

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 468

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100043.5

(51)

Int. Cl.²: C 07 C 69/80, C 08 K 5/12

(22)

Anmeldetag: 01.06.78

(30)

Priorität: 01.06.77 DE 2724609

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB

(71)

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen. (DE)

(72)

Erfinder: Gehm, Robert, Dr.
Mannheimer Strasse 45
D-6703 Limburgerhof. (DE)

(72)

Erfinder: Jarre, Wolfgang, Dr.
Limesstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen-Rheingönheim. (DE)

(54)

Chlor- und estergruppenhaltige Polyole auf Basis von Tetrachlorphthalsäure, deren Herstellung und Verwendung zur Herstellung von flammbeständigen Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaumstoffen.

(57)

Chlor- und estergruppenhaltige Polyole durch Alkoxylierung eines Tetrachlorphthalsäurehalbesters mit einer Viskosität von 30 bis 20 000 m.Pa.s, gemessen bei 130°C, mit Alkyleneoxiden im Äquivalenzverhältnis von Carboxylgruppe zu Alkyleneoxid von 1:1 bis 1,5 hergestellt.

Die Erfindungsgemässen Polyole, die Molekulargewichte von 1 000 bis 2 500, Hydroxylzahlen von 168 bis 70, Viskositäten von 50 bis 500 m.Pa.s und Chlorgehalte von 20 bis 35 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, besitzen, eignen sich insbesondere zur Herstellung von flammbeständigen Polyurethan- und Polyisocyanatschaumstoffen, die im Brandfall eine geringe Rauchgasentwicklung zeigen.

EP 0 000 468 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032622

Chlor- und estergruppenhaltige Polyole

Die Erfindung betrifft chlor- und estergruppenhaltige Poly-
ole auf Basis von Tetrachlorphthalsäure, deren Herstellung
5 und Verwendung zur Herstellung von flammbeständigen Poly-
urethan- oder Polyisocyanuratschaumstoffen.

Die Herstellung von flammbeständigen Kunststoffen für den
industriellen und privaten Verbrauch gewinnt immer mehr an
10 Bedeutung. Dies gilt besonders auch für geschäumte Kunst-
stoffe auf Polyurethan- und Polyisocyanuratbasis, die als
Polyester für Möbel und Autositze oder auch als Isolier-
materialien verwendet werden.

15 Es sind zahlreiche Verfahren bekannte, Polyurethan- und
Polyisocyanuratschaumstoffen eine gewisse Flammwidrigkeit
zu verleihen. So wurde vorgeschlagen, den schaumfähigen
Mischungen beispielsweise antimon-, bor-, phosphor- und/
oder halogenhaltige Verbindungen einzuverleiben. Alle die
20 genannten Verbindungen vermögen den Schaumstoffen eine ge-
wisse Flammresistenz zu verleihen. Nachteilig hierbei ist
jedoch, daß die Verwendung großer Mengen dieser Flammschutz-
mittel zu einer ernsthaften Beeinträchtigung der mechani-
schen Eigenschaften der Schaumstoffe führt.

25

M/G1

Es wurde ferner vorgeschlagen, halogenhaltige Polyesterole auf Basis von Tetrabrom- und Tetrachlorphthalsäure zur Herstellung von selbstverlöschenden Polyurethanschaumstoffen zu verwenden. Die halogenhaltigen Polyesterole werden hierbei durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Molekulargewichten von 100 bis 10 000 mit Tetrahalogenphthalsäureanhydriden und anschließender Alkoxylierung der erhaltenen Halbester mit Alkylenoxiden erhalten. Entsprechende Produkte werden beispielsweise in den US-Patentschriften 3,455,886 und 3,585,185 sowie in der Publikation "Tetrabromphthalsäureanhydrid in feuerbeständigen Polyurethanschäumen" von Pape et al beschrieben (SPE 26. An. Techn. Conf. Papers, Band 14, Seite 695, 1968).

Nachteilig an den beschriebenen bromhaltigen Polyesterolen ist neben dem hohen Preis eine unerwünscht hohe Rauchgasdichte, die sich im Brandfalle aus derartigen Kunststoffen entwickelt. Wird anstelle von Tetrabromphthalsäureanhydrid das entsprechende Chlorderivat verwendet, so wird der Halogengehalt der Polyesterole und dadurch die flammhemmende Wirkung verringert und gleichzeitig steigt die Viskosität der erhaltenen Endprodukte so stark an, daß sie mit den anderen Komponenten der schaumfähigen Polyurethanmischung nicht mehr oder nur mit Hilfe eines großen apparativen Aufwands homogen mischbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es Polyole zu entwickeln, die in üblichen Verarbeitungsvorrichtungen mit anderen Ausgangsstoffen zur Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanuratschaumstoffen homogen gemischt werden können und die den Schaumstoffen im Brandfall eine mit dem Stand der Technik zumindest vergleichbare FlammSchutzwirkung bei deutlich verringerter Rauchgasdichte verleihen.

Diese Aufgabe wurde gelöst mit Hilfe von chlor- und estergruppenhaltigen Polyolen, die durch Alkoxylierung eines Tetrachlorphthalsäurehalbesters mit einer Viskosität von 30 bis 20 000 m.Pa.s, gemessen bei 130°C, mit Alkylenoxiden
5 im Äquivalenzverhältnis von Carboxylgruppe zu Alkylenoxid von 1:1 bis 1,5 hergestellt werden, wobei der Tetrachlorphthalsäurehalbesters seinerseits erhalten wird durch Umsetzung von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit

- 10 a) einer Mischung aus 2- bis 6-wertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 60 bis 300 oder
- b) einer Mischung aus 2- bis 6-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyäthern mit einem Molekulargewicht von 100
15 bis 800 oder
- c) einer Mischung aus einem 2- bis 6-wertigen Alkohol mit einem Molekulargewicht von 60 bis 300 und einem 2- bis 6-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyäther mit
20 einem Molekulargewicht von 100 bis 800

mit der Maßgabe, daß die Mischung eine Funktionalität von 2,8 bis 4,5 besitzt und das Äquivalenzgewichtsverhältnis von Hydroxyl- zu Anhydridgruppe 1,1 bis 1:1 ist.
25

Überraschenderweise weisen die aus den erfindungsgemäßen chlor- und estergruppenhaltigen Polyolen hergestellte Schaumstoffe neben der bereits genannten guten Flammresistenz und stark verminderter Rauchentwicklung im Brandfalle außerdem
30 eine sehr gute Hydrolysebeständigkeit und somit erhöhte Stabilität auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen chlor- und estergruppenhaltigen Polyole werden Tetrachlorphthalsäurehalbesters mit einer Viskosität von 30 bis 20 000 m.Pa.s, vorzugsweise
35

Von 400 bis 5 000 m.Pa.s, gemessen bei 130°C mit Alkylenoxiden alkoxiliert.

Als Alkylenoxide kommen Äthylenoxid und vorzugsweise Propylenoxid in Betracht. In Abhängigkeit von der gewünschten Reaktivität der chlor- und estergruppenhaltigen Polyole kann es vorteilhaft sein Mischungen aus Äthylen- und Propylenoxid zu verwenden, wobei die Alkylenoxide in breiten Grenzen, beispielsweise in den Molverhältnissen Äthylenoxid zu Propylenoxid von 95:5 bis 5:95, vorzugsweise von 50:50 bis 20:80 variiert werden können.

Die Alkoxilierungsreaktion wird bei Temperaturen von 80 bis 160°C, vorzugsweise von 100 bis 135°C, bei Normaldruck oder vorzugsweise unter erhöhtem Druck von 1,5 bis 10 bar vorteilhafterweise in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie Stickstoff, Helium u.a. oder deren Gemischen durchgeführt. Erfindungsgemäß wird der Tetrachlorphthalsäurehalbester und das Alkylenoxid in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von Carboxylgruppe zu Alkylenoxid 1:1 bis 1,5, vorzugsweise 1:1 bis 1,2 beträgt. Um eine nachträgliche Reinigung der Endprodukte zu vermeiden, wird die Alkoxilierung vorzugsweise in Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt.

Wie bereits dargelegt wurde, sind zur Herstellung der chlor- und estergruppenhaltigen Polyole nur Tetrachlorphthalsäurehalbester mit Viskositäten von 30 bis 20 000 m.Pa.s, gemessen bei 130°C, verwendbar. Derartige Tetrachlorphthalsäurehalbester werden hergestellt durch Umsetzung von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit a) einer Mischung aus zwei 2- bis 6-wertigen, vorzugsweise 2- bis 4-wertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 60 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 183, oder b) einer Mischung aus zwei 2- bis 6-, vorzugsweise 2- bis 4,5-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Poly-

Äther mit einem Molekulargewicht von 100 bis 800, vorzugsweise 250 bis 650 oder c) vorzugsweise mit einer Mischung aus einem 2- bis 6-wertigen Alkohol mit einem Molekulargewicht von 60 bis 300, vorzugsweise 60 bis 183 und einem 2- bis 6-, vorzugsweise 2 bis 4,5-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyäther mit einem Molekulargewicht von 100 bis 800, vorzugsweise von 250 bis 650. Erfindungswesentlich ist, daß die Mischungen aus Alkoholen, hydroxylgruppenhaltigen Polyäthern oder aus einem Alkohol und einem hydroxylgruppenhaltigen Polyäther eine Funktionalität (f) von 2,8 bis 4,5, vorzugsweise 2,8 bis 3 besitzen, wobei die Funktionalität berechnet wird mit Hilfe der Formel

$$f = \frac{n_1 \cdot f_1 + n_2 \cdot f_2}{n_1 + n_2}$$

in der bedeuten f_1 und f_2 die Funktionalität und n_1 und n_2 die Anzahl der Mole der Mischungskomponenten.

Zur Herstellung der Tetrachlorphthalsäurehalbester werden die Ausgangskomponenten bei Temperaturen von 100 bis 180°C, vorzugsweise von 110°C bis 140°C bei Normaldruck oder gegebenenfalls bei Drucken von 1,5 bis 7 bar in Gegenwart von üblichen Inertgasen in solchen Mengen verestert, daß das Äquivalenzverhältnis von Hydroxylgruppen der Mischung zu Anhydridgruppe 1,1 bis 1:1, vorzugsweise ungefähr 1:1 beträgt. Die Veresterungsreaktion zum Tetrachlorphthalsäurehalbester kann ebenso wie die anschließende Alkoxilierungsreaktion zum -Diester gegebenenfalls in Gegenwart von inertten Lösungsmitteln, wie Toluol, Dioxan u.a. durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Alkoholmischung, der hydroxylgruppenhaltigen Polyäthermischung bzw. der Mischung aus Alkohol und hydroxylgruppenhaltigen Polyäthern kommen 2- bis 6-wer-

- fige Alkohole in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: 2-wertige Alkohole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6; 3-wertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan
- 5 Butantriol und Hexantriol und 4- bis 6-wertige Alkohole, wie Pentaerythrit und Sorbit. Vorzugsweise verwendet werden Glycerin und niedermolekulare Diole, wie Äthylen- oder Propylenglykol-1,2.
- 10 Als hydroxylgruppenhaltige Polyätherole haben sich solche mit Funktionalitäten von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, und Molekulargewichten von 100 bis 800, vorzugsweise 250 bis 650 besonders bewährt. Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyäther können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder
- 15 mehrere gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül das mehrere aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien beispielhaft genannt: 1,2-Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und vorzugsweise
- 20 Äthylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser; Phosphorsäure; Ammoniak; Hydrazine; aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Amine, wie
- 25 Äthylendiamin, N,N-Dimethyläthylendiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Diäthylentriamin, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-Diamino-diphenylmethan und Melamin; Aminoalkohole, wie Äthanolamin, Di- und Triäthanolamin; Polycarbonsäuren, wie
- 30 Adipinsäure und Terephthalsäure und vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Butin-2-diol-1,4, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-2,4,6, Pentaerythrit, Sorbit
- 35 und Saccharose.

Besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden beispielsweise folgende hydroxylgruppenhaltige Polyätherole: ein trifunktionelles Addukt auf Basis Glycerin-Propylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 420, ein tetrafunktionelles Addukt auf Basis Äthylendiamin-Propylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 292, ein Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 450 und ein 4,3-funktionelles Addukt auf Basis Saccharose-Wasser-Propylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 600.

Geeignete Mischungen aus 2- bis 6-wertigen Alkoholen, hydroxylgruppenhaltigen Polyäthern bzw. einem 2- bis 6-wertigen Alkohol und einem hydroxylgruppenhaltigen Polyäther sind beispielsweise Mischungen mit einer mittleren Funktionalität von 3 aus Trimethylolpropan und Glycerin; Glycerin und einem Glycerin-Propylenoxid-Addukt; Trimethylolpropan und einem Glycerin-Propylenoxid-Addukt; Sorbit und einem Polypropylenglykol; Pentaerythrit und einem Polypropylenglykol, Äthylenglykol und einem Saccharose-Wasser-Propylenoxid-Addukt; Hexandiol-1,6 und einem Saccharose-Wasser-Propylenoxid-Addukt und einem Addukt auf Basis Äthylendiamin-Propylenoxid mit einem Polypropylenglykol.

Die erfindungsgemäßen chlor- und estergruppenhaltigen Polyole, die Molekulargewichte von 1000 bis 2500, vorzugsweise von 1200 bis 2000, Hydroxylzahlen von 168 bis 70, vorzugsweise von 140 bis 84, Viskositäten von 50 bis 500 m.Pa.s, vorzugsweise von 75 bis 350 m.Pa.s, gemessen bei 130°C und Chlorgehalte von 20 bis 35 Gew.%, vorzugsweise von 25 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht besitzen, eignen sich insbesondere zur Herstellung von flammbeständigen Polyurethan- und Polyisocyanuratschaumstoffen, die im Brandfalle eine geringe Rauchgasentwicklung zeigen.

Die Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-schaumstoffen ist aus der umfangreichen Fachliteratur bekannt. Zur Herstellung der Schaumstoffe können, neben anderen Ausgangskomponenten, wie Polyisocyanaten, Kettenverlängerungsmitteln, Katalysatoren, Hilfs- und Zusatzstoffen, die erfindungsgemäßen chlor- und estergruppenhaltigen Polyole allein oder in Form von Mischungen mit üblichen bekannten Polyhydroxylverbindungen, beispielsweise niedermolekularen mehrwertigen Alkoholen, Polyäther- und/oder Polyesterolen verwendet werden.

Als Mischungskomponente geeignet sind beispielsweise niedermolekulare mehrwertige Alkohole, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykole, Butandiol-1,4, Glycerin und Zuckeralkohole.

Als Kettenverlängerungsmittel kommen vorzugsweise Diol, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol in Betracht.

Geeignete Polyätherole können - wie bereits dargelegt wurde - dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das mehrere aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Geeignete Alkylenoxide sind z.B. Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser; Phosphorsäure; Amine wie Ammoniak, Hydrazin, Äthylendiamin, Hexamethylen-diamin, Toluylen-diamin, Diamino-diphenylmethan und Melamin; Aminoalkohole, wie Mono- und Diäthanolamin, Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure und Terephthalsäure und Polyhydroxylverbindungen, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol,

Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose. Die Polyalkylenäther, die geradkettig, teilver-
zweigt oder verzweigt sein können, besitzen Molekulargewich-
te von 300 bis 10 000, vorzugsweise von 400 bis 5 000, und
5 Hydroxylzahlen von 30 bis 800, vorzugsweise von 35 bis 400.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus Di-
carbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden.
Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: ali-
10 phatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure,
Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und
aromatische Dicarbonsäure, wie Phthalsäure, Isophthalsäure
und Terephthalsäure. Die Säuren können einzeln oder als Ge-
misch verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole
15 kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Car-
bonsäuren die entsprechenden Carbonsäurederivate, wie Car-
bonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest,
Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden.
Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole, wie
20 Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Butandiol-1,4, Pentan-
diol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethyl-
propandiol-1,3 und 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Triole,
wie Glycerin und Trimethylolpropan und Polyole, wie Penta-
erythrit, Sorbit und Saccharose. Je nach den gewünschten
25 Eigenschaften können die Polyole allein oder als Mischungen
in verschiedenen Mengen verwendet werden. Die Polyester-
polyole, die gerad- oder verzweigtkettig, di- oder poly-
funktionell aufgebaut sein können, besitzen Molekularge-
wichte von 500 bis 5 000, vorzugsweise von 800 bis 3 000
30 und Hydroxylzahlen von 30 bis 500, vorzugsweise von 40
bis 250.

Als Polyisocyanate kommen vorzugsweise aromatische Di- und
Polyisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft
35 genannt: aromatische Diisocyanate; wie 1,3- bzw. 1,4-Pheny-

- endiisocyanat, 1,5- bzw. 1,8-Naphthylen-diisocyanat, 3,3'- bzw. 4,4'-Diphenyldiisocyanat und vorzugsweise 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat und 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat sowie Polyisocyanate, wie
- 5 2,4,6-Toluylen-triisocyanat und Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanat, die durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren als Katalysatoren und anschließende Phosgenierung der erhaltenen Basen hergestellt werden. Verwendet werden vorzugsweise die käuflich erwerbba-
10 ren aromatischen 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanate sowie Mischungen aus Di- und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI). Die Produkte können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.
- 15 Zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe werden die Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen und Polyisocyanate in solchen Mengenverhältnissen verwendet, daß pro Äquivalent Hydroxylgruppe 0,9 bis 1,1, vorzugsweise 1,01 bis 1,05 Äquivalente Isocyanatgruppen vorliegen, während
- 20 zur Herstellung der Polyisocyanuratschaumstoffe pro Hydroxylgruppe 3 bis 60, vorzugsweise 5 bis 30 NCO-Gruppen zur Anwendung gelangen.
- Zur Beschleunigung der Cyclisierung und Polymerisation der
- 25 Di- und/oder Polyisocyanate sowie die Umsetzung zwischen den hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen und Di- und/oder Polyisocyanaten werden den schaumfähigen Mischungen zweckmäßig übliche Tri- bzw. Polymerisationskatalysatoren und/oder Polyurethankatalysatoren einverleibt.
- 30 Als Tri- bzw. Polymerisationskatalysatoren seien beispielhaft genannt: starke Basen, wie quaternäre Ammoniumhydroxide, beispielsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Alkalimetallhydroxide, beispielsweise Natrium- oder Kalium-
- 35 hydroxid, Alkalimetallalkoxide, beispielsweise Natrium-

Methylat und Kaliumisopropylat, Trialkylphosphine, beispielsweise Triäthylphosphin, Alkylaminoalkylphenole, beispielsweise 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol, 3- und/oder 4-substituierte Pyridine, beispielsweise 3- oder
5 4-Methylpyridin, metallorganische Salze, beispielsweise Tetrakis(hydroxyäthyl)natriumborat, Friedel-Crafts-Katalysatoren, beispielsweise Aluminiumchlorid, Eisen(III)chlorid, Borfluorid und Zinkchlorid und Alkalimetallsalze von schwachen organischen Säuren und Nitrophenolaten, beispielsweise
10 Kaliumformiat, Kaliumoctoat, Kalium-2-äthyl-hexoat, Kaliumbenzoat, Natriumpikrat und Phthalimidkalium. Geeignete Trimerisierungskatalysatoren sind ferner die stark basischen N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydro-triazine, beispielsweise das N,N',N''-Tris-(dimethyl-3-aminopropyl)-s-triazin und 2,4,6-Tris-(diäthanolamino)-s-triazin sowie Mischungen aus den genannten Triazinderivaten
15 und deren Carbonsäureaddukten.

Zur Beschleunigung der Polyurethanbildung kommen beispielsweise in Betracht: tertiäre Amine, wie 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N,N-Dimethylbenzylamin, Triäthylamin, Pyridin, N-Methylmorpholin, N-Dimethylaminoäthylmorpholin und N-Dimethylaminopropyl-morpholin, Metallsalze wie
20 Eisen-II-chlorid, Zinkchlorid, Zinn-II-salze und Dibutylzinndilaurat und Mischungen aus tertiären Aminen und Metallsalzen.
25

Zur Herstellung der Schaumstoffe wird als Treibmittel üblicherweise Kohlendioxid verwendet, das durch die Umsetzung
30 von Isocyanaten mit Wasser entsteht. Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden können, betragen 0,1 bis 2 %, bezogen auf das Gewicht an Polyisocyanat.

Andere verwendbare Treibmittel sind niedrigsiedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polymeri-
35

sationsreaktion verdampfen. Geeignet sind Flüssigkeiten, welche gegenüber dem organischen Polyisocyanat inert sind und Siedepunkte von nicht über 100°C bei Atmosphärendruck, vorzugsweise zwischen -40 und +50°C aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendeter Flüssigkeiten sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlormonofluormethan, Dichlortetrafluoräthan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan. Auch Gemische dieser niedrig siedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.

Die zweckmäßigste Menge an niedrig siedender Flüssigkeit zur Herstellung von Halbhart- und Hartschaumstoffen hängt ab von der Schaumdichte, die man erreichen will, sowie gegebenenfalls von der Mitverwendung von Wasser. Im allgemeinen liefern Mengen von 5 bis 40 Gew.%, bezogen auf 100 Gewichtsteile organisches Polyisocyanat, zufriedenstellende Ergebnisse.

Der Reaktionsmischung können auch noch Hilfsmittel und Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Stabilisatoren, Hydrolysenschutzmittel, Porenregler, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, oberflächenaktive Stoffe, Weichmacher und andere Flammenschutzmittel.

In Betracht kommen beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Schaumstoffe zu regulieren. Genannt seien beispielhaft Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxäthylierte Alkylphenole, oxäthylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Rizinusöl- bzw. Rizinolsäure-Ester und Türkischrotöl, die

In Mengen von 0,2 bis 6 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Polyisocyanat angewandt werden.

Es kann auch vorteilhaft sein, einen Weichmacher in das Reaktionsgemisch einzubeziehen, so daß die Neigung zur Sprödigkeit in den Produkten verringert wird. Es können übliche Weichmachungsmittel verwendet werden, doch ist es besonders zweckmäßig, solche Mittel zu verwenden, die Phosphor und/oder Halogenatome enthalten und dadurch die Flammfestigkeit der Kunststoffe zusätzlich vergrößern. Zu solchen Mitteln gehören Trikresylphosphat, Tris-2-chloräthylphosphat, Tris-chlorpropylphosphat und Tris-2,3-dibrompropylphosphat.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel, wie Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumphosphat und Calciumsulfat zum Flammfestmachen der Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaumstoffe verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen 5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsteile der genannten Flammenschutzmittel für jeweils 100 Gewichtsteile an organischem Polyisocyanat zu verwenden.

Die Polyurethan- und Polyisocyanuratschaumstoffe können nach dem Präpolymer- und vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren hergestellt werden. Hierzu werden die Polyisocyanate mit den hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen, Katalysatoren und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, Hilfs- und Zusatzstoffen bei Temperaturen von 10 bis 80, vorzugsweise 15 bis 40°C in üblichen Vorrichtungen intensiv gemischt und danach läßt man die schaumfähige Mischung aufschäumen.

Die unter Mitverwendung der erfindungsgemäßen chlor- und estergruppenhaltigen Polyole hergestellten Polyurethan- und Polyisocyanuratschaumstoffe besitzen Dichten von 15

- bis 400 kg/m^3 , vorzugsweise 30 bis 80 kg/m^3 und zeichnen sich durch eine gleichmäßige feinzellige Porenstruktur, geringe Sprödigkeit, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und eine sehr gute Thermostabilität und Flammbeständigkeit bei geringer Rauchgasdichte aus. Die Produkte können als Isoliermaterial verwendet werden.

Beispiel 1

- 10 Herstellung eines chlor- und estergruppenhaltigen Polyols

In einem für Oxalkylierungen geeigneten Reaktor werden 69,6 kg eines Polyätherpolyols (OH-Zahl 400), hergestellt aus Glycerin und Propylenoxid, mit 15,43 kg Glycerin sorgfältig unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Das Polyätherpolyol/Glycerin-Gemisch wird mit 265,28 kg Tetrachlorphthalsäureanhydrid versetzt und unter Rühren 3 Stunden bei 130°C umgesetzt. Der erhaltene Tetrachlorphthalsäurehalbester besitzt eine Viskosität von 2000 m.Pa.s bei 130°C .

- 20 Anschließend wird der Stickstoffdruck auf 0,5 bar eingestellt und bei 130°C kontinuierlich 97,04 kg Propylenoxid hinzugefügt. Man läßt das Propylenoxid abreagieren bis der Druck einen konstanten Wert erreicht hat, entspannt und gewinnt ein Reaktionsgut mit den folgenden Kennzahlen:

OH-Zahl	143
Säurezahl	0,1
H ₂ O %	0,03
30 Chlor % gef.	30,1
th.	29,46
Viskosität	
75°C	5 860 m.Pa.s

Der Kesselinhalt kann anschließend bei 130°C mit 210,5 kg Tris-8-chloräthylphosphat verdünnt werden. Die Kennzahlen der 650 kg Lösung sind:

5	OH-Zahl	86
	Säurezahl	0,2
	H ₂ O %	0,03
	Chlor % gef.	32,8
	th.	31,8
10	Phosphor % gef.	3,5
	th.	3,46
	Viskosität	
	25°C	13 900 m.Pa.s

15 Beispiele 2 bis 9 und Vergleichsbeispiele A bis F

Zur Herstellung von Tetrachlorphthalsäurehalbester werden die in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßten Mischungen aus zwei 2- bis 6-wertigen Alkoholen, zwei hydroxylgruppenhaltigen Polyäthern und einem 2- bis 6-wertigen Alkohol und einem hydroxylgruppenhaltigen Polyäther, die eine mittlere Funktionalität von 3 besitzen, mit 401,6 Gewichtsteilen Tetrachlorphthalsäureanhydrid unter Rühren bei 130°C in 3 Stunden in die entsprechenden Halbester übergeführt.

25 Die erhaltenen Tetrachlorphthalsäurehalbester, die Viskositäten von 400 bis 13 500 m.Pa.s. bei 130°C besitzen, können analog den Angaben von Beispiel 1 in die erfindungsgemäßen chlor- und estergruppenhaltigen Polyole übergeführt werden.

Tabelle 1

Bsp.	Mischungen aus		Tetrachlorphthal- säure- halbesther	Propylen- oxid	chlor- und estergruppen- haltiges Polyol		Viskosität ⁺ m.Pa.s 125°C
	Gew. Tle.	Art					
2	23 105	Glycerin und Polyätherol I	37,5	145	125	0,1	180
3	33,6 105	Trimethylolpropan und Polyätherol I	36,4	-	-	-	-
4	73,1 112,5	Polyätherol II und Polyätherol III	33,5	146	143	0,01	480
5	33,6 23,3	Trimethylolpropan und Glycerin	42,9	-	-	-	-
6	22,6 168,8	Sorbit und Polyätherol III	33,1	-	-	-	-
7	34 113	Pentaerythrit und Polyätherol III	35,9	145	120	0,2	300
8	17,7 130,6	Äthylenglykol und Polyätherol IV	36,3	146	141	0,2	250
9	59,1 130,6	Hexandiol-1.6 und Polyätherol IV	33,3	-	-	-	-

Polyätherol I: Addukt auf Basis Glycerin-Propylenoxid
 Polyätherol II: Addukt auf Basis Äthylendiamin-Propylenoxid
 Polyätherol III: Polypropylenglykol
 Polyätherol IV: Addukt auf Basis Saccharose-Wasser-
 Propylenoxid
 + Gemessen mit: ICI Kegel-Platte-Viskosimeter, hergestellt von Epprecht Instruments und Controls

mittl. Molekulargewicht 420, f = 3
 mittl. Molekulargewicht 292, f = 4
 mittl. Molekulargewicht 450, f = 2
 mittl. Molekulargewicht 600, f = 4,3

Tabelle 2

5	Vergleichs- beispiel	Mischungen aus		Tetrachlorphthal- säurehalbester Viskosität m.Pa.s. 130°C
		Gew.Tle.	Art	
10	A	15,5	Äthylenglykol und	fest
		73,1	Polyätherol II	
	B	29,5	Hexandiol-1,6 und	fest
		73,1	Polyätherol II	
15	C	34	Pentaerythrit und	fest
		15,5	Äthylenglykol	
	D	34	Pentaerythrit und	fest
		29,5	Hexandiol-1,6	
20	E	22,8	Sorbit und	fest
		20,8	Äthylenglykol	
	F	22,8	Sorbit und	fest
		44,3	Hexandiol-1,6	

Die Tetrachlorphthalsäurehalbester, hergestellt aus Mischun-
 25 gen gemäß Vergleichsbeispiele A bis F sind bei 130°C fest
 und daher zur Überführung in die erfindungsgemäßen Polyole
 unbrauchbar.

Beispiele 10 bis 11

30

Zur Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen werden

102 Gew.Tle. eines erfindungsgemäßen chlor- und ester-
 gruppenhaltigen Polyols

35 48 Gew.Tle. Tris-β-chloräthylphosphat

- 1,2 Gew.Tle. eines Schaumstabilisators auf Poly-
siloxanbasis (DC 193)
- 3 Gew.Tle. Kaliumformiat 35 gew.-%ig in Äthylen-
glykol
- 5 80 Gew.Tle. Monofluortrichlormethan und
240 Gew.Tle. eines Gemisches aus Diisocyanato-di-
phenylmethanen und Polyphenyl-polymethylen-
polyisocyanaten (Roh-MDI)
- 10 intensiv bei Raumtemperatur gemischt und anschließend läßt
man die schaumfähige Mischung aufschäumen.

Die eingesetzten erfindungsgemäßen Polyole und die erhalte-
nen mechanischen Eigenschaften der Polyisocyanurat-Schaum-
15 stoffe sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel G

Verfährt man analog den Angaben der Beispiele 10 und 11, ver-
20 wendet jedoch anstelle des erfindungsgemäßen Polyols ein
handelsübliches Polyesterol, das Tetrabromphthalsäure ein-
kondensiert enthält, so erhält man, wie Tabelle 2 zeigt,
einen Polyisocyanuratschaumstoff mit höherer Rauchgasdichte
nach der EMPA-Norm.

25

30

35

Tabelle 3

Beispiele/Vergleichsbeispiel	10	11	G
erfindungsgemäßes Polyol	gemäß Beisp. 1	gemäß Beisp. 4 gemessen/ ber.	Handelspro- dukt auf Basis Tetra- brom-phthal- säure
mechanische Eigenschaften:			
Biegefestigkeit nach DIN 53 422 (kp/cm ²)	2,30	1,8/2,4	2,39
Durchbiegung nach DIN 53 423 (mm)	8,8	10,5	9,5
Druckfestigkeit nach DIN 53 421 (kp/cm ²)	1,4	0,85/1,23	1,2
Startzeit (sec)	75	34	70
Steigezeit (sec)	240	240	300
Raumgewicht (g/l)	30	23,4/30,0	31
Brandverhalten nach EMPA-Norm	V, 2	V, 2	V, 1

+ Die gemessenen Meßwerte wurden umgerechnet auf eine Dichte von 30 g/l

Beispiel 12 bis 20

Zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen wird eine Mischung aus

5

einem Polyätherol oder Polyesterol,
einem erfindungsgemäßen chlorhaltigen Polyol,
einem Schaumstabilisator auf Basis eines Siloxan-Oxalkylen-
Mischpolymerisats (Handelsprodukt DC 190 der Dow
Dow Corning),

10

einem Aminkatalysator,
einer oberflächenaktiven Verbindung auf Ricinusölbasis
(Zusatzmittel SM der Bayer AG) und
einem Treibmittel oder Treibmittelgemisch

15

mit
einer Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Poly-
phenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDJ) bei 25°C
intensiv gemischt und anschließend aufschäumen gelassen.

20

Die Art und Mengen der verwendeten Ausgangskomponenten, die
Start- und Steigzeiten sowie die mechanischen Eigenschaften
der erhaltenen Hartschaumstoffe sind in Tabellen 4 und 5 zu-
sammengefaßt.

25

30

35

Tabelle 4

Beispiele	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Polyätherol auf Basis Sucrose. Glycerin, Propylenoxid (OH-Zahl 380) [Teile]	40,3	40,3	40,3	-	-	-	-	-	-
Polyätherol auf Basis Äthylendi- amin, Propylenoxid (OH-Zahl 420) [Teile]	-	-	-	37	37	37	-	-	-
Polyesterol auf Basis Bernstein- glutar-Adipinsäuregemisch und Isopropanolaminen [Teile]	-	-	-	-	-	-	37	37	37
erfindungsgemäße chlorhaltige Polyole gemäß Beispiel 1 [Teile]	40,3	-	-	37	-	-	37	-	-
Beispiel 7 [Teile]	-	40,3	-	-	37	-	-	37	-
Beispiel 8 [Teile]	-	-	40,3	-	-	37	-	-	37
DC 190 [Teile]	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Dimethyläthanolamin/triäthylendi- amin im Gew.-Verhältnis 4:1 [Teile]	1,6	1,6	1,6	-	-	-	-	-	-
Desmorapid PP (der Bayer AG) [Teile]	-	-	-	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Zusatzmittel SM [Teile]	-	-	-	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Wasser [Teile]	1	1	1	-	-	-	-	-	-
Trichlorfluormethan [Teile]	16	16	16	23	23	23	23	23	23
Roh-MIX Teile	67	67	67	62	62	62	55	55	55

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 5

Beispiele	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Startzeit (sec)	10	9	15	10	9	10	14	8	20
Steigzeit (sec)	113	110	170	100	90	180	116	97	300
Raumgewicht (g/l)	30,5	25,2	26,0	34,3	25,5	21,8	34,7	26,6	20,8
Druckfestigkeit (N/mm ²)	0,32	0,12	0,13	0,32	0,13	0,1	0,32	0,13	0,1
Biegefestigkeit (N/mm ²)	0,36	0,26	0,3	0,4	0,27	0,25	0,48	0,28	0,21
Durchbiegung (mm)	14,2	14,1	17,2	13,7	13,5	16,3	13,8	12,0	17

Patentansprüche

1. Chlor- und estergruppenhaltige Polyole, hergestellt durch Alkoxylierung eines Tetrachlorphthalsäurehalb-
5 esters mit einer Viskosität von 30 bis 20 000 m.Pa.s., gemessen bei 130°C, mit Alkylenoxiden im Äquivalenzverhältnis von Carboxylgruppen zu Alkylenoxid von 1:1 bis 1,5, wobei der Tetrachlorphthalsäurehalbesters seinerseits erhalten wird durch Umsetzung von Tetrachlorphthal-
10 säureanhydrid mit
- a) einer Mischung aus 2- bis 6-wertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 60 bis 300 oder
- 15 b) einer Mischung aus 2- bis 6-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyäthern mit einem Molekulargewicht von 100 bis 800 oder
- 20 c) einer Mischung aus einem 2- bis 6-wertigen Alkohol mit einem Molekulargewicht von 60 bis 300 und einem 2- bis 6-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyäther mit einem Molekulargewicht von 100 bis 800
- 25 mit der Maßgabe, daß die Mischung eine Funktionalität von 2,8 bis 4,5 besitzt und das Äquivalenzgewichtsverhältnis von Hydroxyl- zu Anhydridgruppen 1,1 bis 1:1 ist.
- 30 2. Chlor- und estergruppenhaltige Polyole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylenoxide Äthylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische verwendet.

3. Verfahren zur Herstellung von chlor- und estergruppenhaltigen Polyolen durch Alkoxylierung eines Tetrachlorphthalsäurehalbesters mit Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Tetrachlorphthalsäurehalbestern mit einer Viskosität von 30 bis 20 000 m.Pa.s, gemessen bei 130°C, erhalten durch Reaktion von Tetrachlorphthalsäureanhydrid
- a) einer Mischung aus 2- bis 6-wertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 60 bis 300 oder
- b) einer Mischung aus 2- bis 6-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyäthern mit einem Molekulargewicht von 100 bis 800 oder
- c) einer Mischung aus einem 2- bis 6-wertigen Alkohol mit einem Molekulargewicht von 60 bis 300 und einem 2- bis 6-funktionellen hydroxylgruppenhaltigen Polyäther mit einem Molekulargewicht von 100 bis 800
- mit der Maßgabe, daß die Mischung eine Funktionalität von 2,8 bis 4,5 besitzt und das Äquivalenzgewichtsverhältnis von Hydroxyl- zu Anhydridgruppe 1,1 bis 1:1 beträgt mit Alkylenoxiden im Äquivalenzverhältnis von Tetrachlorphthalsäurehalbestern zu Alkylenoxid von 1:1,0 bis 1,5 umgesetzt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylenoxide Äthylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische verwendet.
5. Verwendung von chlor- und estergruppenhaltigen Polyolen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung vom flammbeständigen Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaumstoffen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 3 585 185 (W.W.LEVIS)</u> * Spalte 1, Zeilen 12-17; Spalte 2, Zeilen 3-9, 27-43, 49-50, 70-72; Spalte 3, Zeilen 1-21 * -----	1-5	C 07 C 69/80 C 08 K 5/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 69/76 C 07 C 69/80 C 07 C 67/26
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	01-09-1978	KINZINGER	