachfolgende Vernetzung dieses Voraddukts mit Rizinusöl oder mit einem Gemisch aus Rizinusöl und Trimethylolpropan erhalten wird. Die auf diesem Wege erhaltenen Endprodukte können maximal bis zu 3 Gewichtsprozent Trimethylolpropan enthalten und erreichen nur auf der Grundlage von Diphenylmethandiisocyanat als aromatische Isocyanatkomponente eine Shore A-Härte bis etwa 100. Ein signifikanter Nachteil dieser Methode besteht ferner in der hohen Viskosität des Voraddukts, das je nach Rezeptur in den angegebenen Grenzen eine Viskosität zwischen 10 und 100 Pa·s besitzt, so daß eine technisch vertretbare Verarbeitung dieser Zwischenprodukte zum Polyurethan mittels Vernetzung zwangsläufig bei erhöhter Temperatur erfolgen muß.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, auf der Grundlage von sowohl bei Raumtemperatur als auch bei mäßig erhöhter Temperatur homogenen, lagerstabilen Polyolmischungen aus Rizinusöl als Hauptkomponente und Verbindungen höheren Hydroxylgruppengehalts beziehungsweise anderer Verzweigungskonzentration eine rationellere Methode zur Gewinnung von vor allem in der Medizintechnik anwendbaren Polyurethanen zur Verfügung zu stellen, wobei die physiko-mechanischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Härte und Elastizität, der Polymerprodukte unter Einhaltung der geforderten physiologischen Unbedenklichkeit in weiten Grenzen variiert werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht mittels eines Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolmischungen auf der Grundlage von Rizinusöl und niedermolekularen, üblicherweise bei Raumtemperatur nicht oder nur in geringem Maße verträglichen mehrfunktionellen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, indem erfindungsgemäß als Polyolmischungen homogene und lagerstabile Gemische aus 40 bis 94 Gewichtsprozent Rizinusöl, 1 bis 40 Gewichtsprozent

mehrfunktionellen Hydroxylverbindungen mit einer relativ niederen Molmasse und einem Schmelzpunkt unterhalb 90 °C und 5 bis 50 Gewichtsprozent eines Lösungsvermittlers in Form partieller Ester von niedermolekularen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit Karbonsäuren einer Kohlenstoffkettenlänge oberhalb 14 verwendet werden. Eine besonders geeignete Gruppe von Lösungsvermittlern bilden die Mono- und/oder Dirizinoleate der niedermolekularen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen. Als Polyisocyanat für die Polyurethansynthese haben sich bevorzugt die auf Grund ihrer Viskosität gut verarbeitbaren Präaddukte auf der Grundlage von aromatischen Diisocyanaten mit bis zu 70 Gewichtsprozent Rizinusöl bewährt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäß definierten hydroxylgruppenhaltigen Ester langkettiger Karbonsäuren mit den niedermolekularen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen in vorzüglicher Weise als Lösungsvermittler für die bekanntermaßen bei Raumtemperatur nicht oder nur sehr begrenzt untereinander verträglichen Komponenten Rizinusöl und Polyhydroxylverbindungen mit einer relativ niederen Molmasse wirken. Der Einsatz der Lösungsvermittler gestattet die Herstellung von sowohl bei Raumtemperatur als auch bei mäßig erhöhter Temperatur homogenen und über viele Monate lagerstabilen Polyolmischungen auf Basis von Rizinusöl als Hauptbestandteil mit solchen Anteilen der an sich schwer löslichen Verbindungen, die ein Mehrfaches der allein löslichen Menge betragen, so daß mit der Verwendung dieser Gemische als Polyolkomponente zur Polyurethansynthese eine signifikante Eigenschaftsmodifizierung bei den resultierenden Polymerprodukten erzielt werden kann. Dabei kann die Modifizierung je nach Zusammensetzung der zur Polymerreaktion eingebrachten Polyolmischung in weiten Grenzen variiert werden.

Gemäß der Erfindung besteht somit die Möglichkeit, auf technisch einfach zu realisierende Weise hohe Anteile, beispielsweise bis zu 9 Gewichtsprozent Trimethylolpropan, an diesen eigenschaftsmodifizierenden, bei Raumtemperatur und ohne Lösungsvermittler mit Rizinusöl unverträglichen mehrfunktionellen Hydroxylverbindungen mit einer relativ niederen Molmasse

und einem Schmelzpunkt unterhalb 90 °C in das Polyurethan einzubringen, wobei ein derartiges Polymeres mit einem Gehalt von 9 Gewichtsprozent Trimethylolpropan eine Glasstemperatur von annähernd 80 °C besitzt und über eine ausgezeichnete Härte verfügt.

Mehrfunktionelle hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer relativ niederen Molmasse und einem Schmelzpunkt unterhalb 90 °C mit geringer Löslichkeit in Rizinusöl im Sinne der Erfindung sind niedermolekulare Alkohole, wie Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexantriol, Glycerol, Trimethylolpropan und Triethanolpropan, aber auch partielle Ester dieser Alkohole mit Karbonsäuren mit einer Kohlenstoffkettenlänge unterhalb 10, wie Essigsäure, Buttersäure, Weinsäure, Adipinsäure und Sebacinsäure, aber auch Phthalsäure und Terephthalsäure. Ein Vertreter der letztgenannten Gruppe bildet beispielsweise der Adipinsäure-bis(trimethylolpropanester).

Als Lösungsvermittler im Sinne der vorgeschlagenen Lösung wirken hydroxylgruppenhaltige partielle Ester der mehrfunktionellen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit einer relativ niederen Molmasse und einem Schmelzpunkt unterhalb 90 °C mit langkettigen Karbonsäuren, deren Kohlenstoffkettenlänge oberhalb 14 liegt, wobei sich gezeigt hat, daß eine Kettenlänge zwischen 16 und 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt ist, also Karbonsäuren, wie Palmitinsäure, Stearinsäure, Linolensäure und Rizinolsäure.

Die Menge des einzusetzenden Lösungsvermittlers in die Polyolmischung wird wesentlich durch seine Hydroxylgruppenfunktionalität bestimmt. Es zeigt sich, daß etwa ein bis zwei Hydroxylgruppen des Lösungsvermittlers imstande sind, ein Molekül der niedermolekularen mehrfunktionellen Hydroxylverbindung zu binden. Beispielsweise werden für eine homogene Lösung, die sich über 24 Monate lagerstabil gezeigt hat, von 1 Mol Trimethylolpropan in 1 Mol Rizinusöl etwa 0,3 bis 0,4 Mol Trimethylolpropanmono- beziehungsweise -dirizinoleat benötigt.

Für eine Mischung von 1 Mol Adipinsäure-bis(trimethylolpropanester) in 1 Mol Rizinusöl benötigt man etwa 0,6 bis 0,7 Mol der bezeichneten Lösungsvermittler, um die Mischung dauerhaft zu homogenisieren.

Die Effektivität des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrens wird in besonderem Maße deutlich, wenn eine Polyolmischung mit einem Hydroxylgruppengehalt von 9,0 % bereitgestellt werden soll, die in dieser Form vorteilhaft zur Erzeugung von Polyurethanen für den Einsatz in der Medizintechnik, beispielsweise zur Einbettung von Hohlfasern in Dialysatoren zur Hämodialyse, eingesetzt werden kann. Für die Herstellung einer an sich bekannten Polyolmischung mit Rizinusöl als Hauptbestandteil und dem Monorizinolsäureester des Trimethylolpropans würde sich bei dieser Kennziffern-Vorgabe eine Mischung ableiten lassen, die auf 1 Mol Rizinusöl 3 Mol Trimethylolpropanmonorizinoleat enthält; der Gehalt an Zumischkomponente beträgt demnach 55 Gewichtsprozent. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die gleiche Hydroxylgruppenkonzentration erreicht, wenn 1 Mol Rizinusöl und 0,93 Mol Trimethylolpropan unter Zusatz von 0,32 Mol Trimethylolpropanmonorizinoleat zur Mischung gebracht wird. Damit beträgt der Anteil an Zumischkomponente lediglich 16 Gewichtsprozent.

Diese Gegenüberstellung macht deutlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren für den gleichen Modifizierungseffekt wesentlich weniger an synthetischer Zumischkomponente benötigt, was sowohl hinsichtlich des präparativ-synthetischen Aufwands, beispielsweise der Energiekosten, als auch besonders hinsichtlich der Reinheitsansprüche an das erhaltene Polyolgemisch von besonderem Vorteil ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Polyurethansynthese verwendeten Polyolmischungen kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Üblicherweise werden Rizinusöl, niedermolekulare mehrfunktionelle Hydroxylverbindung und Lösungsvermittler in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt. In den Fällen, in denen es sich beim gewählten Lösungsvermittler um einen Partialester der zu lösenden niedermolekularen mehrfunktionellen Hydroxylverbindung mit Rizinolsäure

handelt, kann die Bildung des Lösungsvermittlers vorteilhaft auch in situ auf dem Wege der Umesterung vorgenommen werden. Dabei wird durch Umsetzung mit einem hohen Überschuß niedermolekularer Polyhydroxylverbindung bereits ein flüssiges Gemisch aus dieser Verbindung und gebildetem Lösungsvermittler erhalten. Dieses Gemisch kann anschließend nach dem Abkühlen mit Rizinusöl auf den gewünschten Hydroxylgruppengehalt eingestellt werden. Die nach diesen beiden Wegen erhaltenen Polyolmischungen präsentieren sich als nahezu farblose, wasserklare ölige Flüssigkeiten mit einer Viskosität um 1 Pa·s bei Raumtemperatur, die im Gegensatz zu vielen anderen üblichen mehrfunktionellen Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen für die Polyurethansynthese ein geringes hygroskopisches Verhalten zeigen.

Die Herstellung der Polyurethane erfolgt in bekannter Weise durch Umsetzung der erfindungsgemäß verwendeten Polyolmischungen mit der äquivalenten Menge der Polyisocyanate bei Reaktionstemperaturen zwischen 20 ° und 80 °C. Als Polyisocyanate kommen beispielsweise Toluylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat, aber auch Hexamethyldiisocyanat sowie Isophorondiisocyanat in Betracht. Ein bevorzugtes Polyisocyanat im Sinne der Erfindung bilden die Präaddukte auf der Grundlage der aromatischen Diisocyanate mit Rizinusöl, wobei der Gehalt an Rizinusöl bis zu 70 Gewichtsprozent im Präaddukt betragen kann.

Auf der Grundlage dieser Polyurethane eingebettete Membranen in Form von Hohlfasern auf Cellulosebasis in Dialysatoren haben eine ausgezeichnete Eignung für den Einsatz in der Medizintechnik, zum Beispiel zur Hämodialyse, ergeben. Dafür sprechen sowohl die im Rahmen der pharmazeutischen Prüfung gefundene physiologische Unbedenklichkeit der Polymerprodukte, für die als wichtiges und leicht zu bestimmendes Kriterium die herausgelösten reduzierend wirkenden Substanzen - gemäß den geltenden Forderungen nach dem 2. Arzneimittelbuch der DDR über Gegenstände aus Plaste und Elaste für den Einsatz in der Medizintechnik - angeführt werden, als auch die Untersuchungen der eingebetteten Hohlfasern, wonach ein enger

Kontakt zwischen Einbettwerkstoff und Hohlfasermaterial ohne Beeinträchtigung der ursprünglichen Fasergeometrie und Anordnung der Faserenden im Polyurethan sowie der Dialyseeigenschaften der Cellulosehohlfasern besteht.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 - Vergleichsbeispiel

2,2 Mol (911g) von durch Veresterung aus Trimethylolpropan und Rizinolsäure hergestelltem Trimethylolpropanmonorizinoleat werden mit 0,5 Mol (507 g) Rizinusöl vermischt. Die resultierende Polyolmischung hat einen Hydroxylgruppengehalt von 9,7 %. Nach der Umsetzung dieser Mischung mit der äquivalenten Menge Toluylendiisocyanat in üblicher Weise resultiert ein Polyurethan, das bei Prüfung gemäß a 19 des Kapitels XX des 2. Arzneimittelbuches der DDR einen Gehalt an reduzierend wirkenden Verunreinigungen von 2,3 ml 0,01 N KMnO_4 -Lösung besitzt, was deutlich über dem Normgehalt von 1,0 ml liegt.

Beispiel 2

Werden 1,12 Mol (150 g) Trimethylolpropan mit 1 Mol (1014 g) Rizinusöl gemischt, so entsteht eine Suspension, die sich durch Erhitzen auf über 60 °C unter kräftigem Rühren homogenisieren läßt. Nach dem Abkühlen fällt schon nach kurzer Zeit ein Großteil des ursprünglich gelösten Trimethylolpropan wieder aus. Durch Zugabe von 0,45 Mol (186 g) des nach Beispiel 1 verwendeten Trimethylolpropanmonorizinoleats resultiert nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur eine homogene Flüssigkeit, die lagerstabil ist. Die erhaltene Polyolmischung hat einen Hydroxylgruppengehalt von 9,7 %.

Zur Synthese des Polyurethans wird diese Mischung mit der äquivalenten Menge eines Präadduktes aus Toluylendiisocyanat mit 54 Gewichtsprozent Rizinusölanteil (NCO-Äquivalentgewicht 310, Viskosität bei 25 °C 6 Pa·s) bei Raumtemperatur umgesetzt. Das ausgehärtete Polymerprodukt besitzt eine Shore-Härte A 93 und zeigt bei der Prüfung auf reduzierend wirkende Verunreinigungen einen Gehalt entsprechend 0,65 ml 0,01 N KMnO_4 -Lösung.

Beispiel 3

Eine Suspension von 150 g Trimethylolpropan in 600 g Rizinusöl wird so lange den Bedingungen einer Umesterung unterworfen, bis etwa 20 g eines Glycerol-Trimethylolpropan-Gemisches abdestilliert sind. Es verbleibt eine homogene und lagerstabile Flüssigkeit mit einem Hydroxylgruppengehalt von 11,0 %. Wird dieses Reaktionsprodukt mit weiteren 203 g Rizinusöl vermischt, so erhält man eine ebenfalls bei Raumtemperatur homogene und lagerstabile Flüssigkeit mit einem Hydroxylgruppengehalt von 9,7 %. Ein analog Beispiel 1 auf der Grundlage von Toluylendiisocyanat hergestelltes Polyurethan besitzt eine Shore-Härte A 100 und zeigt bei der Prüfung auf reduzierend wirkende Verunreinigungen einen Gehalt entsprechend 0,85 ml 0,01 N KMnO_4 -Lösung.

Beispiel 4

Eine frisch bereitete Mischung aus 1 Mol (1014 g) Rizinusöl und 1 Mol (378 g) Adipinsäure-bis(trimethylolpropanester) stellt sich als trübe, emulsionsartige Flüssigkeit dar, die nach kurzer Zeit Phasentrennung zeigt. Nach Zugabe von 0,65 Mol (270 g) Trimethylolpropanmonorizinolsäureester wird das Gemisch nach kurzem Schütteln bei Raumtemperatur klar und homogen und bleibt lagerstabil; der Hydroxylgruppengehalt beträgt 9,2 %.

Zur Synthese des Polyurethans wird diese Mischung mit der äquivalenten Menge eines Präadduktes aus Toluylendiisocyanat mit 62 Gewichtsprozent Rizinusölanteil (NCO-Äquivalentgewicht 420, Viskosität bei 30 °C 8 Pa.s) bei Raumtemperatur umgesetzt. Das ausgehärtete Polymerprodukt besitzt eine Shore-Härte A 85 und zeigt bei der Prüfung auf reduzierend wirkende Verunreinigungen einen Gehalt entsprechend 0,95 ml 0,01 N KMnO_4 -Lösung.

Beispiel 5

Vermischt man 1 Mol (1014 g), entsprechend 86 Gewichtsprozent, Rizinusöl mit 1,23 Mol (165 g), entsprechend 14 Gewichtsprozent, Dipropylenglykol, so erhält man ein trübes Gemisch, aus dem sich nach kurzer Zeit die Komponenten als selbständige Phasen abscheiden. Zugaben von

a) 200 g (0,48 Mol) Trimethylolpropanmonorizinolsäureester,

b) 400 g (1 Mol) Hexantriolmonostearinsäureester

beziehungsweise

c) 350 g (0,88 Mol) Trimethylolpropanmonolinolensäureester

bewirken, daß in jedem Falle eine klare, homogene und lagerstabile Flüssigkeit entsteht. Die Hydroxylgruppengehalte der resultierenden Polyolmischungen betragen a) 8,5 %; b) 8,0 % und c) 8,0 %.

Auf der Grundlage dieser Gemische hergestellte Polyurethane durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Toluylendiisocyanat besitzen eine Shore-Härte oberhalb A 75.

Beispiel 6

Die Mischung aus 1,4 Mol (350 g) Phthalsäure-bis(ethylen-glykolester) und 0,4 Mol (400 g) Rizinusöl bildet eine trübe, inhomogene Flüssigkeit, die nach dem Verrühren mit 0,65 Mol (250 g) Glycerolmonorizinoleat aufklart und eine homogene Polyolmischung darstellt.

Zur Polyurethanbildung werden 100 g dieser Mischung mit 50 g Hexamethyldiisocyanat bei Raumtemperatur verrührt. Nach dem Aushärten resultiert ein nahezu farbloser, transparenter Polymerwerkstoff mit einer Shore-Härte A 80.

Beispiel 7

Eine homogene Polyolmischung aus 340 g Rizinusöl, 26 g Trimethylolpropan und 50 g Monorizinoleat werden mit der äquivalenten Menge eines Präadduktes, hergestellt aus 500 g Rizinusöl und 500 g Diphenylmethandiisocyanat während 1 Stunde bei 60 °C - Viskosität bei 25 °C 3 Pa·s -, bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Der ausgehärtete Polymerwerkstoff besitzt eine Shore-Härte A 100 und zeigt bei der

Prüfung auf reduzierend wirkende Verunreinigungen einen Gehalt entsprechend 0,80 ml 0,01 N KMnO_4 -Lösung.

Beispiel 8

175 g der gemäß Beispiel 3 hergestellten homogenen Polyolmischung werden mit 120 g Isophorondiisocyanat bei Raumtemperatur verrührt. Nach dem Aushärten während 2 Stunden bei 80 °C resultiert ein Polymerwerkstoff mit einer Shore-Härte A 90.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolmischungen auf der Grundlage von Rizinusöl und niedermolekularen, üblicherweise bei Raumtemperatur nicht oder nur in geringem Maße mit Rizinusöl verträglichen mehrfunktionellen Hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß als Polyolmischungen homogene lagerstabile Gemische aus 40 bis 94 Gewichtsprozent Rizinusöl, 1 bis 40 Gewichtsprozent mehrfunktionellen Hydroxylverbindungen mit einer relativ niederen Molmasse und einem Schmelzpunkt unterhalb 90 °C und 5 bis 50 Gewichtsprozent eines Lösungsvermittlers in Form partieller Ester von niedermolekularen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit Karbonsäuren einer Kohlenstoffkettenlänge oberhalb 14 verwendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsvermittler Mono- und/oder Dirizinoleate der niedermolekularen hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Polyisocyanat Präaddukte auf der Grundlage von aromatischen Diisocyanaten mit bis zu 70 Gewichtsprozent Rizinusöl verwendet werden.