



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 296 942 A5

5(51) C 08 G 18/12
C 08 G 18/66

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 G / 343 225 7

(22) 03.08.90

(44) 19.12.91

(71) siehe (73)

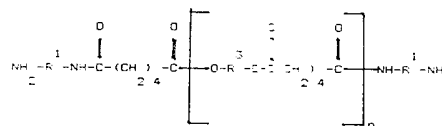
(72) Baum, Lothar; Reichelt, Michael, Dipl.-Chem.; Reese, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Kühn, Brigitte; Lux, Henning; Lothar, Wolf, Lothar, Dipl.-Ing., DE

(73) Synthesewerk Schwarzheide AG i. G., O - 7817 Schwarzheide, DE

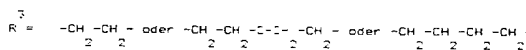
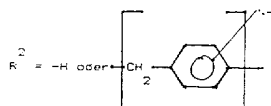
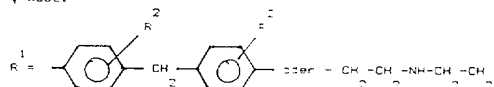
(54) Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten

(55) Polyurethan; Polyolkomponente, thixotrop; Beschichtungs-,
Kleb-, Spachtelmasse; Aminogruppen

(57) Die Erfindung wird zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten angewendet, die sich zur Herstellung von Beschichtungs-, Kleb- und Spachtelmassen eignen. Aufgabe und Ziel der Erfindung bestehen darin, durch ein geeignetes Thixotropiermittel solch eine thixotrope Polyolkomponente herzustellen, wobei einfache Technologien, keine Verwendung von Feststoffen, Einsatz wenig toxischer Ausgangsprodukte und geringer Mengen Thixotropiermittel erforderlich sind. Die Thixotropierung soll in reproduzierbarer Qualität erfolgen. Beim Einsatz der thixotropen Isocyanatkomponente in Polyurethansystemen soll eine verbesserte Isocyanatverträglichkeit zu verzeichnen sein. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine aminogruppenaufweisende Verbindung in Form eines technischen Gemisches von Verbindungen der allgemeinen Formel bedeuten, reagiert. Formeln



wobei



n = 1 bis 10

m = 1 bis 3

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Polyolkomponenten durch Zugabe von festen Thixotropiermitteln oder durch Synthese von Thixotropiermitteln in diesen, thixotrope Eigenschaften zu verleihen.

Als feste Thixotropiermittel sind eine Reihe von Stoffen bekannt. Für diese Thixotropiermittel ist charakteristisch, daß die Feststoffteilchen einen hohen Dispersionsgrad, eine große spezifische Oberfläche sowie eine niedrige Schüttdichte aufweisen. Der Einsatz als Thixotropiermittel in Polyolkomponenten bringt erhebliche Nachteile sowohl in der Herstellung als auch in der Anwendung. Die Einarbeitung in die Polyolkomponente erfordert spezielle Mischaggregate, und bei gewünschten stark thixotropen höherviskosen Polyolkomponenten erweisen sich Kneten als erforderlich.

Bei der Anwendung liegen die Nachteile in den stark hygroskopischen Eigenschaften dieser hochdispersen Feststoffe, wodurch beim Einsatz erhebliche Mengen Feuchtigkeit in die Polyolkomponente eingetragen werden, was bei kompakt härtenden Polyurethanprodukten zu unerwünschten Schaumbildungsreaktionen führt.

Es ist weiter bekannt, daß nach der DE-PS 1260142 und der DE-OS 2513815 durch Reaktion von Diaminen, Hydrazinen und Hydraziden mit Diisocyanaten in Polyetheralkoholen stabile Dispersionen mit erhöhter Viskosität erzeugt werden. Die Verwendung gleichartiger Substanzen unter Mitverwendung geringer Mengen monofunktioneller Amine als Mittel des Kettenabbruchs beschreibt die DE-OS 2550796. Die für diese Verfahren vorgeschlagenen Amine, Hydrazine und Hydrazide sind wegen ihres hohen Schmelzpunktes nur in Form von Lösungen oder Schmelzen einsetzbar, führen zu heftigen schwierig zu kontrollierenden und damit zu wenig reproduzierbaren Reaktionen. Die hergestellten Dispersionen sind dadurch wenig oder nicht thixotrop.

Mit der DD-PS 156480 ist ein Verfahren zur Herstellung von thixotroper Polyolkomponenten bekannt, bei dem ein primäres monofunktionelles Amin in üblichen Polyolkomponenten mit einem Polyisocyanat zur Reaktion gebracht und damit ein Thixotropiermittel synthetisiert wird. Nachteilig ist die Toxizität der verwendeten primären monofunktionellen Amine sowie die Eigenschaften so hergestellter thixotroper Polyolkomponenten ihr unsprüngliches thixotropes Verhalten nach der Herstellung durch wiederholtes Rühren zu verändern und nicht mehr das ursprüngliche Maß zurückzuerlangen.

Damit ergeben sich für bestimmte Anwendungsfälle Probleme der Reproduzierbarkeit solch thixotroper Polyolkomponenten. Darüber hinaus sind aus reinen Polyetheralkoholen bestehende Polyolkomponenten nur durch erhebliche Mengen an primären monofunktionellen Aminen und Polyisocyanat in eine thixotrope Konsistenz überführbar.

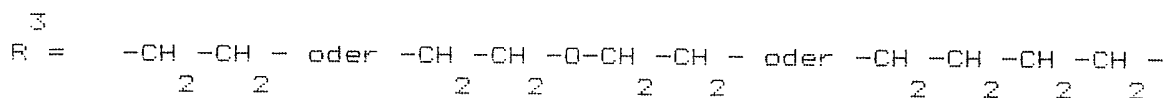
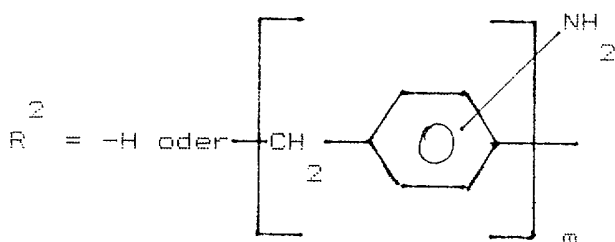
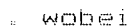
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von thixotropen Polyolkomponenten ohne Verwendung von Feststoffen, nach einfacher Technologie unter Verwendung wenig toxischer Ausgangsprodukte. Weiterhin wird das Ziel verfolgt, auch bei Einsatz geringer Mengen Thixotropiermittel alle Arten von Polyolkomponenten in ausreichendem Maße und in reproduzierbarer Qualität zu thixotropieren. So thixotropierte Polyolkomponenten sollen des weiteren beim Einsatz in Polyurethansystemen eine verbesserte Isocyanatverträglichkeit aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, die Polyolkomponente mit einem besonders geeigneten Thixotropiermittel aus der Reaktion eines Polyisocyanates oder Polyisocyanatgemisches mit einer speziellen aminogruppenaufweisenden Verbindung in ein thixotropes Produkt zu überführen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als aminogruppenaufweisende Verbindung ein technisches Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Formel



m = 1 bis 3 bedeuten.

verwendet wird.

Es wurde gefunden, daß durch die Verwendung dieses nach der erfindungsgemäßen Lehre angegebenen Gemisches im Verfahren zur Herstellung thixotroper Polyolkomponenten sich erhebliche Vorteile gegenüber bekannten Verfahren ergeben. Diese Vorteile sind eine bessere Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der thixotropen Polyolkomponente einschließlich einer weitgehenden Unabhängigkeit des Thixotropiegrades von mehrmaligen Rührvorgängen bei der weitgehenden Handhabung der thixotropen Polyolkomponente. Darüber hinaus sind unabhängig von der Zusammensetzung der Polyolkomponente auch solche aus reinen Polyetheralkoholen neben üblichen Füll- und Zusatzstoffen bestehend im gleichen Maße thixotropierbar. Die technische Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens geschieht nun dadurch, daß eine Polyolkomponente, die aus bekannten Bestandteilen wie Polyetheralkohole, gegebenenfalls Fettsäureester mit OH-Funktionalität, Kettenverlängerer, Vernetzer, Katalysatoren, Füllstoffen, Farbpigmenten, Trockenmittel, Stabilisatoren besteht, in einem geeigneten Behälter mit dem erfindungsgemäßen Gemisch, welches vorzugsweise in Form einer flüssigen Mischung mit einem bekannten Kettenverlängerer, einem kurzkettigen Diol dosiert wird, zusammengemischt wird.

Bei der Anwendung der nach erfindungsgemäßer Lehre thixotropierten Polyolkomponente in einem Polyurethansystem ergeben sich weitere Vorteile. Diese Polyolkomponenten weisen eine bessere Isocyanatverträglichkeit, vor allem bei Verwendung des Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanates als Härterkomponente auf, was sich bei gesteigerten Festigkeiten in einer verbesserten Konstanz physikomechanischer Eigenschaften bei wechselnden Isocyanatchargen bemerkbar macht.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll mit den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einer Rührapparatur werden nacheinander 120 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Glyzerol/Propylenoxid Hydroxyl-Zahl 475 mg KOH/g, 70 g eines Polyethers auf Basis Glyzerol/Propylenoxid/Ethylenoxid Hydroxylzahl 36 mg KOH/g, 190 g Rizinusöl, 50 g Dipropylenglykol, 160 g eines Entwässerungsmittels auf Basis eines Natriumalumosilikats mit Zeolithstruktur zu 0,5 g/g in einem Polyethergemisch der Hydroxylzahl 350 mg KOH/g, 160 g kalziniertes Kaolin, 12 g Eisenoxidgelb, 1 g Triethylendiamin zu 0,33 g/g in Dipropylenglykol und 1 g Acetylaceton eingewogen und zu einer Polyolkomponente homogenisiert. Nach Zugabe von 8 g eines technischen Gemisches von Aminolyseprodukten eines Adipinsäure/Ethylen-Diethylenglykol-Polyesteralkohols Molekulargewicht 2000 g/Mol mit einem Anilin/Formaldehyd-Kondensat (0,6 g/g Diaminanteil) im doppelten stöchiometrischen Überschuß zu 0,8 g/g in Dipropylenglykol werden nach einer weiteren Homogenisierung der Polyolkomponente unter laufendem Rührwerk 4 g eines Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanates zugesetzt und ca. 1 min gerührt. Nach Beendigung des Rührvorganges beginnt die Polyolkomponente unter leichter Erwärmung eine cremartige, thixotrope Konsistenz anzunehmen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur ist die thixotrope Polyolkomponente gebrauchsfähig und weist folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle auf.

Schergefälle (sec^{-1})	scheinbare Viskosität (mPas · s)
0,33	56 100
0,60	50 400
1,00	44 600
1,80	39 400
3,00	35 800

Ausführungsbeispiel 2

In einer Rührapparatur werden nacheinander 200 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Glyzerol/Propylenoxid Hydroxylzahl 475 mg KOH/g, 550 g Rizinusöl, 100 g eines Entwässerungsmittels auf Basis eines Natriumalumosilikats mit Zeolithstruktur zu 0,5 g/g in einem Polyethergemisch der Hydroxylzahl 350 mg KOH/g, 200 g Schwespatmehl, 16 g Eisenoxidgelb, 1 g Triethylendiamin zu 0,33 g/g in Dipropylenglykol und 1 g Acetylaceton eingewogen und zu einer Polyolkomponente homogenisiert. Nach Zugabe von 15 g eines technischen Gemisches von Aminolyseprodukten eines Adipinsäure/Ethylen-Diethylenglykol-Polyesteralkohols Molekulargewicht 2000 g/Mol mit einem Anilin/Formaldehyd-Kondensat (0,6 g/g Diaminanteil) im doppelten stöchiometrischen Überschuß zu 0,8 g/g in Dipropylenglykol werden nach einer weiteren Homogenisierung der Polyolkomponente unter laufendem Rührwerk 8 g eines Gemisches aus dem Rohprodukt des Diphenylmethandiisocyanates und verflüssigtem carbodiimidmodifizierten Diphenylmethandiisocyanat im Verhältnis 1:1 zugesetzt und ca. 1 h gerührt. Schon nach ca. 1 min beginnt die Polyolkomponente unter leichter Erwärmung eine thixotrope Konsistenz anzunehmen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur ist die thixotrope Polyolkomponente gebrauchsfähig. Sie weist auch nach dem längeren Rührprozeß folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle auf, welches auch nach weiteren Rührvorgängen konstant bleibt.

Schergefälle (sec^{-1})	scheinbare Viskosität (mPa · s)
0,33	55 300
0,60	43 800
1,00	34 500
1,80	26 400
3,00	20 800

Ausführungsbeispiel 3

In einer Rührapparatur werden nacheinander 490 g eines Polyethers auf Basis Glyzerol/Propylenoxid/Ethylenoxid Hydroxylzahl 36 mg KOH/g, 105 g eines Polypropylendiols Hydroxylzahl 58 mg KOH/g, 35 g Butandiol-1,4, 68 g eines Entwässerungsmittels auf Basis eines Natriumalumosilikates mit Zeolithstruktur zu 0,5 g/g in einem Polyethergemisch der Hydroxylzahl 350 mg KOH/g, 2 g Triethylendiamin zu 0,33 g/g in Dipropylenglykol und 0,5 g Acetylaceton eingewogen und zu einer Polyolkomponente homogenisiert. Nach Zugabe von 14 g eines technischen Gemisches von Aminolyseprodukten eines Adipinsäure/Ethylen-Diethylenglykol-Polyesteralkohols Molekulargewicht 2000 g/Mol mit einem Anilin/Formaldehyd-Kondensat (0,6 g/g Diaminanteil) im doppelten stöchiometrischen Überschuß zu 0,8 g/g in Dipropylenglykol werden nach einer weiteren Homogenisierung der Polyolkomponente unter laufendem Rührwerk 7 g eines Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanates zugesetzt. Schon nach ca. 1 min beginnt die Polyolkomponente unter leichter Erwärmung eine thixotrope Konsistenz anzunehmen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur ist die thixotrope Polyolkomponente gebrauchsfähig und weist folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle auf.

Schergefälle (sec^{-1})	scheinbare Viskosität ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
0,33	16 000
1,00	14 100
3,00	10 600
9,00	6 600
16,20	4 900
27,00	4 400
48,60	3 900

Ausführungsbeispiel 4

In einer Rührapparatur werden analog Ausführungsbeispiel 1 120 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Glyzerol/Propylenoxid OH-Zahl 475 mg KOH/g, 70 g eines Polyethers auf Basis Glyzerol/Propylenoxid/Ethylenoxid OH-Zahl 36 mg KOH/g, 190 g Rizinusöl, 50 g Dipropylenglykol, 160 g eines Entwässerungsmittels auf Basis eines Natriumalumosilikates mit Zeolithstruktur zu 0,5 g/g in einem Polyethergemisch der Hydroxylzahl 350 mg KOH/g, 160 g kalziniertes Kaolin, 12 g Eisenoxidgelb, 1 g Triethylendiamin zu 0,33 g/g in Dipropylenglykol und 1 g Acetylaceton eingewogen und zu einer Polyolkomponente homogenisiert.

Nach Zugabe von 12 g eines technischen Gemisches von Aminolyseprodukten eines Adipinsäure/Ethylen-Diethylenglykol/Polyesteralkohols mit Diethylentriamin im doppelten stöchiometrischen Überschuß zu 0,5 g/g in Dipropylenglykol werden nach einer weiteren Homogenisierung der Polyolkomponente unter laufendem Rührwerk 8 g eines Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanates (Isocyanatgehalt 0,31 g/g) zugesetzt und ca. 1 Minute gerührt.

Die Polyolkomponente nimmt eine cremartige thixotrope Konsistenz an und weist folgendes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit vom Schergefälle auf.

Schergefälle (sec^{-1})	scheinbare Viskosität ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
0,6	50 400
1,0	36 500
1,8	28 000
3,0	22 500