



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 387 A1

4(51) C 08 G 12/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 297 371 7	(22)	10.12.86	(44)	24.02.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, Schwarzheide, 7817, DD
(72)	Müller-Hagen, Gerd, Dr. rer. nat.; Pohl, Siegmund, Dipl.-Chem.; Tischer, Gerlinde, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Polyurethanrohstoffen
------	---

(55) Polyurethanrohstoffe, Amine, Formaldehyd, niedrige Viskosität, hoher Aromatengehalt, Amingemisch
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanrohstoffen durch Kondensation aus vorwiegend aromatischen Aminen und Formaldehyd, die für den Einsatz in Polyurethanen geeignet sind. Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanrohstoffen durch Kondensation von Aminen mit Formalin, das zu Kondensaten niedriger Viskosität führt und so die Verarbeitung dieser Produkte zu Polyurethanen mit hohem Aromatengehalt erlaubt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Amin ein Gemisch aus aromatischen und cycloaliphatischen Aminen mit einem geringen Anteil an aliphatischen und cycloaliphatischen Alkoholen eingesetzt wird.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanrohstoffen durch Kondensation von aromatischen Aminen und Formaldehyd bei einem Molverhältnis von Amin zu Formaldehyd größer 1,2 gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Reaktionspartnern und Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amin aus

- 0,5 Teilen bis 95 Teilen Anilin
- 0,1 Teilen bis 55 Teilen Cyclohexylamin
- 0,5 Teilen bis 35 Teilen Cyclohexanol
- 0,05 Teilen bis 10 Teilen aliphatischem Alkohol, insbesondere Methanol und/oder Ethanol
- 0,1 Teilen bis 5 Teilen Anilinderivate, insbesondere N-Methylanilin, N-Ethylanilin und/oder Toluidin
- 0,01 Teilen bis 1 Teil Nitroverbindungen und andere Cycloaliphaten, wie Cyclohexanon
- 0,1 Teilen bis 50 Teilen weiteren aromatischen Aminen, wie Amine der Diphenylmethanreihe und Toluylendiamine und gegebenenfalls Wasser bis zur Sättigung des Gemisches bestehend, eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanrohstoffen mit niedriger Viskosität, erhalten durch Kondensation von vorwiegend aromatischen Aminen und Formaldehyd.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Polyurethanrohstoffe, die durch Kondensation aus vorwiegend aromatischen Aminen und Formaldehyd gebildet werden, sind bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt (BRD-OS 2623681). Dabei dominieren solche Synthesen, die die Gewinnung von Stoffen mit maximaler NH-Funktionalität zum Ziel haben. Dieses Ziel wird in der Regel durch Einsatz stark saurer homogener oder heterogener Umlagerungskatalysatoren, die oft in fast stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden müssen, erreicht. Die Umsetzung von aromatischen Aminen mit Formalin zu Polyurethanrohstoffen kann vereinfacht durch folgende drei Stufen beschrieben werden:

1. Kondensation,
zum Beispiel $2\text{O-NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{O-NH-CH}_2\text{-NH-O} + \text{H}_2\text{O}$ N,N'-Dianilinomethan
2. erste Umlagerungsstufe,
zum Beispiel $\text{O-NH-CH}_2\text{-NH-O} = \text{O-NH-CH}_2\text{-O-NH}_2$ Aminobenzylanilin
3. zweite Umlagerungsstufe,
zum Beispiel $\text{O-NH-CH}_2\text{-O-NH}_2 = \text{NH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-NH}_2$ Diphenylmethandiamin

Es wurde bereits eine Vielzahl von Verfahrensvarianten vorgeschlagen, die sich insbesondere auf Möglichkeiten zur Gewinnung bestimmter Isomerenverhältnisse im Endprodukt, auf technologische Besonderheiten sowie auf den Einsatz spezieller Katalysatoren beziehen (BRD-OS 1793137).

So wurde unter anderem vorgeschlagen, die erste Stufe der Umsetzung ohne Katalysator durchzuführen und den Katalysator erst nach erfolgter Phasentrennung zuzusetzen sowie den Katalysatorverbrauch durch Extraktionsprozesse mit Rückführung des aus Fertigprodukten extrahierten Katalysators in die Reaktion zu minimieren (DDR-PS 125220).

Die so gewonnenen Substanzen werden zum überwiegenden Teil durch Phosgenierung zu Polyisocyanaten verarbeitet, daneben gewinnt jedoch der Einsatz als Starterkomponente für Polyetheralkoholsynthesen, als Kettenverlängerer, als Rohstoff zur Herstellung von Thixotropiermitteln sowie Ausgangsstoff für Dispersionen wachsende Bedeutung. Auf letztgenannten Einsatzgebieten ist besonders der Aromatengehalt dieser Polyurethanrohstoffe, der im Fertigprodukt zu guter Temperaturbeständigkeit, guten mechanischen Eigenschaften und Hydrolysefestigkeit führt, von Interesse. Leider stehen diesem positiven Aspekt ungünstige Eigenschaften dieser Polyamingemische, wie der oft feste Aggregatzustand und ihre hohe Viskosität, die sich auch in den Umsetzungsprodukten widerspiegelt, gegenüber. Das führt dazu, daß die hohen Aromatengehalte, die zur Realisierung bestimmter Polyurethaneigenschaften erforderlich sind, in der Praxis gar nicht beziehungsweise nur um den Preis kostenaufwendiger und hinsichtlich der Funktionalität des Produktes ungünstiger Manipulationen erreicht werden können. Solche Manipulationen sind zum Beispiel der Einsatz von viskositäts- und damit in der Regel auch funktionalitätssenkenden, oft teuren Ko-Startern bei Polyetheralkoholsynthesen und die Anwendung von technologisch aufwendigen Prepolymerverfahren bei der Herstellung von Polyharnstoffdispersionen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanrohstoffen mit hohem Aromatengehalt und niedriger Viskosität unter Ausschluß saurer Katalysatoren zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Polyurethanrohstoffes aus Aminen und Formaldehyd, der zu Kondensaten niedriger Viskosität führt und so die Verarbeitung dieser Produkte zu Polyurethanen mit hohem Aromatengehalt gestattet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Polyurethanrohstoff ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und einem Amingemisch aus

- 0,5 Teilen bis 95 Teilen Anilin
- 0,1 Teilen bis 55 Teilen Cyclohexylamin
- 0,5 Teilen bis 35 Teilen Cyclohexanol
- 0,05 Teilen bis 10 Teilen aliphatischem Alkohol, insbesondere Methanol und/oder Ethanol
- 0,1 Teilen bis 5 Teilen Anilinderivate, insbesondere N-Methylanilin, N-Ethylanilin und/oder Toluidin
- 0,01 Teilen bis 1 Teil Nitroverbindungen und Cycloaliphaten, wie Cyclohexanon
- 0,1 Teilen bis 50 Teilen weiteren aromatischen Aminen, wie Amine der Diphenylmethanreihe und Toluyldiamine und gegebenenfalls Wasser bis zur Sättigung des Gemisches ist.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Amingemisches gelingt es überraschenderweise, Kondensate mit erheblich reduzierter Viskosität herzustellen, obwohl die Amingemische der erfindungsgemäßen Zusammensetzung unter anderem gerade deshalb ausgeschleust werden, weil erwartet wird, daß sie bei der Umsetzung mit Formaldehyd verharzende und daher höherviskose Produkte liefern.

Aufgrund der niedrigen Produktviskositäten der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte wird es jetzt sogar möglich, die Reaktion auf der ersten Umsetzungsstufe (Aminobenzylaniline) abubrechen und bereits diese Produkte als Polyurethanrohstoff einzusetzen.

Das Ende der Produkte der ersten Umsetzungsstufe als Polyurethanrohstoff ist nach dem Stand der Technik wegen zu hoher Viskosität beziehungsweise festem Aggregatzustand nicht üblich, ist aber für den Polyurethan-Werkstoff aufgrund des pro NH-Funktionalität extrem hohen Aromatengehaltes äußerst vorteilhaft (0,67 Mol Aromaten pro NH bei Aminobenzylanilin, 0,50 Mol Aromaten pro NH bei Diphenylmethandiamin).

Durch die erfindungsgemäß eröffnete Möglichkeit zur Verarbeitung der Aminobenzylanilinstufe ergeben sich drei weitere wesentliche Vorteile.

Erstens wird es möglich, aus aromatischen Aminen und Formaldehyd auch unter Ausschluß von sauren Katalysatoren Polyurethanrohstoffe herzustellen, wodurch der technologische Aufwand erheblich eingeschränkt werden kann. Damit wird eine wichtige Voraussetzung zur lukrativen industriellen Verwertung von „Abfallaminen“, die zum Beispiel als destillative Vorläufe und Sumpfprodukte bei Anilinsynthesen oder als Ausschleusungsprodukte bei herkömmlichen Polyaminsynthesen anfallen, geschaffen.

Zweitens ergibt sich durch die Möglichkeit, bereits Aminobenzylaniline einzusetzen (das heißt Produkte mit gegenüber Diphenylmethandiaminen um etwa 30% höherem Äquivalentgewicht) ein sehr hoher spezifischer Einsatzkoeffizient des Produktes bei der Umsetzung mit Isocyanaten beziehungsweise Alkylenoxiden.

Drittens spiegelt sich die vergleichsweise niedrige Viskosität der erfindungsgemäßen Kondensate auch in deren Folgeprodukten wider, wodurch sich weitere positive anwendungstechnische Aspekte bei der Herstellung von zum Beispiel Dispersionen, Polyolen, Thixotropiermitteln und Isocyanatkomponenten ergeben.

Ausführungsbeispiele

A) Vergleichsbeispiel

Zu 750g Anilin werden in einem Laborrührwerk mit Thermometer und Tropftrichter 250g handelsübliche wäßrige Formalinlösung bei Zimmertemperatur zugetropft. Anschließend läßt man das Gemisch 2 Stunden bei 100°C reagieren, fügt 6g wäßrige 48%ige Kalilauge hinzu und rührt noch 15 Minuten gut um. Nach der Phasentrennung wird eine weiße kristalline Substanz gewonnen.

B) Ausführungsbeispiel

In einem Laborrührwerk mit Thermometer und Tropftrichter werden 750g eines Gemisches nach Anspruch 1 vorgelegt und bei Zimmertemperatur mit 250g handelsüblicher wäßriger 37%iger Formalinlösung tropfenweise versetzt, so daß eine Temperatur von 50°C nicht überschritten wird. Anschließend läßt man das Gemisch 2 Stunden bei 100°C reagieren, fügt dann 6g 48%ige wäßrige Kalilauge hinzu und rührt noch 15 Minuten gut um. Nachdem die Phasentrennung durch Stehenlassen vollzogen wurde, wird die organische Phase, die bei Zimmertemperatur eine gelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 48 mPas bei 55°C darstellt, gewonnen.

Der Vorteil des Einsatzes von Anilingemisch nach Anspruch 1 ist klar ersichtlich. Es entsteht ein flüssiges Produkt niedriger Viskosität, während bei analoger Verarbeitung von Reinanilin (A) ein Feststoff erhalten wird.

Ausführungsbeispiel 2

A) Vergleichsbeispiel

325g Anilin werden in einer Laborrührapparatur mit Thermometer und Tropftrichter vorgelegt und tropfenweise mit 175g 37%iger handelsüblicher wäßriger Formalinlösung versetzt. Nach einer Temperaturbehandlung von 100°C über einen Zeitraum von 2 Stunden werden zu dem Gemisch 3g 48%ige wäßrige Kalilauge hinzugefügt und nach Abtrennung der wäßrigen Phase wird die organische Phase 5 Stunden am Rückfluß verkocht. Es entsteht ein leicht gelb gefärbtes Produkt mit einer Viskosität von 610 mPas bei 25°C.

Ausführungsbeispiel

In einer Laborrührapparatur mit Thermometer und Tropftrichter werden 325 g eines Gemisches nach Anspruch 1 tropfenweise mit 175 g 37%iger handelsüblicher wäßriger Formalinlösung versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei 100°C werden dem Reaktionsgemisch 3 g 48%ige wäßrige Kalilauge hinzugefügt, und das Produkt wird 5 Stunden am Rückfluß verkocht. Es entsteht eine gelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 225 mPas bei 25°C.

Durch Einsatz des erfindungsgemäßen Amingemisches wird wiederum ein Polyurethanrohstoff niedriger Viskosität erhalten.

Ausführungsbeispiel 3

In einem Laborrührwerk mit Thermometer und Tropftrichter werden 325 g eines Gemisches nach Anspruch 1 vorgelegt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 175 g handelsüblicher wäßriger Formalinlösung versetzt und über eine Zeit von 3 Stunden bei 100°C gerührt. Anschließend wird die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase stellt eine hellbraune Flüssigkeit mit einer Viskosität von 132 mPas bei 25°C dar, die den besonderen Vorteil des Amingemischeinsatzes deutlich macht.

Ausführungsbeispiel 4

350 g eines Gemisches nach Anspruch 1 werden in einer Laborrührapparatur mit 150 g handelsüblicher wäßriger 37%iger Formalinlösung tropfenweise versetzt. Über eine Zeit von 2 Stunden bei einer Temperatur von 90°C erfolgt die Umsetzung. Anschließend wird das Reaktionsprodukt mit 1 g 48%iger wäßriger Kalilauge vermischt und die organische Phase abgetrennt. Diese wird 5 Stunden bei Rückflußtemperatur unter Zusatz von 1 g konzentrierter Salzsäure umgelagert. Das Endprodukt ist eine hellbraune Flüssigkeit mit einer, besonders für die weitere Verarbeitung vorteilhaften Viskosität von 40 mPas bei 25°C.

Ausführungsbeispiel 5

750 g eines Amingemisches nach Anspruch 1 werden tropfenweise mit 350 g handelsüblicher 37%iger wäßriger Formalinlösung und 6 g 48%iger wäßriger Kalilauge versetzt. Das Gemisch wird 30 Minuten bei 100°C gerührt und bei 80°C wird die Phasentrennung vollzogen. Die organische Phase stellt eine Flüssigkeit dar mit einer äußerst vorteilhaften Viskosität von 18 mPas bei 40°C.

Ausführungsbeispiel 6

In einer Laborrührapparatur werden 1625 g eines Gemisches nach Anspruch 1 tropfenweise mit 875 g handelsüblicher 37%iger wäßriger Formalinlösung versetzt und über eine Zeit von 2 Stunden bei einer Temperatur von 100°C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 15 g 48%iger wäßriger Kalilauge versetzt und kurz umgerührt. Nach erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase 6 Stunden thermisch am Rückfluß behandelt und im Anschluß daran mit 12,7 g konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Nach einer Vakuumbehandlung zur Entfernung des Restwassers entsteht eine braune Flüssigkeit mit folgenden Kennwerten:

Dichte: = 1,106 g/cm³
(bei 25°C)
Viskosität: = 2 109 mPas
(bei 25°C)
Brechungsindex: 1,6252
(bei 25°C)
