



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 219 028 A3

3(51) C 08 G 18/02
C 08 G 18/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 241 889 5

(22) 23.07.82

(45) 20.02.85

(71) Technische Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

(72) Noack, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwetlick, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; DD

(54) Verfahren zur Polymerisation von organischen Isocyanaten

(57) Die Erfindung beschreibt neue Katalysatoren zur Polymerisation von organischen Isocyanaten zu isocyanuratgruppenhaltigen Verbindungen. Die neuen Katalysatoren sind Stoffe, die in einem Molekül eine tertiäre Aminogruppe und eine N, O-Acetalgruppe R-O-CHR-N enthalten. Diese Katalysatoren besitzen eine außergewöhnlich hohe Aktivität bei Polymerisation organischen zu Isocyanuratpolyisocyanaten, bei der Herstellung von Polyisocyanuratschaum und bei der Einführung von Isocyanuratgruppen in beliebige Polyurethankunststoffe.

241 889 5

- 1 -

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von neuartigen Katalysatoren und deren Verwendung zur Polymerisation von Isocyanaten zu Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Carbodiimidgruppen aufweisenden Polyisocyanaten, Polyisocyanuratschaumstoffen und anderen Polyurethankunststoffen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Isocyanate mit Hilfe von Katalysatoren in Isocyanurate überführt werden können.

In der vorliegenden Literatur werden zahlreiche Katalysatoren für die Cyclisierung und Polymerisation beschrieben. Als Beispiele seien genannt: starke Basen, wie quarternäre Ammoniumhydroxide, Alkalimetallsalze von Alkoholen, Phenolen, Amiden und Imiden; weiterhin Alkalimetall- und Metallsalze von Carbonsäuren, metallorganische Salze, Phosphine, Mannichbasen von Phenolen, substituierte Hexahydrotriazine und andere. Eine große Anzahl von Katalysatorsystemen ist auf der Grundlage von basischen tertiären Aminen und geeigneten Cokatalysatoren aufgebaut worden, beispielsweise tert.Amine

in Kombination mit Oxiranen, Aziridinen, cyclischen Carbonaten, Lactonen, Hexahydro-s-triazinen, α -Diketonen, Aldehyden, Oximen, Alkoholen, Phenolen, Urethanen und Allophanaten.

Es ist ebenfalls möglich, Cyclisierungs- und Polymerisationsreaktionen von Isocyanaten durch saure Katalysatoren, wie AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , BF_3 und andere zu bewirken.

Die anionische Aktivierung der Isocyanuratbildung durch basische Salze ist im allgemeinen recht wirksam, aber mit einer Reihe von Beschränkungen behaftet, die die begrenzte Löslichkeit der Salze im Reaktionssystem, die zum Teil extreme Aktivität und die damit verbundene schlechte Dosierbarkeit sowie die Störanfälligkeit gegen Verunreinigungen betreffen. Die katalytischen Systeme aus tert. Aminen und Cokatalysatoren, insbesondere Epoxiden sind ebenfalls besonders geeignet. Die oftmals notwendige Vorreaktion zwischen Amin, Cokatalysator und gegebenenfalls auch der Isocyanatkomponente führt jedoch häufig zu Komplikationen, die den gleichmäßigen Ablauf der Reaktion erschweren. Aus Aminen, Epoxiden und H-aciden Verbindungen in einer Vorreaktion hergestellte quaternäre Ammoniumhydroxide sind demgegenüber zwar empfehlenswerter, erleiden aber bei der Lagerung durch Zersetzungsreaktionen Aktivitätsverluste, was wiederum eine genaue Dosierung problematisch macht.

Hohe Isocyanuratausbeuten bei einfacher Reaktionsführung ergeben die stark basischen N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)-1,3,5-hexahydrotriazine oder Mannichbasen von Phenolen, z.B. 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)phenol. Diese Stoffklassen enthalten Katalysator und Cokatalysator in einem Molekül und entsprechen

den Katalysatorkombinationen tert. Amin/Hexahydrotriazin bzw. tert. Amin/Phenol.

Die Anwendung der letztgenannten Katalysatoren gehört zum Stand der Technik, entspricht aber ebenfalls in vielen Fällen nicht den technischen und örtlichen Forderungen und Gegebenheiten bei der Herstellung von isocyanuratgruppenhaltigen Polyurethanprodukten.

Ziel der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neuartige und leicht zugängliche Katalysatoren für die Polymerisation von Isocyanaten zu finden, die die Herstellung von Isocyanuratpolyisocyanaten und Polyisocyanuratschaumstoffen ermöglichen.

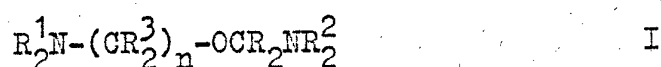
Darlegung des Wesens der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung und Verwendung von neuartigen Katalysatoren für die Polymerisation von organischen Isocyanaten.

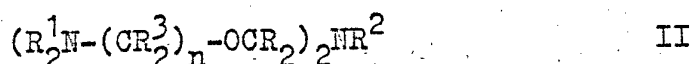
Die neuartigen Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem Molekül über mindestens eine tert. Aminogruppe sowie über eine N,O-Acetalgruppe verfügen. Diese Kombination führt zu außerordentlich aktiven Katalysatoren für die Isocyanuratbildung. Der intramolekulare Effekt ist überraschend, in seinem Mechanismus unbekannt und war auf Grund des Standes der Technik nicht erwartet worden. Gegenüber vergleichbaren Systemen des Standes der Technik z.B. Amin/Alkohol, Phenolmannichbasen, tert. Aminogruppen enthaltende Hexahydrotriazine sowie dem ungekoppelten System Amin/N,O-Acetal liegt die katalytische Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Polymerisation von

aromatischen Isocyanaten wesentlich höher. Darüberhinaus lassen sich auch aliphatische und cycloaliphatische Isocyanate tri- und polymerisieren.

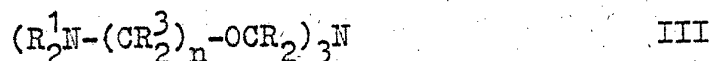
Beispiele für die erfindungsgemäßen Katalysatoren entsprechen bevorzugt den Konstitutionsformeln I-VI und stellen beispielsweise Reaktionsprodukte von Dialkylaminoalkanolen, Aldehyden und Dialkylaminen(I),



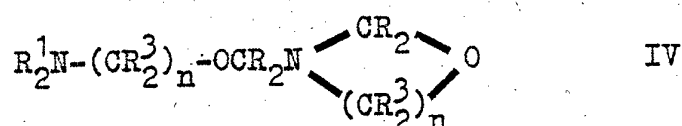
Dialkylaminoalkanolen, Aldehyden und Alkylaminen(II),



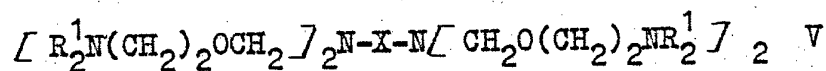
Dialkylaminoalkanolen, Aldehyden und Ammoniak(III),



Dialkylaminoalkanolen, Aldehyden und ω -Aminoalkanolen(IV) dar.

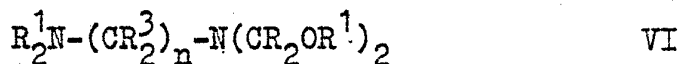


Weiterhin sind analoge Umsetzungsprodukte von primären und sekundären Di- und Polyaminen, beispielsweise entsprechend V einsetzbar.



Reaktionsprodukte aus Dialkylaminoalkylaminen, Aldehyden und Alkoholen(VI) entsprechen ebenfalls den er-

findungsgemäßen Katalysatoren.



Für die angegebenen Reste sind beispielhaft folgende Gruppen anzusetzen:

R^1 = Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl,

R_2^1 = $-(CH_2)_m-$, $-CH_2CH_2XCH_2CH_2-$ ($X=S, O, NR$), $-CH_2SiR_2OCH_2CH_2-$,

R^3 = H, Alkyl,

R = H, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Heteroaryl,

R^2 = R^1

R_2^2 = R_2^1 , mehrwertiger heterocyclischer Rest,

n = 2-20, m = 2-5

X = mehrwertiger Rest eines Di- oder Polyamines, der nach der formalen Entfernung der Aminogruppen verbleibt.

Gegebenenfalls können die genannten Reste noch indifferente Substituenten tragen oder auch weitere katalytisch oder cokatalytisch wirkende Substituenten besitzen, wie z.B. tert. Aminogruppen, Urethangruppen, Alkoholgruppen, Phenolgruppen etc..

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, die sich vom Formaldehyd ableiten.

Nachstehend sollen einige Verbindungen beispielhaft genannt werden:

N(N',N'-Dimethylamino-ethoxymethyl)-dimethylamin,
N-(Dimethylaminoethoxymethyl)-morpholin,
N-(Dimethylaminoethoxymethyl)-oxazolidin,
N,N-Bis-(Dimethylaminoethoxymethyl)-anilin
N,N,N',N'-Tetrakis-(dimethylaminoethoxymethyl)-hexandiamin-(1,6),

N-(Dimethylaminopropyl)-N,N-bis-(methoxymethyl)-amin

3-Dimethylaminopropionsäure-2'-(dimethylaminomethoxy)-ethylester

N-(3-Dimethylpropyl)-O-[(2-Diethylaminomethoxy) ethyl]-carbamat

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind nach den literaturbekannten Verfahren der Herstellung von N,O-Acetalen leicht aus den entsprechenden Alkoholen, Aldehyden und Aminen zugänglich. Spezielle Angaben hierzu findet man beispielsweise in:

Houben-Weyl, Handbuch-Methoden der organischen Chemie, Bd. 11/2

Hellmann, Die Aminoalkylierung, Weinheim 1960

E. Müller, H. Thomas, Angew. Makromol. Chem. 1973, 34, 111

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind vorwiegend flüssige Substanzen, deren niedermolekularen Vertreter durch Vakuumdestillation gereinigt und durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie oder Titration des Amingehaltes charakterisiert werden können. Die Verbindungen besitzen eine überraschend hohe thermische Stabilität. Der größte Teil der erfindungsgemäßen Verbindungen war bislang unbekannt und wurde erstmalig hergestellt.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren gelingt es in einfacher Weise Diisocyanate zu Isocyanuratpolyisocyanaten umzusetzen. Die notwendige Katalysatorkonzentration ist von Fall zu Fall verschieden und liegt etwa zwischen 0,01 und 2 %. Die gezielte Cyclotrimerisierung von Diisocyanaten zu Isocyanuratpolyisocyanaten erfolgt entsprechend anderer katalytischer Verfahren des Standes der Technik

lösungsmittelfrei oder in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 0 und 120 °C, vorzugsweise 20-80 °C, und Reaktionszeiten zwischen 0,1 und 20 h. Nach Erreichen des bevorzugten Umsatzes kann die Reaktion durch Zugabe von sauren Stoffen, wie z.B. Benzoylchlorid, Toluolsulfochlorid, Phosphorsäure, beendet werden.

Die so hergestellten Produkte können gegebenenfalls nach Entfernung der Restmengen an freien Diisocyanaten als Härterkomponenten für Polyurethanlacke und -klebstoffe verwendet werden.

Nach der Blockierung der freien NCO-Gruppen mit Phenolen, Oximen oder Lactamen sind wertvolle Isocyanatabspalter für Ofenlacke zugänglich.

Die lösungsmittelfreien Isocyanuratpolyisocyanate eignen sich zum Einbringen von Isocyanuratgruppen in beliebige Polyurethankunststoffe insbesondere in Polyurethanschäume.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Herstellung von gegebenenfalls schwerentflammbaren, urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten und Polyhydroxyverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Hilfsstoffen und Zusatzstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Katalysatoren die erfindungsgemäßen tert. Aminogruppen aufweisenden N,O-Acetale verwendet werden. Überlicherweise kommen dabei 0,4-5,0 Gewichtsteile Katalysator auf 100 Gewichtsteile Polyisocyanat zum Einsatz.

Katalysatoren der Urethanbildung, wie Diazabicyclooctan, 2,2-Dimethyl-silamorpholin, 1,5-Diazabicyclo-undecen, Tetramethylguanidin oder organische Metallver-

bindungen, wie Zinnoctoat und Dibutylzinn-dilaurat sind optimalerweise mitzuverwenden.

Die verwendeten Polyisocyanate, Polyhydroxylverbindungen, Treibmittel, Schaumstabilisatoren, Flammschutzmittel entsprechen den in der Polyurethanchemie üblichen Stoffen. Die Herstellung kann nach den bekannten Methoden des Standes der Technik erfolgen.

Ausführungsbeispiele

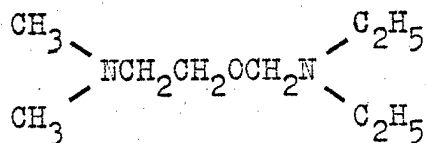
Herstellung von erfindungsgemäßen Katalysatoren

- A) Zu 31,0 g 2-Dimethylaminoethanol in 60 ml Cyclohexan werden 11,0 g Paraformaldehyd gegeben und auf ca. 70 °C erhitzt. Nach Zugabe von 0,01 g KOH findet spontane Depolymerisation statt. Man läßt anschließend 25,2 g Diethylamin zutropfen und entfernt das entstandene Reaktionswasser durch azeotrope Destillation. Nach dem Abdampfen des Cyclohexan erhält man 52,5 g Rohprodukt, das durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann. Ausbeute: 38 g (63 %), Kp_{15} 78-83 °C, $n_D^{20} = 1,4280$.

Elementaranalyse:

	berechnet/%	gefunden/%
C	62,07	61,96
H	12,64	12,69
N	16,09	16,10

Die NMR-Daten entsprechen der chemischen Struktur:



In analoger Weise wurden weitere N,O-Acetale mit tertiären Aminogruppen hergestellt (Tab. A).

- B) Zu 35,6 g 2-Dimethylaminoethanol in 50 ml Cyclohexan gibt man 6,5 g Paraformaldehyd, 0,01 g KOH und 54,0 g Bis-dibutylaminomethan. Man kocht ca. 30 min ab Wasserabscheider und destilliert anschließend fraktioniert. Bei Kp_{12} 124-126 °C gehen 71 g (79 % Ausbeute) von 2-Dimethylaminoethylmethyl-dibutylamin als farblose Flüssigkeit über.

berechnet/%	gefunden/%
C 67,82	C 67,54
H 13,04	H 12,98
N 12,17	N 12,03

- C) 25,6 g Tris-2-diethylaminoethyl-hexahydro-s-triazin werden in 50 ml Cyclohexan gelöst und nach Zusatz von 6,5 g Paraformaldehyd und 35,6 g 2-Dimethylaminoethanol am Wasserabscheider erhitzt. Nach 15 min sind 4,2 ml H_2O abgeschieden. Das nach der Entfernung von Cyclohexan verbleibende Rohprodukt (62 g, 97 % Ausbeute) kann unmittelbar als Katalysator verwendet werden.

- 17 -

Beispiel 1: 5 ml Phenylisocyanat (destilliert, $Cl_{HY} = 63$ ppm) werden in 50 ml absolutem Methylethylketon gelöst, auf 50 °C temperiert und mit 0,4 ml N-(2-Dimethylaminoethoxymethyl)-morpholin versetzt. Von der Reaktionslösung werden nach bestimmten Zeiten Proben entnommen, mit Methanol umgesetzt und mittels Hochdruckflüssigchromatographie auf ihren Gehalt an Phenylisocyanat (als N-Phenyl-o-methylcarbamate, $RT = 4,08$) und Triphenylisocyanurat ($RT = 5,20$) untersucht (Tab. 1).

Tabelle 1

t/min	PhNCO/mol l^{-1}	(PhNCO) $_3$ /mol l^{-1}
0	0,832	-
5	0,760	0,008
10	0,564	0,052
15	0,400	0,091
20	0,303	0,130
30	0,196	0,142
40	0,133	0,151

Beispiel 2-7: 60ml Toluylendiisocyanat (80/20) werden in 86 ml Butylacetat gelöst, auf 60 °C erwärmt und mit den angegebenen Mengen an Katalysatoren versetzt. Man kühlt stark und beendet die Reaktion sofort mit Benzoylchlorid (1,0 ml), wenn die Viskosität stark ansteigt. Die erhaltenen Polyisocyanatlösungen weisen die in Tab. 2 angegebenen Daten auf, wobei gelegentlich mit Butylacetat auf 40 % Feststoff verdünnt wurde.

Beispiele 8-16

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität (Polymerisation) werden 10 ml 2,4,6-Toluylendiisocyanat (Systanat TP 80) unter magnetischer Rührung in einem isolierten Gefäß mit den angegebenen Mengen der erfindungsgemäßen Katalysatoren versetzt. Die auftretende Reaktionswärme der Polymerisation wird durch Temperaturmessung verfolgt. Falls eine Versäuerung stattfindet, wird das Volumen bestimmt¹⁾. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 3

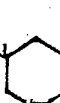
Beispiel	Katalysator	Menge/ml	IP/s ³⁾	T _{max} /°C	(ΔT/Δt) _{max} /grd min ⁻¹	V/ml
8	2	0,5	132	100	54	80
9	5	0,2	76	96	102	160
10	8	0,2	148	102	44	240
11	9	0,2	46	95	126	125
12	10	0,2	24	95	172	230
13	11	0,2	17	92	138	220
14	12	0,2	44	104	48	130
15	13	0,2	72	104	50	50
16	14	0,2	26	98	116	200
Vergleichsbeispiele	DMAE	0,2	-	31	-	-
	TDHT	0,2	35	76	108	30
	TDMP	0,2	37	63	53	20

- 1) Im Schaum sind nach der IR-Analyse Isocyanurat- und Carbodimidstrukturen vorhanden.
 2) 1,3,5-Tris-(dimethylaminopropyl)-hexahydro-s-triazin = TDHT, Dimethylaminoethanol = DMEA
 2,4,6-Tris-(dimethylaminoethyl)-phenol = TDMP
 3) IP = Induktionsperiode

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von organischen Isocyanaten zu Isocyanurat- und gegebenenfalls Carbodiimidgruppen enthaltenden Verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß als Katalysatoren Verbindungen eingesetzt werden, die in einem Molekül sowohl mindestens eine tert. Aminogruppe als auch über eine N,O-Acetalgruppe verfügen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatoren N,O-Acetalisierungsprodukte aus tert. Aminogruppen aufweisenden Alkoholen, Formaldehyd und primären oder sekundären Aminen bzw. aus Alkoholen, Formaldehyd und tert. Aminogruppen aufweisenden Di- oder Polyaminen sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatoren N,O-Acetalisierungsprodukte von 2-Dimethylaminoethanol, 2-Dimethylaminopropanol, Diethylaminoethanol, Formaldehyd und Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Piperidin, Morpholin, Anilin, N-Methylanilin, N-Ethylanilin, Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Cyclohexylamin, Aminoethanol, Hexamethylen-diamin, Isophorondiamin, 2-Diethylaminoethylamin, 3-Dimethylaminopropylamin sind.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1-3, gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatoren zur Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen aus organischen Polyisocyanaten, gegebenenfalls Polyhydroxylverbindungen, Treibmitteln, Hilfsmitteln und Zusatzstoffen verwendet werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1-3, gekennzeichnet dadurch, daß die Katalysatoren zur Herstellung von gegebenenfalls lösungsmittelhaltigen Isocyanuratpolyisocyanaten verwendet werden.

Tabelle A N,O-Acetale mit tertiären Aminogruppen

Nr.	Verbindung	Kp/mm	$n_D(20^\circ C)$	Ausbeute/%	Methode
1	$Me_2NCH_2CH_2OCH_2NMe_2$	38-42/12	-	42	B
2	$Me_2NCH_2CH_2OCH_2NEt_2$	78-83/15	1,4280	63	A
3	$Me_2NCH_2CH_2OCH_2NBu_2$	124-126/12	-	79	B
4	$Me_2NCH_2CH_2OCH_2N$ 	109-112/14	1,4605	55	A
5	$Me_2NCH_2CH_2OCH_2N$ 	122-127/14	1,4625	57	A
6	$Me_2NCH_2CH_2OCH_2N$ 	109-114/12	1,4684	19	A
7	$Et_2NCH_2CH_2OCH_2NEt_2$	92-94/12	1,4358	84	A
8	$MeN(CH_2CH_2OCH_2CH_2NEt_2)_2$	nicht dest.	1,4492	87	A
9	$PhN(CH_2CH_2OCH_2CH_2NMe_2)_2$	nicht dest.	1,5089	83	A
10	$BuN(CH_2CH_2OCH_2CH_2NMe_2)_2$ $X/N(CH_2CH_2OCH_2CH_2NMe_2)_2$ 2	102-106/0,5	1,4555	42	A

Fortsetzung Tabelle A

Nr.	Verbindung	Kp/mm	$n_D(20^\circ C)$	Ausbeute/%	Methode
11	$X = -(CH_2)_6$	nicht dest.	-	98	A
12	$Et_2NCH_2N(CH_2OCH_2CH_2NMe_2)_2$	nicht dest.	-	97	C
13	$Me_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_2OBu)_2$	nicht dest.	-	86	A
14	$Me_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_2OCH_2CH_2NMe_2)_2$	nicht dest.	-	96	A

Tabelle 2 Cyclotrimerisierung von Toluylendiisocyanat (80/20) in Butylacetat bei 60 °C

Beispiel Nr.	Kataly- sator	Verbindung	ml	T _{max} /°C	Reak- zeit/ min	Fest- stoff/ %	NCO/%	TDI/%	η (20°C mpa·s)
2	1	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NMe}_2$	0,4	83 (6 min)	35	50	11,5	-	250
3	5	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array}$	0,4	74 (10min)	90	50	10,6	3,9	960
4	7	$\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NEt}_2$	0,5	76 (12min)	70	50	11,6	-	180
5	11	$(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$	0,25	104 (4 min)	15	40	7,9	3,3	580
6	10	$\text{BuN}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$	0,25	92 (4 min)	25	40	8,1	2,9	600
7	9	$\text{PhN}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$	0,25	89 (6 min)	40	40	9,1	3,4	110