



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 229 707 A1

4(51) C 08 G 65/26
C 08 G 18/06
C 07 D 251/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 270 505 7

(22) 08.12.84

(44) 13.11.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide – Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide 1, DD; Allunionsforschungsinstitut für synthetische Harze, 600020 Wladimir, ul. Frunse 77, SU

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem., DD; Romanowski, Helmut, Dr. rer. nat., DD; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem., DD; von Malotki, Peter, Dr. rer. nat., DD; Jesipow, Juri L., Dr. rer. nat., SU; Kolosow, Sergej A., Dipl.-Chem., SU; Kleinschmidt, Gabriele, DD

(54) Verfahren zur Herstellung und Umsetzung von Triazinprodukten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triazinprodukten aus Alkanolaminen und Formaldehyd und deren Umsetzung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren unter Vermeidung komplizierter Synthesewischschritte zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß durch Variation des Ansatzverhältnisses von Alkanolaminen und Formaldehyd und der gegenseitigen Zugabeart dieser Ausgangsstoffe Triazinprodukte hergestellt werden, die unter Berücksichtigung der Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung dieser Produkte und der optimal notwendigen Alkylenoxidgehaltmenge zu verschiedenen Endprodukten umgesetzt werden.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 229 707 A1

4(51) C 08 G 65/26
C 08 G 18/06
C 07 D 251/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 270 505 7

(22) 08.12.84

(44) 13.11.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide – Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide 1, DD; Allunionsforschungsinstitut für synthetische Harze, 600020 Wladimir, ul. Frunse 77, SU

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem., DD; Romanowski, Helmut, Dr. rer. nat., DD; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem., DD; von Malotki, Peter, Dr. rer. nat., DD; Jesipow, Juri L., Dr. rer. nat., SU; Kolosow, Sergej A., Dipl.-Chem., SU; Kleinschmidt, Gabriele, DD

(54) Verfahren zur Herstellung und Umsetzung von Triazinprodukten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triazinprodukten aus Alkanolaminen und Formaldehyd und deren Umsetzung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren unter Vermeidung komplizierter Synthesewischenschritte zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß durch Variation des Ansatzverhältnisses von Alkanolaminen und Formaldehyd und der gegenseitigen Zugabeart dieser Ausgangsstoffe Triazinprodukte hergestellt werden, die unter Berücksichtigung der Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung dieser Produkte und der optimal notwendigen Alkylenoxidgehaltmenge zu verschiedenen Endprodukten umgesetzt werden.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Zur PS Nr. 229.707

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges. z. Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung und Umsetzung von Triazinprodukten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triazinprodukten aus Alkanolaminen und Formaldehyd und deren Umsetzung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Triazine bzw. Triazinaddukte wie Triazinharnstoff oder bestimmter Tetrahydro-s-triaziniumsalze werden für verschiedene Anwendungsgebiete wie bestimmte Pharmaka, insektizid bzw. fungizid wirkende Substanzen oder auch Zusatzstoffe für Schmierfette hergestellt. Für die Synthese gibt es verschiedene Verfahrensvarianten und -möglichkeiten, so z. B. die Umsetzung von Säurechloriden wie Cyanuratsäurechlorid mit Dialkylaminoalkylamin. Diese Umsetzung stellt allerdings eine schwer beherrschbare Reaktion dar und ist nur für Spezialprodukte anwendbar.

Das große Einsatzgebiet der Triazine, insbesondere der Hexahydrotriazine, die direkt, als substituierte Produkte oder als Hexahydrotriazincarboxylate, verwendet werden, umfaßt den großen Bereich der Katalysatoren insbesondere zur Herstellung von PUR oder von PÄA.

Diese werden insbesondere für die katalytische Trimerisierung zur Herstellung von Isocyanuratmassen, Polyisocyanuratkunststoffen oder starren Polyurethan-Schaumstoffen mit Carbodiimid-Bindungen benötigt.

Die Herstellung solcher Triazine, die aufgrund mehrerer tertiärer Stickstoffatome katalytisch wirken, erfolgt vorzugsweise über spezielle Kondensationsreaktionen von Aldehyden mit Aminen. Diese Umsetzungen von Aminen mit Aldehyden zur Herstellung von Triazinen oder analogen Produkten ist seit langem aus der Literatur bekannt, wobei allerdings ganz bestimmte Amine, vorzugsweise primäre Amine mit insbesondere aromatischen Aldehyden in einem Molverhältnis von 1 : 1 umgesetzt werden. Dabei entstehen verschiedene Triazinprodukte wie Hexahydro-s-triazine unter Bildung bestimmter Zwischenstufen wie Oxime, Azomethine bzw. sogenannte Schiff'sche Basen.

Die Herstellungsverfahren im bekannten Stand der Technik umfassen dabei die Umsetzung bekannter Dialkylaminoalkylamine wie Dimethylaminopropylamin, Diethylaminopropylamin, Dipropylaminoethylamin und Formalin, wobei insbesondere wäßrige Formalinlösungen bei Temperaturen von 0 °C bis 20 °C umgesetzt werden. Die Triazine werden durch Aussalzen mit starken Basen und anschließender Destillation gewonnen.

Die Herstellung von Polyetheralkoholen auf Basis von Substanzen mit NH-, NH₂- bzw. OH-Gruppen durch Anlagerung von Alkylenoxiden ist bekannt. Im Stand der Technik sind hierzu eine ganze Reihe von Verbindungen als Startsubstanzen bekannt. Neben reinen multifunktionellen Alkoholen und Aminen werden auch kombinierte Substanzen mit OH- und NH-Gruppen, sogenannte Aminoalkohole, eingesetzt. Infolge der aufwendigen Herstellungs- und Trennverfahren werden allerdings nur relativ einfache Aminoalkohole eingesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung und Umsetzung von Triazinprodukten zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung und einfachen Umsetzung von Triazinprodukten unter Vermeidung komplizierter Syntheschritte zu ent-

wickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß durch kombinierte Variation des Ansatzverhältnisses von Alkanolaminen und Formaldehyd und der gegenseitigen Zugabeart dieser Ausgangsstoffe Triazinprodukte hergestellt werden, die unter Berücksichtigung der Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung dieser Produkte und der optimal notwendigen Alkylenoxidmenge zu verschiedenen Endprodukten umgesetzt werden. Als Monoalkanolamine werden insbesondere Monoethanolamin bzw. Monoisopropanolamin einzeln, als Gemisch untereinander oder in Form des bei der Herstellung der Monoalkanolamine anfallenden Gemisches mit einem Gehalt von $\geq 80\%$ Monoisopropanolamin bzw. Monoethanolamin vom Gesamtgemisch verwendet. Diese Monoalkanolamine werden mit Formaldehyd bei Temperaturen von 30°C bis 80°C zur Umsetzung gebracht. Die Triazinkennzahlen wie Hydroxylzahl, Viskosität und Funktionalität, bzw. die zu erreichende Triazinstruktur, der Molekülaufbau, der Kondensationsgrad bzw. die Kettenlänge können über das Ansatzverhältnis von Monoalkanolamin zu Formaldehyd und/oder über die gegenseitige Zugabeart dieser Ausgangsstoffe beeinflußt werden. Das Ansatzverhältnis kann in einem Bereich Monoalkanolamin zu Formaldehyd von 3 : 1 bis 1 : 3 variiert werden. Zur Funktionalitätserhöhung wird der Anteil an Monoalkanolamin über das stöchiometrische Verhältnis von 1 : 1 hinaus erhöht. Die Beeinflussung der Triazinkennzahlen über die gegenseitige Zugabeart wird derart durchgeführt, daß ein Ausgangsstoff vorgelegt wird und der andere Ausgangsstoff bei den Reaktionstemperaturen von 30°C bis 80°C kontinuierlich oder portionsweise eindosiert, beide miteinander verrührt und zur Umsetzung gebracht werden. Damit ist eine deutliche Modifizierung der Triazinzusammensetzung und Kennzahlen möglich. So entstehen bei Vorlage von Formaldehyd und Zutropfen von Alkanolaminen ringförmige Triazinverbindungen, bei Einsatz von Formaldehyd und Monoisopropanolamin insbesondere 1,3,5 Trihydroxypropylhexahydrotriazin. Bei Vorlage von Alkanolaminen und Zutropfen von Formaldehyd entstehen lineare bzw. verzweigte Triazinverbindungen, bei Einsatz von Monoisopropanolamin und Formaldehyd insbesondere

6(2-Hydroxypropyl)-4,6,8 -triazoundekan-2,10 diol. Der Kondensationsgrad bzw. die Kettenlänge und damit bestimmte Kennzahlen der jeweils entstehenden ringförmigen, linearen bzw. verzweigten Triazinverbindungen können über die Zugabeart und/oder die Stöchiometrie beeinflusst werden. Es ist möglich, die Variation von Ansatzverhältnis und Zugabeart einzeln und getrennt oder in Kombination miteinander durchzuführen.

Die sich an die Triazinherstellung anschließende Umsetzung mit Alkylenoxiden wird unter Kombination der für die Triazinherstellung gewählten Bedingungen mit der optimal notwendigen Alkylenoxidmenge durchgeführt. An Alkylenoxiden werden alle niederefunktionellen Alkylenoxide wie Ethylen- und/oder Propylenoxid eingesetzt und einzeln oder gemeinsam nacheinander bzw. als statistisches Gemisch mit den Triazinprodukten umgesetzt. Dabei werden die Triazinprodukte im Reaktionsgefäß vorgelegt, auf Temperaturen von 60 °C bis 100 °C erhitzt und nach möglicher Zugabe basischer Katalysatoren erfolgt die Dosierung des Alkylenoxids. Das Alkylenoxid kann kontinuierlich oder portionsweise eindosiert werden.

Als Katalysatoren werden Alkali- oder Erdalkalihydroxide, insbesondere KOH oder bestimmte Amine, vorzugsweise Triethylamin verwendet und entsprechend der eigenkatalytischen Wirksamkeit der Triazinprodukte in einer für eine mit hoher Raum-Zeitausbeute verlaufenden Alkylenoxid-Reaktion ausreichenden Katalysatormenge zugesetzt. Es können spezielle Triazinumsetzungsprodukte für verschiedene Anwendungsgebiete durch Anlagerung ganz gezielter Alkylenoxidmengen hergestellt werden. Dabei entstehen vor allem reine Polyurethan-, Trimerisierungs- bzw. Isocyanuratbildungskatalysatoren oder katalytisch wirkende Hartschaum- bzw. Vernetzungspolyole. Nach Abschluß der Alkylenoxid-Dosierung wird zur vollständigen Umsetzung eine Stabilisierungsphase bei Temperaturen von 60 °C bis 95 °C bis zu einem konstanten Reaktionsdruck durchgeführt. Anschließend werden die mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxiden katalysierten Umsetzungsprodukte mit üblichen anorganischen oder organischen Säuren zur Katalysatorentfernung neutralisiert, zur Entfernung des Wassers und anderer leichtflüchtiger Be-

standteile im Vakuum destilliert und die entstehenden Salze abfiltriert. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß aus ökonomisch günstig herstellbaren Monoalkanolaminen spezielle, hochwertige und leicht umsetzbare Triazinprodukte unter Vermeidung komplizierter Synthesezwischenschritte herstellbar sind. Über geringe und auch gut beherrschbare Variationen des Ansatzverhältnisses und der gegenseitigen Zugabeart ist eine deutliche Beeinflussung und direkte Einstellung solch bestimmender Kennzahlen wie Viskosität, des Molgewichtes und der Hydroxylzahl möglich, das Ansatzverhältnis beeinflußt vor allem die Molekülstruktur. Damit wird auch die nachfolgende Umsetzung mit Alkylenoxid direkt beherrschbar und es können bei Anwendung des Temperaturbereiches Umsetzungsprodukte ohne Strukturabbau hergestellt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, über die Variationen in den Stufen Triazinproduktherstellung und Triazinproduktalkoxylierung ganz verschiedene Umsetzungsprodukte herzustellen.

Die Erfindung soll nachstehend an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einen 4 l Glaskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer werden 1500 g Monoisopropanolamin eingefüllt und nach Spülen mit N_2 auf eine Temperatur von $50^\circ C$ erwärmt. Bei dieser Temperatur werden nacheinander 1630 g wäßrige Formalinlösung eingetropft. Nach Verrühren wird das überschüssige Wasser mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen von $70^\circ C$ bis $80^\circ C$ abgetrennt. 500 g des entstandenen ringförmigen Triazinkondensationsproduktes mit folgenden Kennzahlen :

$$OHZ = 710 \frac{mg \text{ KOH}}{g}$$

$$Viskosität = 1500 \text{ mPas}$$

werden mit 5 g wäßriger Kalilauge versetzt und in einem 1,5 l Autoklaven mit Rührer, Heizung und einer Dosiervorrichtung für Alkylenoxid gefüllt, mit N_2 gespült und auf eine Temperatur von $90^\circ C$ erwärmt. Bei dieser Temperatur werden kontinuierlich

480 ml Propylenoxid eindosiert und durch intensives Rühren mit der Startsubstanz vermischt. Nach der Reaktion einer anschließenden Nachreaktionsphase wird das entstandene Polyol üblicherweise durch Säurezusatz, Destillation und Filtration vom Katalysator befreit und hat folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 520 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$
pH-Wert	= 12,1
Viskosität _{25 °C}	= 120 mPas

Ausführungsbeispiel 2

In einen 4 l Glaskolben werden 793 g wäßrige Formaldehydlösung vorgelegt, mit N₂ gespült, auf eine Temperatur von 80 °C erwärmt. Es werden nacheinander 1180 g Monoisopropanolamin zuge tropft und intensiv verrührt. Gegen Ende der Umsetzung wird unter Vakuum und bei einer Temperatur von 80 °C überschüssiges Wasser abdestilliert. 500 g des entstandenen linear-verzweigten Triazinkondensationsproduktes mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 770 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$
pH-Wert	= 11,3
Viskosität _{25 °C}	= 2700 mPas

werden mit 6 g fester KOH vermischt, in eine 10 l Kreislauf- apparatur gefüllt, mit N₂ gespült und auf eine Temperatur von 100 °C erwärmt. Anschließend werden nacheinander 3000 ml Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht.

Nach einer kurzen Nachreaktionsphase und der üblichen Katalysa- torenerntfernung entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 430 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$
pH-Wert	= 10,0
Viskosität _{25 °C}	= 370 mPas

Ausführungsbeispiel 3

In einen 2 l Glaskolben werden 536 g Monoisopropanolamin vorge- legt, mit N₂ gespült und auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt.

Nacheinander werden 490 g wäßrige Formaldehydlösung zudosiert und durch intensives Verrühren mit dem Monoisopropanolamin zur Umsetzung gebracht. Während der letzten Umsetzungsphase wird Vakuum angelegt und vorhandenes Wasser abdestilliert. 300 g des entstandenen ringförmigen 1,3,5 Trihydroxypropylhexahydrotriazins mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 750 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$
pH-Wert	= 11,6
Viskosität _{25 °C}	= 8170 mPas

wird nach Vermischen mit 3 g fester KOH in einem 1 l - Autoklaven auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt. Danach werden kontinuierlich 350 ml Propylenoxid eindosiert und durch intensives Rühren und Vermischen zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktionsphase und der üblichen Polyetheralkohol-Reinigung entsteht ein Fertigpolyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	= 480 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}$
pH-Wert	= 10,8
Viskosität _{25 °C}	= 312 mPas

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung und Umsetzung von Triazinprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß durch kombinierte Variation des Ansatzverhältnisses von Alkanolaminen und Formaldehyd und der gegenseitigen Zugabeart dieser Ausgangsstoffe bei Temperaturen von 30 °C bis 80 °C Triazinprodukte hergestellt werden, die unter Berücksichtigung der Variationsmöglichkeiten bei der Herstellung dieser Produkte und der optimal notwendigen Alkylenoxidmenge bei Temperaturen von 60 °C bis 100 °C zu verschiedenen Endprodukten umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ansatzverhältnis von Alkanolaminen zu Formaldehyd im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3 variiert wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Vorlage von Formaldehyd und Zutropfen von Alkanolamin ringförmige Triazinverbindungen entstehen, deren Kondensationsgrad und weitere Eigenschaften über die Stöchiometrie beeinflußt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Vorlage von Alkanolaminen und Zutropfen von Formaldehyd lineare bzw. verzweigte Triazinverbindungen entstehen, deren Kondensationsgrad bzw. Kettenlänge und weitere Eigenschaften über die Stöchiometrie beeinflußt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkanolamine vorzugsweise Monoalkanolamine, insbesondere Monoethanolamin bzw. Monoisopropanolamin einzeln, als Gemisch untereinander oder in Form des bei der Herstellung der Monoalkanolamine anfallenden Gemisches mit einem Gehalt von $\geq$ 80 % Monoisopropanolamin bzw. Monoethanolamin vom Gesamtgemisch verwendet wird.