

PATENTSCHRIFT 148 883

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11)	148 883	(45)	17.06:81	Int. Cl. ³	3(51) C 08 G 18/06
					C 08 G 63/02
					C 08 G 65/00
(21)	WP C 08 g / 195 138	(22)	05.10.76		

(71) siehe (72)

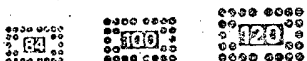
(72) Löschau, Siegbert, Dr. Dipl.-Chem.; Niklas, Michael, Dipl.-Chem.; Noack, Jürgen, Dipl.-Chem.; Sachs, Reiner, Dipl.-Chem.; Trentschn, Günther, Dr. Dipl.-Chem.; Wust, Manfred, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Abt. Patente/Lizenzen, 7817 Schwarzheide

(54) Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen, insbesondere von Polyester- und Polyätheralkoholen für die Herstellung von Polyurethanen. Ziel der Erfindung ist es, die im diskontinuierlichen Chargenprozeß hergestellten Polyole mit unterschiedlicher Reaktivität in einem geeigneten Verfahren zu stabilisieren. Die Hauptursache der unterschiedlichen Reaktivität liegt im Metallionengehalt der Polyole begründet. Diese Metallionen, die verschiedene Oxydationsstufen aufweisen können, gilt es zu maskieren, um so deren Wirksamkeit zu inhibieren. Dies wird dadurch erreicht, daß den Polyester- und Polyätheralkoholen 200 bis 1 500 ppm, vorzugsweise 250 bis 600 ppm, Wasserstoffperoxid zugegeben werden. Die bevorzugte Konzentration der Wasserstoffperoxidlösung liegt bei 30%. Durch den Einsatz dieses Oxydationsmittels werden die vorhandenen Metallionen katalytisch unwirksam.



Titel der Erfindung

Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist insbesondere geeignet, die Qualität von Polyester- und Polyätheralkoholen für die Polyurethanherstellung zu verbessern. Die erfindungsgemäß behandelten Polyole lassen sich vorteilhaft einsetzen bei der Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren, -Thermoplasten, -Klebern, -Textilbeschichtungsmassen, -Poromeren-Werkstoffen (SML) und Präpolymeren für verschiedene Anwendungsfälle.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Synthese von Polyolen werden Metallverunreinigungen einmal durch die Rohstoffe verursacht und zum anderen werden bei der Polyolsynthese metallorganische Katalysatoren wie Titan-tetrabutylat und Zinnkatalysatoren zugegeben, um die Polykondensation zu beschleunigen.

Entgegen der Annahme, daß der größte Teil des z. B. eingesetzten Titan-tetrabutylates zum katalytisch unwirksamen Titandioxid hydrolysiert konnte nachgewiesen werden, daß ein erheblicher Teil des Katalysators im Polyol effektiv wirksam bleibt.

Weitere Schwermetallionen können auch aus der Reaktorwandung und/oder den Lager- und Transportbehältern her-rühren. Stellen sich bei der kontinuierlichen Herstellung der Polyole noch fließende Übergänge in der Qualität ein, so sind bei der diskontinuierlichen Synthese einander reproduzierbare Polyole in ununterbrochener Reihenfolge ausgeschlossen.

Es ist bekannt, daß die Polyurethan-Reaktion in Gegen-wart von Schwermetallionen katalysiert und dadurch ein gezielter Reaktionsverlauf gestört wird; besonders dann, wenn ihre Konzentration unbekannt und schwer bestimmbar ist. Diese Schwermetallionen nehmen als elektrophile Agenzien an der Polyurethan-Reaktion teil.

Außerdem ist bekannt, daß Chelatisierungsmittel die Gel-phase bei der Polyurethan-Bildung verzögern helfen und somit die Zeitdauer der Verarbeitung und die Lagersta-bilität von Polyurethan-Systemen verlängern.

Allerdings existieren keine exakten Aussagen zur Behebung der Reaktivitätsschwankungen, ebenso ist nichts bekannt über die Auswahl bestimmter Chelatisierungsmittel im In-teresse einer gezielten selektiv wirksamen Polyurethan-Synthese.

Ein spezieller Hinweis wird in der DT-OS 1 956 672 ge-geben, nach der eine Mehrfachpackungsmasse, bestehend aus einem β -Diketon oder α -Hydroxyketon oder δ -Hydroxy-chinolin in Verbindung mit einem aminfreien Organozinn-Katalysator eingesetzt wird. Damit wird eine Verlängerung der Gebrauchsdauer von Polyurethan-Systemen erzielt.

Als Nachteil erweist sich jedoch, daß durch den Einsatz der zinnorganischen Verbindung in der Mehrfachpackungs-masse keine gut reproduzierbaren Reaktivitäten gewährlei-

stet sind. Ferner besteht der Nachteil, daß die Iso-
cyanat-Wasser-Reaktion unter bestimmten Bedingungen be-
sonders bevorzugt abläuft und unerwünschte Nebenreaktio-
nen bewirkt. Weiterhin ist für dieses Verfahren die An-
wesenheit von zinnorganischen Katalysatoren unbedingte
Voraussetzung. Ein technologischer Nachteil dieses Ver-
fahrens ist der Umstand, daß die Mehrfachpackungsmasse
unmittelbar vor der Herstellung des Polyurethans der
Polyolkomponente zugegeben werden muß.

Die DT-OS 2 364 3-19 weist folgende Chelatisierungs-
mittel auf:

Polyalkylenpolyaminkarbonsäure, Aminopolycarbonsäure,
Aminocarbonsäure, Polycarbonsäure, Alkalimetallsalze
der Polycarbonsäure, Äthylendiamintetraessigsäure,
Nitriltriessigsäure, Glycin bzw. deren Natriumsalz,
Zitronensäure.

Das vorgeschlagene Verfahren ist allerdings äußerst um-
ständlich, der Einsatz der genannten Substanzen zudem
umstritten. Ein entscheidender Nachteil beim Einsatz im
Polyurethan-System ist die Wirksamkeit als Beschleuniger
des hydrolytischen Abbaus dieser Systeme. Damit ist eine
Gebrauchswertminderung durch den Abfall der physikalisch-
mechanischen Eigenschaften gegeben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die im diskontinuierlichen
Chargenprozeß hergestellten Polyole mit unterschiedlicher
Reaktivität durch ein einfaches Verfahren zu stabilisieren,
so daß es möglich wird, gut reproduzierbare Reaktivitäten
zu erreichen, eine gezielt selektive Polyurethan-Synthese
durchzuführen, unerwünschte Nebenreaktionen auszuschal-
ten und Polyurethan-Gießelastomere, -Thermoplaste,

195138

-Kleber, -Textilbeschichtungsmassen, -Poromere-Werkstoffe, -Präpolymere für verschiedene Anwendungsfälle, ohne Gebrauchswertminderung herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die, in den im diskontinuierlichen Chargenprozeß hergestellten Polyolen, enthaltenen und hauptsächlich für die unterschiedliche Reaktivität verantwortlichen Metallionen verschiedener Oxydationsstufen zu maskieren, um so deren Wirksamkeit zu inhibieren und damit die Amphoterie von z. B. Aluminium, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Titan, und deren Oxyden bzw. Hydroxyden auszuschalten, und auch zu vermeiden, daß Metall und Isocyanat ein lockeres Addukt bilden können, wobei am Isocyanat eine erhöhte Elektrophilie induziert wird, und weiterhin zu verhindern, daß sich die Metalle zum Teil an basische Verunreinigungen anlagern und somit verstärkt Nebenreaktionen katalysieren, und außerdem auszuschließen, daß die Metallspuren aufgrund ihrer Amphoterie mit Restchlor oder hydrolysisierbarem Chlor reagieren und dadurch die Polyurethan-Reaktion beeinflussen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß den Polyester- oder Polyätheralkoholen nach ihrer Herstellung, unter guter Homogenisierung, bei einer Temperatur bis zu 150 °C, 200 bis 1 500 ppm, vorzugsweise 250 bis 600 ppm, Wasserstoffperoxyd zugegeben werden.

Die erfindungsgemäß bevorzugte Konzentration der Wasserstoffperoxydlösung liegt bei 30 %, wobei der Wasseranteil unmittelbar nach der Polyolsynthese oder vor der Weiterverarbeitung des Polyols entfernt wird.

195138

Das erfindungsgemäße Oxydationsmittel wird bevorzugt beim Einsatz von Titankatalysatoren angewendet.

Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Oxydationsmittels werden die vorhandenen Metall-Kationen katalytisch unwirksam. Der nach der Synthese vorgenommene Einsatz dieses Oxydationsmittels gestattet eine Variation der die Chargenlaufzeit erheblich beeinflussenden Konzentration des metallorganischen Katalysators. In Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Oxydationsmittel ist es möglich bei der Verwendung von metallorganischen Katalysatoren, vorzugsweise Titanverbindungen, eine Verkürzung der Chargenlaufzeit, durch Erhöhung der Konzentration der metallorganischen Katalysatoren, zu erzielen.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz des erfindungsgemäßen Oxydationsmittels bei Polyesteralkoholen mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3 000 und Polyätheralkoholen mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis 5 000. Die Polyesteralkohole werden durch direkte Schmelzkondensation nach bekannten Verfahren von Di- oder Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid und Di- oder Polyalkoholen, wie Äthylenglykol, Butandiole, Propylenglykol, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan bei 150 bis 230 °C hergestellt. Polyätheralkohole werden durch Polymerisation von Äthylen- und/oder Propylenoxyd oder Tetrahydrofuran gewonnen, wobei je nach gewünschter Funktionalität des Polyätheralkoholes unterschiedliche Startsubstanzen, wie Äthylenglykol, Glycerin, Sorbit, Zucker, zur Anwendung gelangen. Die Polymerisation verläuft bei 80 bis 150 °C unter geringem Überdruck. Die Zugabe des Oxydationsmittels zu den genannten Polyolen kann bei Temperaturen bis zu 150 °C erfolgen.

195138

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polyole mit gleichbleibender Reaktivität erhalten, die zu Polyurethan-Gießelastomeren, -Thermoplasten, -Klebern, -Textilbeschichtungsmassen, -Poromeren-Werkstoffen und -Prepolymeren weiterverarbeitet werden können.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

1 000 Teile eines Polyesteralkoholes auf Basis Adipinsäure/Äthylenglykol mit dem mittleren Molekulargewicht von 2 000 und der OH-Zahl 56, bei dessen Herstellung 10 ppm Titantrabutylat eingesetzt werden, werden in die Proben I und II geteilt. Der Probe II werden bei 100 °C 600 ppm Wasserstoffperoxyd zugegeben und 1 Stunde bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nachdem beide Proben unter gleichen Bedingungen entwässert wurden (2 Stunden bei 130 °C und 20 Torr), werden sie jeweils mit 45 Teilen Butandiol-1,4 und 2,5 Teilen Trimethylolpropan versetzt und mit 200 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wird über einen Kompensationsbandschreiber verfolgt.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 5 unterschiedlichen Polyesteralkoholchargen nicht kongruent verläuft, zeigen die Proben II bei den gleichen Chargen eine gleichmäßige Reaktivität.

195138

Beispiel 2

Analog Beispiel 1, jedoch wird der Polyesteralkohol mit 30 ppm Titantrabutylat als Katalysator bei der Schmelzkondensation unter Verkürzung der Chargenlaufzeit hergestellt.

Während die Probe I ein wesentlich größere Reaktivität aller Chargen gegenüber den mit 10 ppm Titantrabutylat katalysierten Chargen (s. Beispiel 1) aufweist, was eine Weiterverarbeitung des Polyesteralkoholes für verschiedene Polyurethan-Systeme ausschließt, weisen die Proben II eine analoge Reaktivität wie im Beispiel 1 auf.

Beispiel 3

415 Teile eines Polyesteralkoholes auf Basis Adipinsäure und Hexandiol-1,6 mit dem mittleren Molekulargewicht von 830 und der OH-Zahl von 134, bei dessen Herstellung 10 ppm Titantrabutylat eingesetzt wurden, werden in die Proben I und II geteilt.

Der Probe II werden bei 80 °C 500 ppm Wasserstoffperoxyd zugegeben und eine halbe Stunde bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nachdem beide Proben unter gleichen Bedingungen entwässert wurden (2 Stunden bei 130 °C und 20 Torr) werden sie jeweils mit 81 Teilen Butandiol-1,4 versetzt und mit 300 Teilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wird über einen Kompensationsbandschreiber verfolgt.

Während der Reaktionsverlauf der Probe I bei 5 unterschiedlichen Polyesteralkoholchargen nicht kongruent verläuft, zeigen die Proben II bei den gleichen Chargen eine gleichmäßige Reaktivität.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3, jedoch wird der Polyesteralkohol mit 30 ppm Titantrabutylat als Katalysator bei der Schmelzkondensation unter Verkürzung der Chargenlaufzeit hergestellt.

Während die Probe I eine wesentlich größere Reaktivität aller Chargen gegenüber den mit 10 ppm Titantrabutylat katalysierten Chargen (s. Beispiel 3) aufweist, was eine Weiterverarbeitung des Polyesteralkoholes für verschiedene Polyurethan-Systeme ausschließt, weisen die Proben II eine analoge Reaktivität wie im Beispiel 3 auf.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen für die Polyurethanherstellung, insbesondere von Polyesteralkoholen mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3 000 oder Polyätheralkoholen mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis 5 000, dadurch gekennzeichnet, daß den Polyester- oder Polyätheralkoholen nach ihrer Herstellung, unter guter Homogenisierung, bei einer Temperatur bis zu 150 °C, 200 bis 1 500 ppm, vorzugsweise 250 bis 600 ppm, Wasserstoffperoxyd zugegeben werden.
2. Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine 30 %ige Wasserstoffperoxydlösung verwendet wird, wobei der Wasseranteil aus dem Polyol unmittelbar nach der Herstellung oder vor der Weiterverarbeitung entfernt wird.
3. Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Polyolen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxyd vorzugsweise beim Einsatz von Titankatalysatoren verwendet wird.