PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 18/32, 18/65, 18/36

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/34592

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. December 1995 (21.12.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02094

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juni 1995 (01.06.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 20 310.1 10. Juni 1994 (10.06.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreutzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). GRÜTZMACHER, Roland [DE/DE]; Zur Krakau 12, D-42489 Wülfrath (DE). WESTFECHTEL, Alfred [DE/DE]; Rotdornweg 7, D-40723 Hilden (DE). MERTSCHEIT, Nicole [DE/DE]; Walderstrasse 188, D-40724 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: USE OF DIMER DIOL IN POLYURETHANE MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON DIMERDIOL IN POLYURETHAN-FORMKÖRPERN

(57) Abstract

The admixture of 5 % by weight dimer diol, in relation to the total polyol weight, is sufficient to improve resistance to hydrolysis of polyurethane moulded bodies.

(57) Zusammenfassung

Zur Verbessung der Hydrolysestabilität von Polyurethan-Formkörpern genügt die Zugabe von 5 Gew.-% an Dimerdiol bezogen auf das Gesamtgewicht an Polyol.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Verwendung von Dimerdiol in Polyurethan-Formkörpern

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Dimerdiol als Polyol-Komponente in Polyurethan-Formkörpern.

Stand der Technik

Dimere Fettalkohole (Dimerdiole) sind seit langem bekannt.

So wird z. B. in der DE-11 98 348 ihre Herstellung durch Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen mit basischen Erdalkalimetall-Verbindungen bei mehr als 280 °C beschrieben.

Sie können auch durch Hydrierung von dimeren Fettsäuren und/oder deren Estern gemäß der deutschen Auslegeschrift DE-B-17 68 313 hergestellt werden. Unter den hier beschriebenen Umständen werden nicht nur die Carboxylgruppen der Fettsäuren zu Hydroxylgruppen hydriert, sondern auch gegebenenfalls noch in den dimerisierten Fettsäuren bzw. deren Estern enthaltene Doppelbindungen zum Teil oder vollständig hydriert. Es ist aber auch möglich, die Hydrierung so durchzuführen, daß die Doppelbindungen während der Hydrierung

vollständig erhalten bleiben. In diesem Fall fallen ungesättigte Dimerdiole an.
Bevorzugt wird die Hydrierung so durchgeführt, daß die Doppelbindungen möglichst vollständig hydriert werden.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Dimerdiolen besteht in der Dimerisierung von ungesättigten Alkoholen in Gegenwart von Kieselerde/Tonerde-Katalysatoren und basischer Alkalimetallverbindungen gemäß der internationalen Anmeldung WO 91/13918.

Unabhängig von den beschriebenen Verfahren zur Herstellung der Dimerdiole werden bevorzugt solche Dimerdiole verwendet, die aus Fettsäuren oder deren Estern bzw. Fettalkoholen mit 18 C-Atomen hergestellt worden sind. Auf diese Weise entstehen Dimerdiole mit 36 C-Atomen. Dimerdiole, die nach den oben genannten technischen Verfahren hergestellt worden sind, weisen stets auch wechselnde Mengen an Trimertriolen und monofunktionellen Alkoholen auf. In der Regel liegt dabei der Anteil an Dimerdiolen über 70 Gew.-% und der Rest sind Trimertriole und Monomeralkohole. Im Sinne der Erfindung können sowohl diese Dimerdiole eingesetzt werden als auch reinere Dimerdiole mit über 90 Gew.-% Dimerdiolanteil. Insbesondere bevorzugt werden Dimerdiole mit über 90 bis 99 Gew.-% Dimerdiolanteil, wobei hiervon solche Dimerdiole wiederum bevorzugt sind, deren Doppelbindung zumindest teilweise oder vollständig hydriert sind.

Bei der Herstellung von Dimerfettsäure fällt stets auch ein Anteil an trimerisierter Fettsäure an. Durch destillative Abtrennung der Dimerfettsäure kann diese Trimerfettsäure

angereichert werden. Nach Veresterung mit beispielsweise Methanol können die Ester der Trimerfettsäure analog den Estern der Dimerfettsäure zu Trimertriol hydriert werden. Dieses Trimertriol, ein trifunktioneller Alkohol mit 54 C-Atomen, kann ebenfalls im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden.

Es ist auch bekannt, das Dimerdiol als Polyol durch Umsetzung mit Diisocyanaten zur Herstellung von Polyurethan-Überzügen zu verwenden. So werden in der DE-12 25 795 Polyurethanlacke aus dimeren und/oder trimeren Fettalkoholen mit einer durchschnittlichen Anzahl von 36 bzw. 54 C-Atomen beschrieben.

"Gießharze" sind bekanntlich flüssige oder durch mäßige Erwärmung verflüssigbare synthetische Harze, die in offene Formen gegossen werden und dort erhärten. Zu den Gießharzen zählen auch Isocyanat-Gießharze. Darunter werden nach DIN 55958 Kunstharze verstanden, die auf aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Isocyanaten basieren und noch freie Isocyanat-Endgruppen enthalten. Ihre Aushärtung kann unter verschiedenen Bedingungen erfolgen. So besteht z.B. ein einkomponentiges Gießharz aus einem Polyurethanprepolymeren mit endständigen freien oder blockierten Isocyanat-Gruppen, die bei Feuchtigkeitseinwirkung aushärten, wobei eine Erwärmung erfolgen kann, um z.B. die Reaktion zu beschleunigen oder die Festigkeit zu erhöhen. Ein zweikomponentiges Gießharz basiert z.B. auf Polyhydroxyverbindungen auf Basis von verzweigten Polyestern als erste Komponente und auf Polyisocyanat als zweiter Komponente. Nach dem Mischen beider Komponenten härten sie bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur aus. Derartige zweikomponentige Gießharze werden z.B. für den Verguß von Kabelarmaturen verwendet.

Gießharze aus hauptsächlich difunktionellen Verbindungen lassen sich in der Wärme verformen oder schmelzen und zeigen ein thermoplastisches Verhalten.

Solche Beschichtungen oder Polyurethanformkörper in Form von beispielsweise Beschichtungsmassen oder Gießharzen werden oftmals in chemisch aggresiver Umgebung eingesetzt. Auch unter diesen Bedingungen darf es nicht zu einer Hydrolyse der Polyurethane kommen, da dann die mechanischen Eigenschaften oder die schützende Funktion der Polyurethane nachlassen würde.

Die Aufgabe der Erfindung hat demgemäß darin bestanden, die Beständigkeit von Polyurethan-Formkörpern gegen Hydrolyse und Chemikalien sowie in aggresiven Medien zu verbessern, insbesondere gegen hydrolytischen Abbau in siedendem Wasser oder Säuren oder Laugen bei erhöhten Temperaturen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bereits bei Gehalten ab 5 Gew.-% Dimerdiol an der gesamten Polyolkomponente Polyurethan-Formkörper erhalten werden, deren Beständigkeiten gegenüber alkalischen und sauren wäßrigen Medien sprunghaft angestiegen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Dimerdiol und/oder Trimertriol als Polyol in Polyurethan-Formkörpern, wobei die den entsprechenden Polyurethanen zugrundeliegende Polyolkomponente
zu 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 40 Gew.% aus Dimerdiol und/oder Trimertriol und
zu 30 bis 95, bevorzugt 60 bis 90 Gew.% aus anderen Polyolen besteht.

Unter Polyurethan-Formkörpern sind Beschichtungsmassen, Elastomere oder Gießharze, bevorzugt 2-Komponenten-Gießharze zu verstehen.

Beschichtungsmassen, bevorzugt zweikomponentige Beschichtungsmassen werden zum Oberflächenschutz verwendet, z.B. als Lacke oder als Unterbodenschutz.

Elastomere sind Polymere mit kautschukelastischem Verhalten, die z.B. Verwendung als Dichtungsmaterial finden können.

Polyurethan-Gießharze werden durch die DIN 55958 definiert.

Das Dimerdiol oder das Trimerdiol weisen Hydroxylzahlen von 180 bis 215, bevorzugt von 200 bis 210 auf.

Die Polyolkomponente der erfindungsgemäßen Polyurethanformkörper besteht zu 5 bis 70 Gew.%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.%,

aus Dimerdiol und/oder Trimerdiol, während der Rest ein anderes, in der Polyurethanchemie übliches Polyol darstellt.

Diese Polyole können Polyether-, Polyester- oder oleochemische Polyole oder Mischungen dieser Verbindungen darstellen.

Eine Übersicht über in der Polyurethanchemie übliche Polyether gibt z.B. Ullmannns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim, auf Seite 304.
Bevorzugt als Polyetherpolyol wird Polytetrahydrofuran verwendet.

Bevorzugt werden bei den Polyurethan-Formkörpern Polyester als Polyole verwendet.
Eine Übersicht über in der Polyurethanchemie übliche Polyester gibt z.B. Ullmannns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim, auf Seite 305.

Unter diesen Polyestern werden im Rahmen der Erfindung die Polycarbonate besonders bevorzugt.

Beispiele für geeignete Hydroxylgruppen-terminierte Polyester sind Polyester auf Basis von den Dicarbonsäuren Adipin-, Phthal-, Malein-, Acelain-, und Dimerfettsäuren und den Diolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol und 1,4-Butandiol.

Eine weitere Gruppe bevorzugt verwendbarer Polyole stellen die oleochemischen Polyole dar.

Unter oleochemischen Polyolen versteht man Polyole auf Basis natürlicher Öle und Fette, z.B. die Reaktionsprodukte von epoxidierten Fettstoffen mit mono-, di- oder polyfunktionellen Alkoholen oder Glycerinester langkettiger Fettsäuren, die zumindest teilweise mit Hydroxylgruppen substituiert sind.

Eine Untergruppe dieser Verbindungen sind die Ringöffnungsprodukte epoxidierter Triglyceride, also epoxidierter Fettsäureglycerinester, bei denen die Ringöffnung unter Erhalt der Esterbindungen ausgeführt worden ist. Zur Herstellung der Ringöffnungsprodukte kann man von einer Vielzahl epoxidierter Triglyceride pflanzlichen oder tierischen Ursprungs ausgehen. So sind beispielsweise epoxidierte Triglyceride geeignet, die 2 bis 10 Gewichtsprozent Epoxidsauerstoff aufweisen. Derartige Produkte sind durch Epoxidation der Doppelbindungen aus einer Reihe von Fetten und Ölen herstellbar, z.B. Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl. Besonders bevorzugte epoxidierte Triglyceride sind epoxidiertes Sojaöl und epoxidiertes Leinöl.

Als Alkohole für die Ringöffnung der epoxidierten Triglyceride können Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Fettalkohole mit 6 bis 22 C-Atomen, Cyclohexanol, Benzylalkohol, 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit sowie ethergruppenhaltige

Hydroxyverbindungen wie Alkylglykole oder oligomere Glykole sowie oligomere Glycerine eingesetzt werden.

Die Ringöffnungsreaktion epoxidierter Fettsäureester oder Triglyceride mit einem Alkohol kann gegebenenfalls von einer Umesterung mit sich selber oder anderen, nachträglich zugefügten Triglyceriden, wie zum Beispiel Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl, gefolgt sein. Solche oleochemischen Polyole sind z.B. in der deutschen Patentanmeldung DE-A1 41 28 649 beschrieben.

Eine weitere Gruppe der oleochemischen Polyole sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern niederer Alkohole, also von epoxidierten Fettsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylestern. Bevorzugt sind hier die Ringöffnungs- oder Umesterungsprodukte mit Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4, insbesondere die Umsetzungsprodukte mit Ethylenglykol, Propylenglykol, oligomeren Ethylenglykolen, oligomeren Propylenglykolen, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit. Die Herstellung derartiger Produkte kann nach bekannten Epoxidations- oder Ringöffnungsverfahren erfolgen, wobei die Umesterung während oder nach dem Ringöffnungsschritt durch Entfernen des niederen Alkohols aus den Reaktionsgleichgewicht durchgeführt werden kann. Bevorzugt sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte, bei denen ein molares Verhältnis zwischen epoxidiertem Fettsäureester und dem zur Umsetzung verwendeten Alkohol von 1:1 bis 1:10 angewandt worden ist.

Ebenfalls zu den oleochemischen Polyolen zählen die Umsetzungsprodukte epoxidierter Fettalkohole mit C2-C8-Alkoholen

der Funktionalität 1 bis 10, insbesondere 2 bis 4, im molaren Verhältnis der Epoxidgruppen zu den Hydroxylgruppen von 1:1 bis 1:10.

Im Rahmen der Erfindung ist auch die Verwendung von oleochemischen Polyolen möglich, die über die Umesterung von di- oder polyfunktionellen Alkoholen wie z.B. dem Additionsprodukt von Ethylenoxid oder Propylenoxid an Glycerin mit Triglyceriden, wie z.B. Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl, zugänglich sind.

Die Hydroxylzahlen gemäß DIN 53240 der restlichen Polyole liegen im Bereich von von 5 bis 600, vorzugsweise von 20 bis 300, besonders bevorzugt von 50 bis 200.

Die Isocyanat-Komponente der erfindungsgemäßen Gießharze ist eine Isocyanatverbindung der Funktionalität 2 bis 4. Geeignet sind hier sowohl aromatische als auch aliphatische, monocyclische wie polycylische, mehrfunktionelle Isocyanatverbindungen. Eine Übersicht über in der Polyurethanchemie übliche Polyisocyanate gibt z.B. Ullmannns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim, auf Seite 303.

So kann nach einer ersten Ausführungsform als aromatische Isocyanatverbindung Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt werden. Besonders geeignet ist technisches Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an höherfunktionellen Diisocyanaten und einer

Funktionalität an Isocyanatgruppen größer als 2. Ein weiteres geeignetes aromatisches Diisocyanat ist Xylylendiisocyanat.

Darüber hinaus kann eine Vielzahl aliphatischer Isocyanate der Funktionalität 2 und höher eingesetzt werden. Beispiele sind hier Isophorondiisocyanat, tris(6-Isocyanatohexyl)isocyanurat, über Biuretgruppen trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat als cyclische aliphatische Diisocyanate. Weitere Beispiele sind aliphatische, geradkettige Diisocyanate, wie sie durch Phosgenisierung von Diaminen gewonnen werden, zum Beispiel Tetramethylendiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat.

Als Isocyanat-Komponente in den erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörpern, insbesondere Zweikomponenten-Gießharze können außer den mehrfunktionellen Isocyanat-Verbindungen an sich auch Prepolymere eingesetzt werden. Unter Prepolymeren werden hier die Addukte mehrfunktioneller Isocyanate an mehrfunktionelle Alkohole, etwa die Umsetzungsprodukte eines der vorgenannten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit verstanden. Auch Umstzungsprodukte von Diisocyanaten mit Polyetherpolyolen, zum Beispiel Polyetherpolyolen auf Basis Polyethylenoxid oder auf Basis Polypropylenoxid können als Prepolymere verwendet werden.

Bei der Herstellung der Polyurethanformkörper liegt das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen NCO:OH in der Regel im Bereich von 1,2:1 bis 0,8:1, bevorzugt 1,05:1 bis 0,95:1.

Die Polyurethan-Formkörpern, insbesondere Zweikomponenten-Gießharze und Beschichtungsmassen können weiterhin verschiedene Hilfsstoffe enthalten, die vorzugsweise dem Polyol zugemischt werden. Verwendet werden können hier zum Beispiel Füllstoffe. Als Füllstoffe geeignet sind gegenüber Isocyanaten nicht reaktive, anorganische Verbindungen wie zum Beispiel Kreide oder Gips, gefällte Kieselsäuren, Zeolithe, Bentonite, gemahlene Mineralien sowie andere, dem auf dem Arbeitsgebiet tätigen Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe. Weiterhin können auch organische Füllstoffe verwendet werden, insbesondere Faserkurzschnitte und anderes. Bevorzugt sind Füllstoffe, die den Gießharzen Thixotropie verleihen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Formkörpern, insbesondere Zweikomponenten-Gießharze bzw. Beschichtungsmassen können weiterhin Beschleuniger enthalten. Geeignet sind zum Beispiel tertiäre Basen wie Bis-(N,N-dimethylamino)-diethylether, Dimethylaminocyclohexan, N,N-Dimethyl-benzylamin, N-Methylmorpholin sowie die Umsetzungsprodukte von Dialkyl-(ß-hydroxyethyl)-amin mit Monoisocyanaten und Veresterungsprodukte von Dialkyl-(ß-hydroxyethyl)-amin und Dicarbonsäuren. Ein weiterer wichtiger Beschleuniger ist das 1,4-Diamino-bicyclo-(2.2.2)-octan. Ferner können nichtbasische Substanzen als Beschleuniger verwendet werden. Hier seien Metallverbindungen genannt, beispielsweise Eisenpentacarbonyl, Eisenacetylacetonat sowie Zinn-(II)-(2-ethylhexoat), Dibutylzinndilaurat oder Molybdänglykolat.

Außer den genannten Verbindungen können die Polyurethan-Formkörpern, insbesondere Gießharze bzw. Beschichtungsmassen noch weitere Hilfsstoffe enthalten. Zu erwähnen sind hier

Lösungsmittel. Geeignet sind Lösungsmittel, die ihrerseits nicht mit Isocyanatgruppen reagieren, wie zum Beispiel halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, aromatische Kohlenwasserstoffe und andere. Weiterhin können Weichmacher, Flammschutzmittel, Verzögerer, Farbstoffe und Alterungsschutzmittel, wie sie in entsprechenden Gießharzen bekannt sind, miteingearbeitet werden.

Die Isocyanat-Gießharze bzw. Beschichtungsmassen werden bis zu ihrer Anwendung zweikomponentig gelagert, daß heißt bis zu diesem Zeitpunkt werden Polyol und Isocyanatverbindung getrennt aufbewahrt. Zur Anwendung werden diese beiden Verbindungen miteinander vermischt und das Gemisch auf die zu verklebenden Substrate aufgetragen. Bezüglich des Mischungsverhältnisses und von Maßnahmen zur Beeinflussung der Topfzeit sie auf das allgemeine Fachwissen des Fachmanns verwiesen. Dies ist beispielsweise in der Monographie von Saunders und Frisch "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Band XVI der Serie High Polymers "Interscience Publishers" New York - London, Teil II (1964), S. 490 - 524, dokumentiert. Um das richtige Mischungsverhältnis zu finden, wird der Fachmann im allgemeinen eine Äquivalenz an Isocyanat und OH-Gruppen anstreben. Dazu kann in Vorversuchen die OH-Zahl der Alkoholgemische und die Isocyanatzahl der Isocyanatverbindungen bestimmt werden, aus denen sich dann die Anzahl der Mole reaktiver Gruppen pro Gramm errechnen läßt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanformkörper sind im ausgehärtetem Zustand beständig gegen siedendes entsalztes oder salzhaltiges Wasser sowie gegen aggressive Medien wie Laugen und Säuren. Daher eignen sich die Gießharze und die

Beschichtungsmassen zur Verwendung in der chemischen Industrie, in der Mineralöl-Industrie und in Bädern sowie bei Fassaden. Mit der Mischung wird eine wirtschaftliche Alternative zu den Harzen und Massen aus 100 % Dimerdiol zur Verfügung gestellt.

Die Erfindung wird anhand von nachfolgenden Beispielen im einzelnen erläutert:

Beispiele

Alle prozentualen Angaben verstehen sich, sofern nicht anders angegeben, in Gewichtsprozent.

Die Untersuchen wurden an drei unterschiedlichen Polyesterpolyolen durchgeführt:

1. Polyol 1, Sovermol-Pol 1080/V, ein verzweigter Polyether/-ester-Polyalkohol auf oleochemischer Basis mit einer OH-Zahl (OHZ) von 170;
   (Hersteller: Firma Henkel KGaA);
2. Polyol 2, ein oleochemisches Polyol aus der Reaktion von epoxydiertem Sojaöl mit Vorlauffettsäure, OHZ = 96;
   (Hersteller: Firma Henkel KGaA);
3. Polyol 3, ein oleochemisches Polyol aus der Reaktion von epoxydiertem Sojaöl mit Methanol; OHZ = 184;
   (Hersteller: Firma Henkel KGaA).

Als Zusatz wurde ein Dimerdiol (Sovermol Pol 900, Henkel KGaA) mit der OHZ = 208 verwendet.

Aus den Polyolgemischen und Desmodur VKS (Diphenylmethandiisocyanat der Firma Bayer) wurden PUR-Prüfkörper (Durchmesser 5 cm) hergestellt. Danach wurden sie 24 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) und 2 d bei 80 °C ausgehärtet.

Rezeptur: 20 g Polyol-Mischung
Desmodur VKS (entsprechend der OHZ der Polyolmischung)
5 % Baylith-Paste, bezogen auf Polyol (Zeolith-Paste der Firma Bayer AG)
0,03 g Fomrez UL 24 (Katalysator der Firma Witko).

Zur Bestimmung der Hydrolysestabilität wurden die Prüfkörper bei 80 °C in 20 %iger Kalilauge gelagert und in zeitlichen Abständen die Masse und die Shore-Härte bestimmt.

Beispiel 1

Zusatz von 30 Gew.-% Dimerdiol zu den Polyester-Polyolen 1, 2 und 3. Zum Vergleich wurden die Werte von 100 % Polyolen 1, 2 und 3 in Klammern angegeben.

Zeit (Tage)	Polyester-Polyol 1	2	3
0	15 (15)	15 (15)	15.1 (15.2)
1	15 (15)	15 (15)	15.3 (15.5)
4	15 (14.4)	15 (15)	15.2 (14.5)
7	14.8 (13.2)	15 (14.8)	14.9 (12.2)
14	14.5 (aufgelöst)	14.8 (14.0)	-

Beispiel 2 Zusatz von Dimerdiol zum Polyester-Polyol 1

a) Prüfkörpermasse (g) abhängig vom Dimerdiol-Gehalt in Gew.-% und von der Zeit in Tagen

Zeit	% Dimerdiol			
(Tage)	0	10	20	40
0	20	20	20	20
10	19.6	18.0	18.6	19.0
28	10.7	17.2	18.3	18.8

b) Shore Härte D, abhängig vom Dimerdiol-Gehalt in Gew.-% und von der Zeit in Tagen

Zeit	% Dimerdiol			
(Tage)	0	10	20	30
0	66	69	67	63
10	68	60	56	46
28	-	61	62	50

Beispiel 3 Zusatz von Dimerdiol zum Polyester-Polyol 2

a) Prüfkörpermasse (g), abhängig vom Dimerdiol-Gehalt in Gew.-% und von der Zeit in Tagen

Zeit	% Dimerdiol			
(Tage)	0	10	20	40
0	15.8	16.7	15.9	15.7
3	15.3	16.5	15.9	15.8
4	15.0	16.5	15.8	15.8
6	14.2	15.8	15.4	15.4
21	-	-	14.0	14.4

b) Shore-Härte A, abhängig vom Dimerdiol-Gehalt in Gew.-% und von der Zeit in Tagen

Zeit	% Dimerdiol			
(Tage)	0	10	20	40
0	38	38	38	49
3	45	40	36	46
4	46	44	36	49
6	51	44	39	46
21	-	-	48	58

Beispiel 4 Zusatz von Dimerdiol zum Polyester-Polyol 3

a) Prüfkörpermasse (g), abhängig vom Dimerdiol-Gehalt in Gew.-% und von der Zeit in Tagen

Zeit	% Dimerdiol		
(Tage)	0	10	20
0	20	20	20
7	17.3	18.1	19.8

b) Shore-Härte D, abhängig vom Dimerdiol-Gehalt in Gew.-% und von der Zeit in Tagen

Zeit	% Dimerdiol		
(Tage)	0	10	20
0	71	63	51
7	64	60	47

Patentansprüche

1. Verwendung von Dimerdiol und/oder Trimertriol als Polyol in Polyurethan-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß die den entsprechenden Polyurethanen zugrundeliegende Polyolkomponente
zu 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 40 Gew.% aus Dimerdiol und/oder Trimertriol und
zu 30 bis 95, bevorzugt 60 bis 90 Gew.% aus anderen Polyolen
besteht.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Formkörper Polyurethan-Gießharze, bevorzugt 2-Komponenten-Gießharze darstellen.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das restliche Polyol einen Polyester oder einen Polyether oder ein oleochemisches Polyol oder eine Mischung dieser Verbindungen darstellt.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das restliche Polyol einen Polyester darstellt.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das restliche Polyol ein oleochemisches Polyol darstellt.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das restliche Polyol eine Hydroxylzahl von 5 bis 600, bevorzugt von 20 bis 300, besonders bevorzugt von 50 bis 200, aufweist.

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan aus aromatischen Diisocyanaten, vorzugsweise aus Diphenylmethandiisocyanat und insbesondere technischem Diphenylmethandiisocyanat der Funktionalität größer als 2, oder Toluylendiisocyanat hergestellt wird.

8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan aus aliphatischen Diisocyanaten, insbesondere aus Isophorondiisocyanat, tris(6-Isocyanatohexyl)isocyanurat oder Dicyclohexylmethandiisocyanat hergestellt wird.

9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan aus Polyurethanprepolymeren mit im Mittel 2 oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül, insbesondere aus Addukten von aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten an Diole oder Triole hergestellt wird.

10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Polyurethans ein Äquivalentverhältnis von NCO:OH von 1,2:1 bis 0,8:1, bevorzugt 1,05:1 bis 0,95:1, eingehalten wird.

11. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gießharz bzw. die Beschichtungsmasse eine der Komponenten: Beschleuniger, Stabilisatoren, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktive Lösungsmittel und/oder Verzögerer enthält.

12. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gießharz bzw. die Beschichtungsmasse übliche Füllstoffe wie zum Beispiel Kreide, Gips, Kieselsäure, organische oder anorganische Fasern oder Zeolithpulver enthält.

13. Verwendung der Polyurethan-Formkörper mit den Polyolen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 unter chemisch aggressiven Bedingungen, insbesondere in Gegenwart von siedendem Wasser, wäßrigen Säuren oder Laugen oder organischen Lösungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/EP 95/02094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/32 C08G18/65 C08G18/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,A,43 08 100 (HENKEL) 22 September 1994 see claims 1-4,6,7 see page 2, line 53 - line 57 see page 3, line 3 - line 8	1-4,7-9, 11-13
A	FR,A,2 577 934 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 29 August 1986 see claims 1,2,7,8 see example 1	1
A	DE,A,42 37 965 (HENKEL) 19 May 1994 see claims 1,2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 September 1995	18.10.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Puymbroeck, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten nal Application No
PCT/EP 95/02094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4308100	22-09-94	NONE		
FR-A-2577934	29-08-86	EP-A,B	0199609	29-10-86
		JP-B-	7010970	08-02-95
		JP-A-	61200115	04-09-86
		US-A-	4705721	10-11-87
DE-A-4237965	19-05-94	WO-A-	9411413	26-05-94
		EP-A-	0668881	30-08-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02094

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/32 C08G18/65 C08G18/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,A,43 08 100 (HENKEL) 22. September 1994 siehe Ansprüche 1-4,6,7 siehe Seite 2, Zeile 53 - Zeile 57 siehe Seite 3, Zeile 3 - Zeile 8 ---	1-4,7-9, 11-13
A	FR,A,2 577 934 (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 29. August 1986 siehe Ansprüche 1,2,7,8 siehe Beispiel 1 ---	1
A	DE,A,42 37 965 (HENKEL) 19. Mai 1994 siehe Ansprüche 1,2 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. September 1995	18.10.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Van Puymbroeck, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02094

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-4308100	22-09-94	KEINE		
FR-A-2577934	29-08-86	EP-A,B	0199609	29-10-86
		JP-B-	7010970	08-02-95
		JP-A-	61200115	04-09-86
		US-A-	4705721	10-11-87
DE-A-4237965	19-05-94	WO-A-	9411413	26-05-94
		EP-A-	0668881	30-08-95