



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 03 090 T2** 2009.10.01

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 122 270 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 03 090.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 101 198.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.10.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 18/72** (2006.01)

**C08G 18/78** (2006.01)

**C08G 18/80** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**499603                      07.02.2000                      US**

(73) Patentinhaber:

**Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., US**

(74) Vertreter:

**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
51467 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Markusch, Peter H., McMurray, US; Pantone,  
Richard S., New Martinsville, US; Guether, Ralf,  
Pittsburgh, US; Slack, William E., Moundsville, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung Polyisocyanatzusammensetzungen auf MDI-Basis mit verbesserter Gefrierstabilität**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Hintergrund der Erfindung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung stabiler flüssiger Polyisocyanat-Zusammensetzungen mit einer verbesserten Gefrierbeständigkeit, die einen Gehalt an NCO-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und einen Gehalt an monomerem Diphenylmethandiisocyanat von weniger als 70 Gew.-% aufweisen. Diese Zusammensetzungen umfassen eine Mischung aus (A) einem MDI-Addukt mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und (B) einem Allophanat-modifizierten MDI mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 12 bis 32,5 Gew.-%.

**[0002]** Diisocyanate, die bei Raumtemperatur flüssig sind, haben zahlreiche Vorteile gegenüber festen Diisocyanaten. Die kommerziell wichtigsten Diisocyanate, die bei Raumtemperatur fest sind, sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Zahlreiche Patente sind in Bezug auf die Verflüssigung von Diphenylmethandiisocyanaten (MDI) erteilt worden.

**[0003]** Ein herkömmlicher Weg zur Verflüssigung von MDI sind Carbodiimidisierungen. Für diesen Weg typisch sind die Verfahren, die z. B. in den US Patenten 3,152,162, 3,384,653, 3,449,256, 3,640,966, 3,641,093, 3,701,796, 4,014,935, 4,088,665, 4,154,752 und 4,177,205 beschrieben werden.

**[0004]** Die gebräuchlichste Technik zur Verflüssigung von MDI ist die Umsetzung mit verschiedenen hydroxylfunktionellen Materialien. Gemäß dem Stand Technik werden zahlreiche Typen von flüssigen Isocyanaten beschrieben. Diese schließen die folgenden ein: sowohl (1) Reaktionsprodukte von (i) MDI oder modifiziertem MDI mit (ii) hydroxylfunktionellen Materialien, wie solchen, die z. B. in den US Patenten 3,644,457, 3,883,571, 4,229,347, 4,055,548, 4,102,833, 4,332,742, 4,448,904, 4,490,301, 4,490,302, 4,539,156, 4,539,158, 4,883,909, 4,442,235 und 4,910,333 beschrieben werden, als auch (2) Mischungen aus (i) einem Reaktionsprodukt von MDI oder modifiziertem MDI und hydroxylfunktionellen Materialien mit (ii) MDI, PMDI oder modifiziertem MDI, wie sie z. B. in den US Patenten 4,031,026, 4,261,852, 4,321,333, 5,240,635 und 5,246,977 beschrieben werden.

**[0005]** Das US Patent 3,644,457 offenbart organische Diisocyanate und insbesondere Mischungen von organischen Diisocyanaten, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Diese Zusammensetzungen umfassen das Reaktionsprodukt von festem 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einer verzweigten aliphatischen Dihydroxy-Verbindung in einem Stoffmengenverhältnis 0,1 bis 0,3 mol Dihydroxy-Verbindung pro mol Diisocyanat. Unter Verwendung der offenbarten Reaktionsbedingungen erfolgt in diesen Isocyanat-Zusammensetzungen keine Allophanat-Bildung durch Umsetzung von Urethangruppen mit Isocyanatgruppen.

**[0006]** Die US Patente 4,115,429 und 4,118,411 offenbaren bei tiefer Temperatur (d. h. so niedrig wie -5°C) lagerstabile, flüssige Diphenylmethandiisocyanate. Diese werden durch Umsetzung von Diphenylmethandiisocyanaten mit einem vorgegebenen Gehalt an 2,4'-Isomer mit Propylenglycol oder Poly-1,2-propylenetherglycol hergestellt. Hohe Gehalte des 2,4'-Isomers ergeben die erwünschte Tieftemperaturstabilität, jedoch haben diese Produkte eine beträchtlich geringere Reaktivität und auch Eigenschaftsänderungen in den Polyurethan-Elastomeren (d. h. eine geringere Zugfestigkeit).

**[0007]** Andere flüssige Isocyanate werden in den US Patenten 4,490,300, 4,490,301 und 4,490,302 beschrieben. Das US Patent 4,490,300 offenbart Reaktionsprodukte von MDI mit einem aliphatischen Diol, das seitenständige aromatische Gruppen aufweist, z. B. 2-Methyl-2-phenyl-1,3-propandiol oder Phenyl-1,2-ethandiol. Es wird offenbart, dass diese flüssigen Isocyanate bei Raumtemperatur stabil sind. Andere flüssige Isocyanate, die bei Raumtemperatur stabil sind, schließen solche ein, die das Reaktionsprodukt von MDI mit dem Monoallylether von Trimethylolpropan umfassen. Flüssige Isocyanat-Reaktionsprodukte werden auch im US Patent 4,490,302 offenbart. Diese umfassen die Reaktionsprodukte von MDI mit Mischungen von Monoalkoholen, Poly-1,2-propylenetherglycolen und niedermolekularen Triolen.

**[0008]** Das US Patent 4,738,991 offenbart organische Polyisocyanate, die durch Allophanat-Bindungen gekennzeichnet sind. Diese Polyisocyanate werden hergestellt, indem man ein organisches Polyisocyanat, das 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat einschließt, mit einem mehrwertigen oder einwertigen Alkohol in Gegenwart eines metallorganischen Katalysators umsetzt. Die Deaktivierung des Katalysators wird unter Verwendung einer Verbindung wie einer anorganischen Säure, einer organischen Säure, organisches Chlorformiat oder eines organischen Säurechlorids erreicht.

**[0009]** Das US Patent 4,866,103 offenbart eine Polyisocyanat-Zusammensetzung, die zur Herstellung von Elastomeren in einem RIM-Verfahren verwendet werden soll. Diese Zusammensetzung ist das Produkt der Umsetzung eines Alkohols oder Thiols mit einer durchschnittlichen Funktionalität von 1,5 bis 4 und einem durchschnittlichen Äquivalentgewicht von wenigstens 500 mit wenigstens 2 Äquivalenten pro Hydroxyl- und/oder Thiol-Äquivalent eines organischen Polyisocyanats, das die 4,4'- und die 2,4'-Isomere von Diphenylmethandiisocyanat einschließt. Diese Produkte werden unter solchen Bedingungen gebildet, dass wenigstens 20% der anfänglich gebildeten Urethan- oder Thiourethangruppen in Allophanat- und/oder Thioallophanatgruppen umgewandelt werden.

**[0010]** Andere Literaturstellen, die sich auf die Herstellung von Allophanaten beziehen, welche Isocyanat enthalten, schließen das Britische Patent GB 994,890 ein. Diese Literaturstelle bezieht sich auf die Reaktion von Urethan-Isocyanaten mit überschüssigem Diisocyanat entweder allein durch Wärme oder in Gegenwart eines Katalysators wie einem Metallcarboxylat, einem Metallchelat oder einem tertiären Amin, bis der Isocyanatgehalt auf denjenigen reduziert ist, der theoretisch erhalten wird, wenn die vollständige Umsetzung der Urethangruppen erreicht ist.

**[0011]** Das US Patent Nr. 4,160,080 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Allophanat-enthaltenden, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, in welchem Verbindungen, die Urethangruppen enthalten, mit Polyisocyanaten, die aliphatische und/oder cycloaliphatische Isocyanatgruppen aufweisen, in Gegenwart einer starken Säure umgesetzt werden. Das Verfahren wird im Allgemeinen während einer Zeitspanne von 4 bis 20 Stunden bei einer Temperatur von 90°C bis 140°C durchgeführt.

**[0012]** Ein Verfahren zur Herstellung von flüssigem Diphenylmethandiisocyanat, das in der Japanischen Patentanmeldung Nr. 1971-99176 offenbart wird, offenbart die Umsetzung von Diphenylmethandiisocyanat mit einem aliphatischen einwertigen Alkohol.

**[0013]** Neue flüssige Diphenylmethandiisocyanate, die Allophanat-Bindungen enthalten, werden auch in den US Patenten 5,319,053 und 5,319,054 offenbart. Die flüssigen stabilen Produkte des US Patents 5,319,053 sind durch einen Gehalt an NCO-Gruppen von 12 bis 32,5% gekennzeichnet und umfassen das Reaktionsprodukt eines aliphatischen Alkohols und einer vorgegebenen Mischung von Isomeren von Diphenylmethandiisocyanat. Diese Literaturstelle offenbart auch stabile flüssige MDI-Prepolymere, die das Reaktionsprodukt des Allophanat-modifizierten MDI – wie oben beschrieben wurde – mit einem organischen Material umfassen, das zwei oder mehr aktive Wasserstoffgruppen enthält. US Patent 5,319,054 beschreibt flüssige, Allophanat-modifizierte MDI-Zusammensetzungen, die bei 25°C lagerstabil sind. Das Diphenylmethandiisocyanat hat eine spezielle Isomerenverteilung, die 2–60 Gew.-% des 2,4'-Diphenylmethandiisocyanats erfordert. Die offenbarten Allophanat-enthaltenden MDI-Prepolymere weisen – obwohl sie bei 25°C lagerstabil sind – eine wesentlich geringere Reaktivität mit Polyolen auf, verglichen mit stabilen, flüssigen MDIs gemäß der vorliegenden Erfindung. Allophanat-modifizierte MDIs ergeben auch Produkte mit geringerer Zugfestigkeit bei höheren Gehalten an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

**[0014]** Allophanat-modifizierte Diphenylmethandiisocyanat-Prepolymere werden im US Patent 5,440,003 beschrieben. Diese Produkte sind stabile Flüssigkeiten bei 25°C und umfassen das Reaktionsprodukt einer isomeren Mischung von Diphenylmethandiisocyanat und einen aromatischen Alkohol wie Phenol, wobei das sich ergebende Produkt in das Allophanat überführt wird, das einen Gehalt an NCO-Gruppen von 12 bis 32 Gew.-% hat.

**[0015]** Das US Patent 5,663,272 offenbart Allophanat-modifiziertes MDI, das eine bei 25°C lagerstabile Flüssigkeit ist. Diese Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man ein Monoisocyanat und ein organisches Material mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 60 bis 6000 umsetzt, um ein Urethan zu bilden. Das Urethan wird dann mit einer isomeren Mischung von MDI umgesetzt, um ein Isocyanat-Produkt zu bilden, das einen Gehalt an NCO-Gruppen von 12 bis 30% aufweist. Dieses Allophanat-modifizierte MDI kann weiterhin mit einem organischen isocyanat-reaktiven Material umgesetzt werden, um ein Allophanat-modifiziertes MDI-Prepolymer zu bilden, das Urethan-, Harnstoff- und/oder Biuretgruppen mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 5 bis 29% aufweist. Die Verwendung von monofunktionellen Verbindungen in Polyurethan-Formulierungen, die Prepolymere einschließen, ergibt eine Kettenterminierung, welche Polyurethane mit niedrigerer Molmasse und schlechteren physikalischen Eigenschaften ergibt.

**[0016]** Polyisocyanat-Mischungen, die bei Temperaturen von größer als 5°C flüssig sind, werden im US Patent 5,610,260 offenbart. Diese Polyisocyanate haben einen Gehalt an NCO-Gruppen von 14,5 bis 24 Gew.-% und einen Gehalt an Allophanat-gruppen von 7,7 bis 14,5 Gew.-%. Die beschriebenen Polyisocyanate umfas-

sen Produkte der Reaktion von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem oder mehreren einwertigen Alkoholen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen bei einem NCO:OH-Äquivalentverhältnis von 5:1 bis 8,5:1 und einer Temperatur von bis zu 160°C, um Urethangruppen zu bilden, wobei während oder nach der Urethanbildung die Urethangruppen in Gegenwart eines Katalysators in Allophanatgruppen umgewandelt werden. Allophanat-modifizierte flüssige MDI-Produkte, die durch dieses Verfahren hergestellt werden, stellen eine verbesserte Stabilität bei niedriger Temperatur bereit, weisen jedoch eine geringere Reaktivität auf, verglichen mit Produkten der vorliegenden Erfindung, und ergeben im Allgemeinen Polyurethan-Elastomere mit geringerer Härte.

**[0017]** Die Vorteile der vorliegenden Erfindung schließen die Stabilität bei niedriger Temperatur, verbunden mit einer erwünschten Reaktivität und der Bereitstellung ausgezeichneter physikalischer Eigenschaften (d. h. eine Kombination von Härte, Dehnung und Zugfestigkeit) in den sich ergebenden Polyurethan-Elastomeren ein.

#### Kurzbeschreibung der Erfindung

**[0018]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen, flüssigen Polyisocyanat-Zusammensetzung. Das Verfahren umfasst folgendes:

(I) das Vermischen

(A) von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% von (A) und (B), eines MDI-Addukts mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-%, das hergestellt wird, indem man folgendes umsetzt:

(1) Diphenylmethandiisocyanat, das 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer enthält,  
und

(2) eine verzweigte, aliphatische Dihydroxy-Verbindung, die ein Poly-1,2-propylenetherglycol mit einer Molmasse von 134 bis 700 (vorzugsweise Tripropylenglycol) umfasst,  
und

(B) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% von (A) und (B), eines Allophanat-modifizierten MDIs mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 12 bis 32,5 Gew.-%, das hergestellt wird, indem man folgendes umsetzt:

(1) Diphenylmethandiisocyanat, das 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer enthält,  
und

(2) einen aliphatischen Alkohol.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0019]** Wie er hierin in Bezug auf die Polyisocyanat-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet der Ausdruck stabil, dass die Polyisocyanat-Zusammensetzung keine absolute Änderung des NCO-Gehalts von mehr als 1% aufweist und keine Änderung der Viskosität von größer als 10% aufweist, wenn sie 3 Monate lang bei 25°C gelagert wird, und bedeutet der Ausdruck flüssig, dass aus der Polyisocyanat-Zusammensetzung keine Feststoffe ausgefällt werden, wenn sie 3 Monate lang bei 25°C gelagert wird.

**[0020]** Gemäß der vorliegenden Erfindung schließen geeignete Zusammensetzungen, die als Komponente (A) verwendet werden sollen, MDI-Addukte mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise von 20 bis 26 Gew.-% ein.

**[0021]** Geeignete (A) MDI-Addukte für die vorliegende Erfindung schließen solche ein, die das Reaktionsprodukt aus Folgendem umfassen:

(1) einem Diphenylmethandiisocyanat, das 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer enthält,  
und

(2) einer verzweigten, aliphatischen Dihydroxy-Verbindung, die ein Poly-1,2-propylenetherglycol mit einer Molmasse von 134 bis 700 und vorzugsweise Tripropylenglycol umfasst.

**[0022]** Das Diphenylmethandiisocyanat, das als Komponente (A)(1) geeignet ist, hat die oben beschriebene Isomerenverteilung, wobei die Summe der Gewichtsprozent des 2,2'-Isomers, des 2,4'-Isomers und des 4,4'-Isomers insgesamt 100 Gew.-% des Diphenylmethandiisocyanats (A)(1) ausmachen muss. Es wird bevorzugt, dass das Diphenylmethandiisocyanat 0 bis 10 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 1 Gew.-% des 2,2'-Isomers enthält und der Rest das 4,4'-Isomer ist. Am meisten bevorzugt enthält das MDI 0 bis 3 Gew.-% des 2,4'-Iso-

mers, 0 bis 0,2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer.

**[0023]** Geeignete verzweigte aliphatische Dihydroxy-Verbindungen, die als Komponente (A)(2) verwendet werden sollen, schließen hierin Verbindungen ein, die wenigstens zwei Alkylgruppen in dem Molekül enthalten, wie 2-Ethylhexandiol-(1,3), 2-Methyl-pentandiol-(2,4), 2,2,4-Trimethylpentandiol-(1,3), 3-Methyl-5-ethyl-heptandiol-(2,4), 2-Methyl-2-propandiol-(1,3) oder Mischungen derselben. Es wird bevorzugt, Poly-1,2-propylenetherglycole mit einer Molmasse von 134 bis 700, wie Dipropylenglycol, Tripropylenglycol oder Polypropylenglycol oder Mischungen derselben zu verwenden. Tripropylenglycol wird besonders bevorzugt.

**[0024]** Die MDI-Addukte, d. h. die Komponente (A) der vorliegenden Erfindung, können durch Verfahren hergestellt werden, wie sie z. B. im US Patent 3,644,457 offenbart werden.

**[0025]** Geeignete Komponenten, die als Komponente (B) verwendet werden sollen, sind das Allophanat-modifizierte MDI mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 12 bis 32,5 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 26 Gew.-%.

**[0026]** Geeignete Allophanat-modifizierte MDI-Komponenten, die als Komponente (B) der vorliegenden Erfindung verwendet sollen, schließen solche ein, die das Reaktionsprodukt von:

- (1) Diphenylmethandiisocyanat, das 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer enthält, und
- (2) einem aliphatischen Alkohol umfassen.

**[0027]** Diphenylmethandiisocyanate, die als Komponente (B)(1) des Allophanat-modifizierten MDIs geeignet sind, schließen solche ein, die eine Isomerenverteilung von 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, von 0 bis 2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer aufweisen, wobei die Summe der Gewichtsprozente des 2,2-, des 2,4'- und des 4,4'-Isomers insgesamt 100 Gew.-% des Diphenylmethandiisocyanats (B)(1) ausmacht. Es wird bevorzugt, dass das Diphenylmethandiisocyanat 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 1 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer enthält. Am meisten bevorzugt enthält das MDI 0 bis 3 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 0,2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer.

**[0028]** Die brauchbaren aliphatischen Alkohole können 1 bis 36 und vorzugsweise 4 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Erläuternde, aber nicht einschränkende Beispiele von aliphatischen Alkoholen können aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus cycloaliphatischen Alkoholen, aliphatischen Alkoholen, die aromatische Gruppen enthalten, aliphatischen Alkoholen, die Gruppen enthalten, welche nicht mit Isocyanaten reagieren, z. B. Ethergruppen und Halogene wie Brom und Chlor. Spezielle, aber nicht einschränkende Beispiele der aliphatischen Alkohole können aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus 2-Methyl-1-propanol, Cetylalkohol, Cyclohexanol, 2-Methoxyethanol und 2-Bromethanol. Aliphatische Alkohole für die vorliegende Erfindung, die mehr bevorzugt sind, schließen die verzweigten aliphatischen Alkohole wie z. B. Isobutanol ein. Solche verzweigten aliphatischen Alkohole, die relativ niedrige Molmassen wie z. B. 150 oder weniger aufweisen, werden am meisten bevorzugt. Beispiele derselben schließen Isobutanol ein.

**[0029]** Das Allophanat-modifizierte MDI, d. h. die Komponente (B) der Erfindung, kann z. B. durch das Verfahren hergestellt werden, das in den US Patenten 5,319,053 und 5,610,260 offenbart wird.

**[0030]** Die flüssigen MDI-Addukte mit verbesserter Gefrierbeständigkeit gemäß der Erfindung können hergestellt werden, indem man das Allophanatgruppen-enthaltende MDI mit dem MDI-Addukt, das durch die Umsetzung von MDI mit einer verzweigten, aliphatischen Dihydroxy-Verbindung hergestellt wird, bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen vermischt.

**[0031]** Die zwei Komponenten können auch zuerst bei Raumtemperatur vermischt werden und dann unter Rühren auf 80°C erwärmt werden, um die optimale Homogenität zu erhalten. Die sich ergebenden Mischungen können dann bei 25°C gelagert werden.

**[0032]** Wie er hierin verwendet wird, bedeutet der Ausdruck Gefrierbeständigkeit, dass die Polyisocyanat-Zusammensetzung während einer Zeitspanne von 30 Tagen oder mehr eine stabile Flüssigkeit bei weniger als 20°C und vorzugsweise bei weniger als 15°C ist.

**[0033]** Die folgenden Beispiele erläutern weiterhin Einzelheiten der Herstellung und Verwendung der Zusam-

mensetzungen der Erfindung. Falls nichts Anderweitiges angegeben wird, sind alle Temperaturen in °C angegeben und alle Teile und Prozentgehalte sind Gewichtsteile bzw. Gew.-%.

### Beispiele

**[0034]** Die folgenden Komponenten wurden in den Arbeitsbeispielen verwendet:

Isocyanat A:	Diphenylmethandiisocyanat mit einer Isomerenverteilung, umfassend etwa 98 Gew.-% des 4,4'-Isomers und weniger als 2 Gew.-% des 2,4'-Isomers. Dieses Isocyanat hat einen an NCO-Gehalt von etwa 33,6% und eine Funktionalität von 2,0.
Isocyanat B:	ein Isocyanat-Prepolymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von etwa 23%, einer Viskosität zwischen 550 und 800 mPa·s bei 25°C, das das Reaktionsprodukt von etwa 86,2 Gew.-% Isocyanat A und etwa 13,8 Gew.-% Tripropylenglycol umfasst. Dieses Prepolymer ist wenigstens 30 Tage bei Temperaturen von 20°C oder darüber stabil, es gefriert jedoch unterhalb von 15°C.
Isocyanat C:	100 Teile (pbw) Isocyanat A und 7,76 Teile 2-Methyl-1-propanol wurden in einen Rührreaktor gegeben und auf 60°C erwärmt. 0,01 Teile Zinkacetylacetonat wurden zugegeben, und die gerührte Reaktionsmischung wurde auf 90°C erwärmt. Nach einer Stunde bei 90°C war der NCO-Gehalt 23%. Die Reaktionsmischung wurde auf 60°C gekühlt, und 0,025 Teile Benzoylchlorid wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 25°C gekühlt. Dieses Prepolymer hat eine Viskosität zwischen 400 und 650 mPa·s und ist wenigstens 30 Tage bei Temperaturen von 5°C oder darüber stabil.
Polyol 1:	ein Propylenglycol-gestartetes Propylenoxid-Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl von etwa 112, einer Funktionalität von etwa 2 und einer Molmasse von etwa 1000.
Polyol 2:	ein Propylenglycol-gestartetes Propylenoxid/Ethylenoxid (Gewichtsverhältnis 80:20)-Polyetherpolyol mit einer OH-Zahl von etwa 28, einer Funktionalität von etwa 2 und einer Molmasse von etwa 4000.
Polyol 3:	1,4-Butandiol.
Baylith® L-Paste:	eine Mischung von synthetischem Aluminiumsilicat in Rizinusöl.
Dow Corning Antifoam 1400:	100% Siliciumdioxid-gefülltes Polydimethylsiloxan, ein FDA-genehmigtes Antischaummittel, das zur Verhinderung von Schaum in Nahrungsmitteln und chemischen Verfahren verwendet wird.
Katalysator A:	ein Dibutylzinndilaurat-Katalysator, der im Handel als Dabco T-12 von Air Products and Chemical Inc., Allentown, PA erhältlich ist.

**[0035]** Die folgende Polyol-Mischung wurde in den Beispielen verwendet:

Polyol-Mischung A umfasste:

52,43 Gewichtsteile Polyol 1

28,23 Gewichtsteile Polyol 2

10,08 Gewichtsteile Polyol 3

9,07 Gewichtsteile Baylith® L-Paste

0,13 Gewichtsteile Dow Corning Antifoam 1400

0,005 Gewichtsteile Katalysator A

Die Polyol-Mischung A war durch ein Äquivalentgewicht von 281 gekennzeichnet.

**[0036]** Die Polyurethan-Gussstücke in den Beispielen 1 bis 4, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden gemäß der folgenden Arbeitsweise hergestellt:

Die Polyol-Mischung und das Isocyanat wurden während einer Zeitspanne von 1,5 bis 2,0 Minuten bei 25–30°C mit der Hand vermischt und dann in eine Buchdeckel-Form, die Maße von 8 in. × 16 in. × 0,125 in. hat, von 105–110 °C gegossen und in Knopf-Formen (die auch auf 105–110°C vorerwärmt wurden) gegossen. Man ließ die gegossenen Proben 16 Stunden lang in den Formen bei 105–110°C härten, bevor sie aus den Formen herausgenommen wurden. Nach einer Zeitspanne von 1 Woche bei Raumtemperatur in einer temperatur- und feuchtigkeitsgeregelten Umgebung wurden die Proben auf verschiedene physikalische und mechanische Eigenschaften getestet. Die Ergebnisse sind nachstehend in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiele der Verwendung der linearen Polyol-Mischung A:

Beispiel 1 ist ein Vergleich

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Polyol-Mischung A (g)	250	250	250	250
Isocyanat B (g)	170,7	136,56	85,35	34,14
Isocyanat C (g)		34,14	85,35	136,56
Gefrierpunkt der Isocyanat-Mischung (°C)	15	12	9	5
NCO:OH-Verhältnis	1,05	1,05	1,05	1,05
Zugfestigkeit (psi)	2124	1877	2039	2082
100% Modul (psi)	829	842	790	683
Dehnung (%)	331	306	351	380
Reißfestigkeit Stempel C (pli)	258	240	247	221
Reißfestigkeit bei Spaltung (pli)	84	100	102	97
Härte Shore A (1 s/5 s)	84/83	85/84	82/81	83/82
bleibende Durckverformung	33,3	37,6	53,5	57,1
Taber-Abrieb (Gewichtsverlust in mg/1000 Zyklen)	108	98	98	94

**[0037]** Gemäß der Erfindung verbessert sich die Gefrierbeständigkeit der Isocyanat-Mischungen in den Beispielen 2 bis 4 mit zunehmenden Mengen an Isocyanat C. Reines Isocyanat B, wie es im Beispiel 1 verwendet wird, hat einen Gefrierpunkt von 15°C, die im Beispiel 4 verwendete Isocyanat-Mischung ist bis 5°C gefrierstabil. Die physikalischen Eigenschaften der sich ergebenden gegossenen Elastomere, die aus Isocyanat B und Mischungen von Isocyanat B und Isocyanat C hergestellt wurden, sind ähnlich.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung stabiler, flüssiger Polyisocyanat-Zusammensetzungen, die eine absolute Änderung des NCO-Gehalts von nicht mehr als 1% und eine Änderung der Viskosität von nicht mehr als 10% aufweisen, wenn sie 3 Monate bei 25°C gelagert werden, und die keine Feststoffe ausfallen, wenn sie 3 Monate bei 25°C gelagert werden, die einen Gehalt an NCO-Gruppen von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% haben und weniger als 70 Gew.-% Diphenylmethandiisocyanat enthalten, umfassend:

(I) das Vermischen

(A) von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% von (A) und (B), eines MDI-Addukts mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-%, das hergestellt wird, indem man folgendes umsetzt:

(1) Diphenylmethandiisocyanat, das 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer enthält,  
und

(2) eine verzweigte, aliphatische Dihydroxy-Verbindung, die ein Poly-1,2-propylenetherglycol mit einer Molmasse von 134 bis 700 umfasst,  
und

(B) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% von (A) und (B), eines Allophanat-modifizierten MDIs mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 12 bis 32,5 Gew.-%, das hergestellt wird, indem man folgendes umsetzt:

(1) Diphenylmethandiisocyanat, das 0 bis 20 Gew.-% des 2,4'-Isomers, 0 bis 2 Gew.-% des 2,2'-Isomers und als Rest das 4,4'-Isomer enthält,  
und

(2) einen aliphatischen Alkohol.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen