DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 279 582 A3

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

4(51) C 08 G 18/65

PATENTAMT der DDR

(21)	WP C 08 G / 270 244 8	(22)	04.12.84	(45)	13.06.90

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, Schwarzheide, 7817, DD
(72) Reichelt, Michael, Dipl.-Chem.; Baum, Lothar; Reese, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Kühn, Brigitte, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyurethansystemen mit langer Gebrauchsdauer

(57) Die Erfindung wird zur Herstellung von nichtzelligen zähharten und nichtzelligen harten Polyurethanmassen angewendet. Ziel und Aufgabe bestehen darin, bei der Herstellung der Polyurethansysteme die Reaktion zwischen der Polyolkomponente, der Isocyanatkomponente und gegebenenfalls den Hilfs- und Zusatzstoffen durch Zugabe eines geeigneten Verzögerungsmittels zu verlängern und damit eine ausreichende Lagerstabilität, vielseitige Anwendbarkeit und lange Gebrauchsdauer für die Handverarbeitung zu erreichen. Die gefertigten Polyurethanmassen sind nichtzellig zähhart oder nichtzellig hart und weisen gegenüber dem Stand der Technik verbesserte mechanische Eigenschaften auf. Sie wirken auf Metallteile nicht korrosiv. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß, bezogen auf die Polyolkomponente derselben, 5 bis 40% Polypropylenglykol als Verzögerungsmittel, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 1 000 aufweist, zugegeben werden.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethansystemen mit langer Gebrauchsdauer, die aus
- einer Polyolkomponente, die eine mittlere Hydroxylzahl von mindestens 150 mg KOH/g hat und ein Verzögerungsmittel enthält,
- einer Isocyanatkomponente, die mindestens teilweise Diphenylmethandiisocyanat und/oder dessen Umsetzungsprodukte enthält, und
- gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen

hergestellt werden und sich zur Herstellung von nichtzelligen zähharten oder nichtzelligen harten Polyurethanmassen eignen, **dadurch gekennzeichnet,** daß bezogen auf die Polyolkomponente derselben 5 bis 40% Polypropylenglykol als Verzögerungsmittel, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 1 000 aufweist, zugegeben werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird zur Herstellung von nichtzelligen zähharten und nichtzelligen harten Polyurethanmassen angewendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polyurethanmassen durch eine Polyadditionsreaktion zwischen einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente herzustellen. Je nach Wahl der Ausgangsstoffe entstehen elastische, zähharte oder harte Polyurethanmassen. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf zähharte und harte Polyurethanmassen. Da der Übergang zwischen elastischen Polyurethanmassen einerseits und harten und zähharten andererseits fließend und eine exakte Abgrenzung schwierig ist, sollen zähharte und harte Polyurethanmassen im Sinne dieser Erfindungsbeschreibung solche sein, die unter Verwendung einer Polyolkomponente hergestellt werden, deren mittlere Hydroxylzahl mindestens 150 mg KOH/g beträgt.
Als Isocyanatkomponente für derartige Polyurethanmassen werden bevorzugt solche eingesetzt, die mindestens teilweise Diphenylmethandiisocyanat und/oder dessen Umsetzungsprodukte enthalten. Polyurethanmassen auf Basis Diphenylmethandiisocyanat besitzen gute mechanische und elektrische Eigenschaften. Die toxikologischen Probleme sind bei ihrer Verarbeitung vergleichsweise gering. Nachteilig an diesen Polyurethanmassen ist, daß diese Reaktionsgemische aus der Polyolkomponente und der Isocyanatkomponente wegen der verhältnismäßig hohen Reaktivität des Diphenylmethandiisocyanates relativ kurze Gebrauchsdauern (Topfzeiten) aufweisen, was sich besonders bei der Handverarbeitung solcher Polyurethanmischungen nachteilig auswirkt. Als Gebrauchsdauer in diesem Sinne ist der Zeitraum zwischen Vermischen der Ausgangskomponenten und dem Erreichen einer unerwünscht hohen Viskosität der Polyurethanmischung (Grenze der Verarbeitbarkeit) definiert.
Zur Verzögerung der Reaktion zwischen Polyol- und Isocyanatkomponente ist nach R. Vieweg, A. Höchtlen, Polyurethane, Carl Hanser Verlag Müchen 1966, S. 102, 103 die Zugabe von Säuren oder säureabspaltenden Verbindungen, wie z. B. Salzsäure, Säurechloride, Phosphorsäure, Phosphorsäureester bekannt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß die sauren Bestandteile bei der Herstellung und Lagerung der Polyurethanrohstoffe und bei deren Verarbeitung Korrossionsprobleme verursachen und als artfremde Bestandteile im ausgehärteten Polyurethan verbleiben und somit Verschlechterungen der Eigenschaften, insbesondere der elektrischen, verursachen.
Nach DE-OS 159525 und DD-PS 115913 ist weiterhin die Zugabe von Aminen zu zinnhaltigen oder von Zinnverbindungen zu aminhaltigen Polyurethangemischen bekannt, um die Reaktion zwischen Polyol- und Isocyanatkomponente zu verzögern. Dieses Verfahren beruht auf die gegenseitigen inhibierenden Beeinflussung zwischen Aminen und Zinnverbindungen und ist nur für katalytisierte Reaktionsgemische anwendbar, die wegen ihrer relativ kurzen Gebrauchsdauer ohnehin für die Handverarbeitung wenig geeignet sind. Diese Gemische sind außerdem nicht genügend lagerstabil, d. h. die Gebrauchsdauer unterliegt starken Veränderungen während des Lagerzeitraumes.
Die gleichen Nachteile weisen solche Polyurethangemische auf, die nach DD-PS 109 162 und DD-PS 109 163 aminkatalysiert sind und deren Verzögerung entweder Reaktionsrückstände der Acetessigestersynthese oder substituierte Pyrone bzw. substituierte Thiopyrone zugesetzt werden.
Weiterhin bekannt ist, daß nach DE-OS 2439276 Polyesteralkohole zum Zwecke der Verzögerung der Reaktion mit Polyisocyanaten teilweise mit Monoepoxiden umgesetzt werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß es auf Polyesteralkohole begrenzt ist und eine vorgeschaltete Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur erfordert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, Polyurethansysteme ökonomisch herzustellen. Sie sollen ausreichend lagerstabil, vielseitig anwendbar und durch eine lange Gebrauchsdauer für die Handverarbeitung geeignet sein. Die daraus gefertigten Polyurethanmassen sollen nichtzellig zähhart oder nichtzellig hart sein und gegenüber dem Stand der Technik verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. Diese Polyurethanmassen dürfen nicht korrosiv auf Metallteile wirken.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung der Polyurethansysteme die Reaktion zwischen der Polyolkomponente, der Isocyanatkomponente und gegebenenfalls den Hilfs- und Zusatzstoffen durch Zugabe eines geeigneten Verzögerungsmittels zu verlängern.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bezogen auf die Polyolkomponente derselben 5 bis 40% Polypropylenglykol als Verzögerungsmittel, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 1000 aufweist, zugegeben werden. Obwohl gemäß Stand der Technik bisher an dem Problem der Reaktionsverzögerung in ausreichendem Maße gearbeitet worden ist, konnten keine befriedigenden Lösungen erreicht werden, die der gemäß dieser Erfindung gestellten Zielstellung entsprechen. Deshalb ist es völlig überraschend, daß die Zielstellung durch Einsatz dieses Verzögerungsmittels erreicht wird.
Für das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugemischte Verzögerungsmittel können alle noch bekannten Verfahren durch Polyaddition von Propylenoxid an Glykole oder Wasser hergestellte, oligomere Polypropylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 1000 verwendet werden. Polyole mit einem niedrigeren Molekulargewicht sind wegen zu mangelhafter verzögernder Wirkung praktisch nicht geeignet. Der Einbau in die Polyurethanstruktur wirkt sich erfindungsgemäß besonders vorteilhaft im Gegensatz zu anderen nichteinbaufähigen Verzögerungsmitteln auf die Endeigenschaften des gebildeten Formstoffs aus. Die Menge des verwendeten Polypropylenglykols richtet sich nach der Ausgangsreaktivität der Polyurethanmischung und dem gewünschten Verzögerungsgrad der Gebrauchsdauer und liegt zwischen 5 und 40% bezogen auf die Polyolkomponente. Als Polyolkomponente im Sinne dieser Erfindung gilt die Summe der flüssigen Bestandteile im Polyurethan-Reaktionsgemisch, die gegenüber Isocyanatan reaktionsfähige Gruppen tragen. Die Mitverwendung von erfindungsgemäßem Polypropylenglykol führt oft auch zu einer Verbesserung der Zähigkeit des ausgehärteten Polyurethanformstoffes. Für die Polyolkomponente für zähharte und harte Polyurethane ist eine Vielzahl an sich bekannter Verbindungen und deren Gemische einsetzbar, die gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen tragen. Bei hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen sind dies insbesondere kurzkettige Diole und höherfunktionelle Verbindungen, synthetische Polyether und Polyesteralkohole und hydroxylgruppenhaltige Naturstoffe oder deren Umsetzungsprodukte mit hydroxylhaltigen Verbindungen. Die Polyolkomponente kann auch Verbindungen mit anderen, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen, wie z. B. Triol- oder Aminogruppen enthalten.
Um nichtzellige zähharte und nichtzellige harte Polyurethane zu erhalten, soll die Polyolkomponente eine mittlere Hydroxylzahl von mindestens 150 mg KOH/g aufweisen. Zur Ermittlung der mittleren Hydroxylzahl sind alle gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen als OH-Gruppen zu berechnen. Polyolmischungen mit einer mittleren Hydroxylzahl von etwa 150 bis 250 mg KOH/g und/oder niedrigem Verzweigungsgrad ergeben zähharte Polyurethane. Solche mit einer höheren Hydroxylzahl und/oder höherem Verzweigungsgrad ergeben harte Polyurethane, wobei der Übergang fließend ist, und eine genaue Abgrenzung daher nicht erfolgen kann.
Als Isocyanatkomponente werden für das erfindungsgemäße Verfahren solche eingesetzt, die mindestens teilweise Diphenylmethandiisocyanat und/oder dessen Umsetzungsprodukte enthalten. Diphenylmethandiisocyanathaltige Isocyanatkomponenten werden bekanntermeise durch Phosgenierung von Kondensationsprodukten aus Anilin und Formaldehyd hergestellt, wobei der Phosgenierung noch weitere Verfahrensschritte, wie z. B. Reinigungsstufen, Umsetzungen mit reaktiven Verbindungen. thermische Nachbehandlungen oder Vermischen mit anderen Isocyanaten und Zusatzstoffen nachgeschaltet sein können. Den Polyurethanmischungen können zur ökonomischen Gestaltung des Verfahrens und zur Einstellung bestimmter Eigenschaften gegebenenfalls an sich bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden. Dies sind z. B. Füllstoffe, Farbstoffe, Lösungsmittel, Weichmacher, Katalysatoren, Stabilisatoren, Thixotropiermittel, Flammschutzmittel, Trockenmittel, Haftmittel, Trennmittel, Entschäumer.
Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, ob die einzelnen Ausgangsstoffe vorgemischt und in Form von Zweikomponentensystemen oder mehrkomponentig verarbeitet werden und ob die Anwendung bei Raumtemperatur bei höheren oder niedrigeren Temperaturen erfolgt.
Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1
Die in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführten Polyurethanrohstoffe der Position 1 bis 5 werden entsprechend der Masseteile gemäß Beispiele 1 bis 6 zu je einer Komponente vorgemischt. Nach Zugabe der Isocyanatkomponente (Position 6) werden die in der Tabelle 1 angegebenen Gebrauchsdauern gemessen.

Tabelle 1

Position	Rohstoff	Beispiel 1	2	3	4	5	6
		Masseteile					
1	Polyetheralkohol auf Basis Saccharose, Glyzerol, Propylenoxid, OH-Zahl 470 mg KOH/g	15	15	15	15	15	15
2	Rizinusöl OH-Zahl 162 mg KOH/g	85	80	75	65	55	45
3	Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1 100 OH-Zahl 102 mg KOH/g	–	5	10	20	30	40

Position	Rohstoff	Beispiel 1	2	3	4	5	6
		Masseteile					
4	Zeolith-Trockenmittel	5	5	5	5	5	5
5	Acetylaceton	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
6	Rohprodukt des Diphenylmethan-diisocyanates NCO-Äquivalentgewicht 135 g/Val Kennwert	50	49	48	47	46	44
	Mittlere OH-Zahl der Polyolkomponente (mg KOH/g) (errechnet)	208	205	202	195	188	181
	Gebrauchsdauer (Tropfzeit) (min)	85	100	140	160	240	360

Ausführungsbeispiel 2

Es wird analog wie in Ausführungsbeispiel 1 verfahren. Abweichend davon wird als Isocyanatkomponente (Position 6) ein isocyanathaltiges Umsetzungsprodukt aus Diphenylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat und Dipropylenglykol mit einem NCO-Äquivalentgewicht von 175 g/Val in der 1,3fachen Menge wie bei den Beispielen 1 bis 6 eingesetzt. Die Messung der Gebrauchsdauer ergab in der Reihenfolge gemäß Beispiele 1 bis 6 folgende Werte (min): 105, 120, 140, 155, 170, 190.

Ausführungsbeipsiel 3

Dieses Ausführungsbeispiel zeigt die Möglichkeit, die flexibilisierende Wirkung des erfindungsgemäßen Polypropylenglykols zu kompensieren, ohne daß der gewünschte Effekt der Gebrauchsdauerverlängerung verloren geht. Die in nachfolgender Tabelle 2 aufgeführten Polyurethanrohstoffe der Position 1 bis 5 werden entsprechend der Masseteile gemäß Beispiele 1 bis 6 zu je einer Komponente vorgemischt. Dabei wird mit zunehmendem Anteil des erfindungsgemäßen Polypropylenglykols (Position 3) gleichzeitig der Anteil des stark verzweigten Polyetheralkohls (Position 1) so erhöht, daß die OH-Zahl der Polyolkomponente konstant bleibt. Nach Zugabe der Isocyanatkomponente (Position 6) werden die in der Tabelle 2 angegebenen Gebrauchsdauern gemessen, sowie Prüfkörper gegossen, an denen nach Aushärtung mechanische Kennwerte bestimmt werden.

Tabelle 2

Position	Rohstoff	Beispiel 1	2	3	4	5	6
		Masseteile					
1	Polyetheralkohol auf Basis Saccharose, Glyzerol, Propylenoxid, OH-Zahl 470 mg KOH/g	10,0	11,7	13,3	16,7	20,0	23,3
2	Rizinusöl OH-Zahl 162 mg KOH/g	90,0	83,3	76,7	63,3	50,0	36,7
3	Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1930 OH-Zahl 58 mg KOH/g	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
4	Zeolith-Trockenmittel	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
5	Acetylaceton	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
6	Rohprodukt des Diphenylmethan-diisocyanates NCO-Äquivalentgewicht 135 g/Val Kennwert	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	Mittlere OH-Zahl der Polyolkomponente (mg KOH/g) (errechnet)	193	193	193	193	193	193
	Gebrauchsdauer (Topfzeit) (min)	80	95	105	150	205	265
	Härte Shore D	45	48	45	44	41	39
	Biegespannung (MPa)	3,7	6,5	5,4	5,5	5,2	5,2

Ausführungsbeispiel 4

1000g einer handelsüblich vorkonfektionierten Polyol-Zusatzstoff-Komponente (Komponente A) bestehend aus 200g Rizinusöl, 200g synthetischem Polyetheralkohol (OH-Zahl 470mg KOH/g), 50g Zeolith A4-Pulver, 48g Farbpigment (Eisenoxidrot), 2g Acetylaceton und 500g Schwerspatmehl mit einer mittleren OH-Zahl der Polyolkomponente von 315mg KOH/g werden 200g Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 (OH-Zahl 56mg KOH/g) zugemischt. Unter Verwendung der handelsüblichen Isocyanatkomponente (Komponente B) bestehend aus dem Rohprodukt des Diphenylmethandiisocyanates (NCO-Äquivalent 135g/Val) wird im Mischungsverhältnis Komponente A zu Komponente B wie 3 zu 1 die Gebrauchsdauer bestimmt. Die Gebrauchsdauer beträgt 62 Minuten. Ohne den Zusatz des erfindungsgemäßen Polypropylenglykols beträgt die Gebrauchsdauer nur 37 Minuten.