

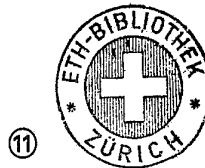


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 D 263/04
C 08 G // 18/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5



619 216

(21) Gesuchsnummer: 12422/75

(22) Anmeldungsdatum: 24.09.1975

(30) Priorität(en): 28.09.1974 DE 2446438

(24) Patent erteilt: 15.09.1980

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1980

(73) Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

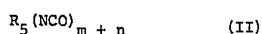
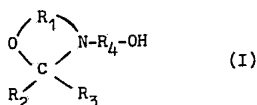
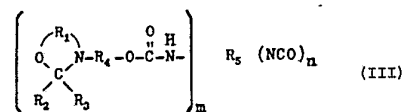
(72) Erfinder:
Dr. Manfred Hajek, Köln (DE)
Dr. Kuno Wagner, Leverkusen (DE)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von Urethanoxazolidinen.

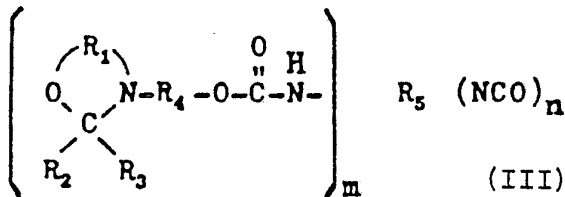
(57) Man setzt Oxazolidinderivate der Formel I mit einem Mono- oder Polyisocyanat der Formel II unter Erhalt von Verbindungen der Formel III um. Die Symbole haben die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung. Soll das Produkt freie Isocyanatgruppen aufweisen ($n \neq 0$), so werden die Mengenverhältnisse der Komponenten entsprechend gewählt.

Die Verbindungen III sind Reaktionspartner für das Isocyanat-Polyadditionsverfahren, die erst in Gegenwart von Feuchtigkeit (hydrolysierte Spaltung des Vierringes) wirksam werden. Ist $n \neq 0$, so ergibt die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ohne weiteres hochmolekulare Polyaddukte.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



in welcher bedeuten:

m eine ganze Zahl von 1 bis 6,

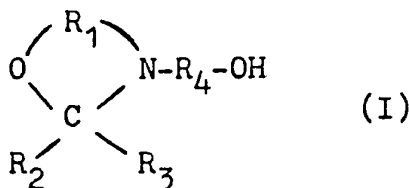
n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,

R₁ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

R₂ und R₃ gleiche oder verschiedene Reste, nämlich Wasserstoff, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 C-Atomen, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 7 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 10 C-Atomen bedeuten oder zusammen mit dem Ring-C-Atom, woran sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffring bilden,

R₄ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 C-Atomen und

R₅ einen organischen (n + m)-wertigen Rest, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Oxazolidinderivat der Formel



mit einem Isocyanat der Formel

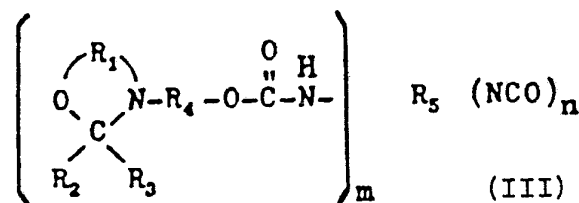


umsetzt und dabei die Ausgangsstoffe in Mengen entsprechend einem Molverhältnis OH:NCO von 4:1 bis 1:20 umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen der Formel III, worin m für 1 oder 2 und n für Null, 1 oder 2 steht, wobei die Summe (m + n) = 2 oder 3 ist, R₁ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 oder 3 C-Atomen steht, R₂ und R₃ gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, R₄ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 oder 3 C-Atomen steht und R₅ für einen zwei- oder dreiwertigen organischen Rest steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man N-Hydroxyalkyl-oxazolidine der Formel I mit organischen Di- oder Triisocyanaten der Formel II in einem OH/NCO-Verhältnis von 1:1 bis 1:6 zur Reaktion bringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Verbindungen der Formel



2

in welcher bedeuten:

m eine ganze Zahl von 1 bis 6,

n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,

R₁ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

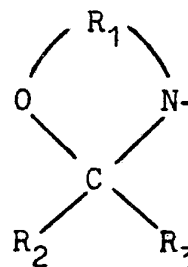
R₂ und R₃ gleiche oder verschiedene Reste, nämlich Wasserstoff, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 C-Atomen, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 5 bis 7 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 10 C-Atomen bedeuten oder zusammen mit dem Ring-C-Atom, woran sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffring bilden,

R₄ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 C-Atomen und

R₅ einen organischen (n + m)-wertigen Rest.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist Gegenstand des unabhängigen Patentanspruches 1. Besondere Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

Verbindungen, welche die charakteristische Gruppierung



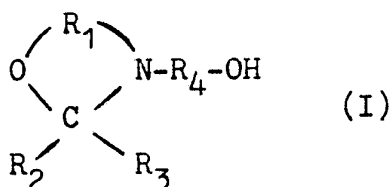
aufweisen und welche im folgenden der Einfachheit halber als «Oxazolidine» bezeichnet werden, weisen die interessante Eigenschaft auf, durch Einwirkung von Wasser (Feuchtigkeit) hydrolytisch in Hydroxyl- und sekundäre Aminogruppen, d. h. HO-R₁-NH- Gruppen aufweisende Derivate überführbar zu sein. Derartige Oxazolidine stellen daher potentielle Reaktionspartner für organische Polyisocyanate dar. Gemische derartiger Oxazolidine mit Polyisocyanaten sind daher durch Wasser härtbare Systeme. Gemäss der Lehre der DE-OS

2 018 233 bedient man sich dieses Prinzips unter Verwendung von bestimmten Polyester-oxazolidinen, deren Herstellung im übrigen Gegenstand der deutschen Offenlegungsschriften 1 952 091 und 1 952 092 ist. Die Polyester-oxazolidine der genannten Veröffentlichungen weisen jedoch sowohl bezüglich der Verfahren zu ihrer Herstellung, als auch bezüglich der Eigenschaften der aus ihnen nach dem genannten Prinzip hergestellten Kunststoffe Nachteile auf. Ihre Herstellung erfolgt durch eine selbst in Gegenwart von Katalysatoren langsam ablaufende Umesterungsreaktion, welche zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei unter 160° C liegenden Temperaturen durchgeführt werden muss. In den nach hydrolytischer Ringöffnung und der nachfolgenden Isocyanat-polyadditionsreaktion vorliegenden Endprodukten liegen die Estergruppen unverändert vor, so dass auch die ausgehärteten Endprodukte der DE-OS 2 018 233 den Hauptnachteil aller Estergruppen aufweisender Kunststoffe einer geringen Hydrolysebeständigkeit aufweisen.

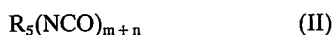
Diese Nachteile werden durch die vorliegende Erfindung überwunden. Die Herstellung der Produkte (III) erfolgt beim erfindungsgemässen Verfahren in glatter Reaktion durch eine einfache Isocyanat-Additions-Reaktion zwischen N-Hydroxyalkyl-oxazolidinen und organischen Polyisocyanaten. Die Tatsache, dass bei dieser ggf. in Gegenwart der üblichen Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditions-Reaktion durchgeführten Umsetzung keine Nebenprodukte entstehen, ist überraschend, da derartige Schwierigkeiten grundsätzlich zu erwarten gewesen wären, da Verbindungen, welche die Struktureinheit -O-CH₂-N< aufweisen, bekanntlich eine ausgeprägte Ten-

denz zeigen, mit Isocyanaten unter Einschiebe- und Spaltreaktionen zu reagieren (R. Oda und al., Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. 34, 224–34 [1956], C.A. 51, 6528 d).

Falls beim erfindungsgemässen Verfahren die bevorzugt einzusetzenden Estergruppen-freien Polyisocyanate verwendet werden, entstehen Estergruppen-freie Verbindungen, welche sich gegenüber den genannten Verbindungen, welche sich gegenüber den genannten Verbindungen des Standes der Technik durch eine wesentlich erhöhte Hydrolysestabilität, insbesondere im alkalischen Bereich, auszeichnen. Beim erfindungsgemässen Verfahren geht man von N-hydroxyaliphatischen 1,3-oxazolidinen der allgemeinen Formel



aus, die man mit Verbindungen der allgemeinen Formel

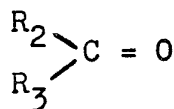


umsetzt.

In diesen Formeln haben m, n, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die bereits eingangs genannte Bedeutung. Vorzugsweise werden beim erfindungsgemässen Verfahren solche Oxazolidine der Formel (I) eingesetzt, in welchen R₁ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen steht, R₂ und R₃ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R₄ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen steht. Bei Verwendung dieser bevorzugten Oxazolidine entstehen selbstverständlich die entsprechenden Verbindungen III, d. h. Verbindungen der eingangs genannten Formel, in welchen R₁, R₂, R₃ und R₄ die letztgenannte bevorzugte Bedeutung haben.

Die beim erfindungsgemässen Verfahren einzusetzenden N-hydroxyaliphatischen Oxazolidine können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden, wobei ein Keton oder ein Aldehyd unter cyclisierender Dehydratisierung mit einem Bis-(hydroxyaliphatischen)-Amin kondensiert wird und das Reaktionswasser üblicherweise durch ein inertes Schleppmittel bzw. durch die im Überschuss eingesetzte Carbonylverbindung azeotrop entfernt wird.

Als Carbonylverbindungen



eignen sich insbesondere nachstehend aufgeführte Aldehyde und Ketone: Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, Tetrahydrobenzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Diäthylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Methyl-t-butylketon, Diisobutylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon. Bevorzugt einzusetzende Carbonylverbindungen sind entsprechend der vorstehenden Definition der bevorzugten Reste R₂ und R₃ Formaldehyd sowie die genannten aliphatischen Aldehyde bzw. Ketone.

Als bis-(hydroxyalkylaliphatische) Amine



eignen sich besonders bis-(2-hydroxyäthyl)-amin und bis-(2-hydroxypropyl)-amin. Im Prinzip ebenso geeignet sind jedoch

auch beispielsweise bis-(2-hydroxybutyl)-amin, bis-(2-hydroxyhexyl)-amin, bis-(3-hydroxyhexyl)-amin oder N-(2-Hydroxypropyl)-N-(6-hydroxyhexyl)-amin.

Bevorzugt beim erfindungsgemässen Verfahren einzusetzende Isocyanate (II) sind solche, in welchen die Summe m + n 2 oder 3 ergibt, d. h. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Di- oder Triisocyanate. Der Rest R₅ in obengenannter Formel (II) kann hierbei sowohl für einen Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen stehen, d. h. für einen Rest, wie er durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus einem einfachen Di- oder Triisocyanat erhalten wird, welches ausser den Isocyanatgruppen lediglich Kohlenwasserstoffreste aufweist, als auch einen Rest, wie er durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus einem modifizierten organischen Polyisocyanat erhalten wird. Derartige modifizierte Polyisocyanate, vorzugsweise Di- oder Triisocyanate, sind z. B. die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Isocyanurat-, Carbodiimid- oder Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate. Neben den eingangs erwähnten einfachen (Kohlenwasserstoff-) Polyisocyanaten werden beim erfindungsgemässen Verfahren ebenso bevorzugt Urethangruppen aufweisende Di- oder Triisocyanate eingesetzt, insbesondere solche, wie sie durch an sich bekannte Umsetzung von überschüssigen Mengen der genannten einfachen (Kohlenwasserstoff)-Diisocyanate mit den in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Di- oder Trihydroxypolyäthern des Molekulargewichtsbereichs 400–10 000, vorzugsweise 1000–6000 zugänglich sind (d. h. Isocyanat-Präpolymere).

Im Prinzip ist es selbstverständlich auch möglich, beim erfindungsgemässen Verfahren Monoisocyanate einzusetzen. Hierbei entstehen Verbindungen der eingangs erwähnten Formel, in welchen n für 0 und m für 1 steht.

Beispiele geeigneter bevorzugt einzusetzender Di- bzw. Triisocyanate sind: 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3, 5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (DAS 1 202 785), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1, 4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2, 4'- und/oder -4, 4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2, 4'- und/oder -4, 4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, p-Xylylendiisocyanat und Triphenylmethan-4, 4', 4'-triisocyanat. Ferner geeignet sind Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäss der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift

889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z. B. in der belgischen Patentschrift 723 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den britischen Patentschriften 956 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäss der deutschen Patentschrift 1 072 385.

Es können aber auch, wie bereits angedeutet, für das beanspruchte Verfahren Isocyanatpräpolymere auf $n + m$ Isocyanatgruppen eingesetzt werden, wie sie z. B. durch Umsetzung der vorgenannten Diisocyanate mit Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 400–10 000 haben, nach literaturbekannten Methoden gewonnen werden können. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen, vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 400–10 000, vorzugsweise 1000–6000, z. B. mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise aber zwei bis vier, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die bevorzugt in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z. B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäss in Frage. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind ebenfalls geeignet.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z. B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren

bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihre Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate, Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäss einsetzbar.

Für Spezialzwecke, bei denen der Alkylstabilität keine Bedeutung zukommt, können die Isocyanatpräpolymere auch auf Polyesterbasis aufgebaut sein.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z. B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1, 2, 6), Butantriol-(1, 2, 4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Vertreter dieser erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, «Polyurethanes, Chemistry and Technology», verfasst von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32–42 und Seiten 44–54 und Band II, 1964, Seiten 5–6 und 198–199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Viegweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den Seiten 45–71, beschrieben.

Die neuen Produkte III werden durch Addition der N-Hydroxyaliphatischen 1,3-Oxazolidine I an Isocyanate II erhalten, wobei das stöchiometrische Verhältnis der Ausgangskomponenten je nach Anwendung in weiten Grenzen variiert werden kann. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen den OH-Gruppen der Oxazolidinderivate und den NCO-Gruppen liegt bei den Ansätzen zwischen 4:1 bis 1:20. Im Bereich 4:1 bis 1:1 werden alle vorhandenen Isocyanatreste umgesetzt, und das eventuell in Überschuss vorhandene Oxazolidinalkanol kann entweder entfernt werden oder dient als reaktiver Verdünner. Bei Verhältnissen, die kleiner als 1 sind, wird nur ein Teil der vorhandenen NCO-Gruppen statistisch umgesetzt. Die bevorzugten stöchiometrischen Verhältnisse liegen zwischen 1:1 bis 1:6, insbesondere zwischen 1:1 und 1:3. Die

Zahlenwerte für m und n in der eingangs wiedergegebenen Formel für die erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen richten sich selbstverständlich nach dem gewählten OH/NCO-Äquivalentverhältnis, während die Summe $n + m$ der Funktionalität des eingesetzten Polyisocyanats entspricht. So entstehen z. B. bei Umsetzung von 1 Mol Monoisocyanat mit 1 Mol Hydroxyalkyloxazolidin Verbindungen mit $m = 1$ und $n = 0$; bei Umsetzung von 1 Mol Hydroxyalkyloxazolidin mit 1 Mol Triisocyanat entstehen Verbindungen mit $m = 1$ und $n = 2$; bei Umsetzung von 2 Mol Hydroxyalkyloxazolidin mit 1 Mol Diisocyanat entstehen entsprechend Verbindungen mit $m = 2$ und $n = 0$.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann man grundsätzlich die Isocyanatkomponente vorlegen und das Oxazolidinalkanol zudosieren. Eine Umkehrung der Reihenfolge ist aber bei einem OH/NCO-Verhältnis > 1 möglich. Bei Bedarf kann das Oxazolidinderivat und/oder das Isocyanat durch ein geeignetes inertes Lösungsmittel verdünnt werden, um z. B. die Viskosität anwendungstechnischen Forderungen anzupassen. Die Addition selbst erfolgt mit Vorteil bei Temperaturen zwischen 10 und 120°C, bevorzugt aber bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C.

Der Reaktionsverlauf wird in der Praxis beispielsweise durch Infrarotspektroskopie verfolgt. Eine Titration des NCO-Wertes, wie sie z. B. im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band II, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1953, auf Seite 557 beschrieben ist, wird durch den Oxazolidinring gestört.

Bevorzugt werden ferner Katalysatoren der an sich bekannten Art mitverwendet, wie z. B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthylmorpholin, N-Cocomorpholin, N, N, N', N'-Tetramethyl-äthylen-diamin oder 1,4-Diaza-bicyclo-(2, 2, 2)-octan.

Es können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinnsalze von Carbonsäuren, wie z. B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht.

Weitere Vertreter von bevorzugt zu verwenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 96–102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionspartner, eingesetzt.

Die angeführten Katalysatoren haben den Vorteil, dass sie die weitere Verwendung der so hergestellten Oxazolidinurethane beim Isocyanatpolyadditionsverfahren nicht stören und deshalb nicht entfernt oder zerstört werden müssen. Ganz im Gegenteil wirken die benutzten Katalysatoren auch bei den folgenden Reaktionen beschleunigend. Die erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen stellen wertvolle blockierte Reaktionspartner für das Isocyanatpolyadditionsverfahren dar, die erst in Gegenwart von Feuchtigkeit und nach hydrolytischer Spaltung des Rings wirksam werden. Die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen, welche noch freie Isocyanatgruppen aufweisen ($n = 1$ oder 2), reagieren unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit ohne Zugabe weiteren Isocyanats zu hochmolekularen Polyaddukten. Diese letztgenannten Verbindungen können jedoch auch mit weiteren Polyhydroxylverbindungen durch eine NCO/OH-Additionsreaktion in höherfunktionelle potentielle Reaktionspartner für Polyisocyanate überführt werden. So entsteht beispielsweise durch

Umsetzung von 3 Mol einer Verbindung III mit $m = 1$ und $n = 1$ mit einem Mol eines Triols ein Derivat, welches 3 Oxazolidinringe aufweist und welches nach hydrolytischer Spaltung der Oxazolidinringe ein im Sinne der Isocyanatpolyadditionsreaktion hexafunktioneller Reaktionspartner für Polyisocyanate darstellt.

Beispiel 1

N-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonylbenzylamin

Zu 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)äthanol lässt man unter kräftigem Rühren langsam 133 g (1 Mol) Benzylisocyanat zutropfen und hält die Temperatur durch Kühlung bei 20–25°C. Man erhält ein fast farbloses Produkt mit einer Viskosität von 460 cP (25°C). Das Produkt zeigt keine NCO-Bande im IR-Spektrum, dafür aber die zu erwartenden Urethanbanden (1700 cm^{-1} , 1540 cm^{-1})

Beispiel 2

N-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonylstearylamin

Zu 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol und 0,1 g Sn-(II)-octoat gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 295 g eines Gemisches von Hexadecyl- und Octadecylisocyanat (technisches Stearylisocyanat, 14,8% NCO). Nach beendeter Zugabe lässt man noch weitere 5 Stunden bei ca. 50° nachrühren. Das Produkt erstarrt nach einiger Zeit zu einer wachsartigen Masse, die zwischen 65 und 70°C klar schmilzt.

Beispiel 3

N,N'-bis-[(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)äthoxycarbonyl]-1,6-diaminohexan

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren setzt man 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol in Gegenwart von 0,1 g Sn-(II)-octoat mit 84 g (0,5 Mol) Hexamethylendiisocyanat bei 40°C um. Nach beendeter Zugabe des Isocyanats lässt man noch 8 Stunden weiterrühren. Nach 3 Tagen hat das Produkt eine Viskosität von ca. 15 000 cP (20°C) erreicht.

Beispiel 4

N,N'-bis-[(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl]-1,6-diaminhexan

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren setzt man 117 g (1 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthanol mit 84 g (0,5 Mol) Hexamethylendiisocyanat in 20 g Xylol um. Die Reaktion selbst wird durch Zugabe von 0,05 g Sn-(II)-octoat katalysiert und zunächst bei 30°, später 50° durchgeführt. Das ca. 90%ige Produkt ist bei Raumtemperatur fest, bei 50° aber eine giessbare Flüssigkeit.

Beispiel 5

N,N'-bis-[(2-Isopropyl-5-methyl-oxazolidin-3-yl)-propoxycarbonyl]-1,6-diaminohexan

Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren setzt man 187 g (1 Mol) 3-(2-Isopropyl-5-methyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-propanol-(2) in Gegenwart von 0,2 g Dibutyl-Sn(IV)-dilaurat mit 84 g (0,5 Mol) Hexamethylendiisocyanat bei 40–50° um und lässt 6 Stunden nachrühren.

Das Bisoxazolidin stellt ein farbloses, viskoses Produkt dar, das bei 50° eine Viskosität von 4420 cP hat.

Beispiel 6

N,N'-bis-[(2-Isopropyl-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl]-2,4-toluylendiamin

Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren setzt man 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol bei Temperaturen um 30° mit 87 g (0,5 Mol) Toluylendiisocyanat-(2,4). Die Reaktion ist schwach exotherm. Das Produkt

stellt eine gelbliche, hochviskose Flüssigkeit dar, die bei 60° giessbar ist.

Beispiel 7

N-[(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-

äthoxycarbonyl]-1-amino-6-isocyanato-hexan

Zu 672 g (4 Mol) Hexamethyldiisocyanat mit 0,02 g Sn-(II)-octoat versetzt, gibt man unter kräftigem Rühren langsam 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur wird der Ansatz zwei bis viermal durch einen Dünnschichtverdampfer bei 160–170° und 0,1 Torr geschickt. Man erhält N-[(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthoxycarbonyl]-1-amino-6-isocyanato-hexan als gelbes Produkt, das maximal 0,4% Hexamethyldiisocyanat enthält. (5500 cP, 25° C).

Beispiel 8

N,N'-bis-[(2-Isopropyl-5-methyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-isopropoxycarbonyl]-1-aminomethyl-5-amino-1, 3,3-trimethylcyclohexan

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gibt man zu 374 g (2 Mol) 3-(2-Isopropyl-5-methyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-propanol-(2) in Gegenwart von 0,5 g Sn-(II)-octoat langsam 222 g (1 Mol) 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-cyclohexan. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion erwärmt man noch weitere 20 Stunden auf 40–50° C. In der Endphase der Reaktion verdünnt man mit 31 g Xylol und erhält so eine 90%ige, farblose Lösung mit einer Viskosität von 5360 bei 50° C.

Beispiel 9

Man legt 222 g (1 Mol) 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1, 3,3-trimethyl-cyclohexan mit 0,1 g Sn-(II)-octoat vor und gibt unter Rühren langsam 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zu. Anschliessend rührt man noch 6 Stunden bei 40° nach. Man erhält so eine Mischung aus Oxazolidinurethan, Oxazolidinurethanisocyanat und Ausgangs-Diisocyanat. Das Reaktionsgemisch ist bei 40° giessbar.

Beispiel 10

Man verfährt wie unter 9 angegeben, benutzt aber als Reaktionskomponenten 168 g (1 Mol) Hexamethyldiisocyanat und 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol. Man erhält ein NCO-Gruppen und Oxazolidinringe enthaltendes Reaktionsgemisch mit einer Viskosität von 1000 cP (25° C).

Beispiel 11

Zu 255 g (1 Mol NCO) einer 75%igen Lösung in Äthylglykolacetat/Xylol (1:1), eines gemäss deutscher Patentschrift 1 101 394 durch Biuretisierung mit Wasser von Hexamethyldiisocyanat und anschliessender Entfernung von freiem nicht umgesetzten Hexamethyldiisocyanat hergestellten polyfunktionellen Biuretpolyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 16,5% lässt man unter Zusatz von 0,1 g Sn-(II)-octoat langsam 106 g (0,66 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zutropfen und rührt anschliessend 4 Stunden bei 35–40° nach. Nach einem Tag bei Raumtemperatur erhält man ein hochviskoses Reaktionsgemisch, das aber bei 50° giessbar ist.

Beispiel 12

Man verfährt wie unter 11 angegeben, nur reduziert man die Menge des 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol auf 53 g (0,33 Mol). Das Produkt hat nach 12 Stunden eine Viskosität von 1250 cP bei 25° C.

Beispiel 13

Man verfährt wie unter 11 angegeben, nur setzt man 159 g (1 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol ein. Das

Reaktionsprodukt ist bei Raumtemperatur fest, lässt sich aber bei ca. 70° giessen.

Beispiel 14

Zu 600 g (0,2 Mol) eines Isocyanatpräpolymeren eines NCO-Gehalts von 3,5 Gewichtsprozent, hergestellt durch Umsetzung von 2,4-Diisocyanatotoluol mit einem durch Propoxylierung eines äquimolaren Gemisches aus Trimethylolpropan und 1,2-Propandiol gewonnenen Polyäthers lässt man bei Raumtemperatur langsam 79 g (0,5 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zutropfen. Anschliessend erwärmt man 6 Stunden auf 50°. Das NCO-freie Endprodukt hat eine Viskosität von ca. 3600 cP (25° C).

Beispiel 15

Man verfährt wie unter 14 angegeben, nur setzt man als Oxazolidinkomponente 58 g (0,5 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthanol ein. Nach beendeter Zugabe verdünnt man mit 140 g Toluol und lässt noch 10 Stunden nachrühren. Man erhält eine fast farblose Lösung mit einer Viskosität von 17 800 cP (25° C).

Beispiel 16

1500 g (0,5 Mol) des Isocyanatpräpolymeren des Beispiels 14 verdünnt man mit 72 g Xylol und lässt bei Raumtemperatur 26,5 g (0,16 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zutropfen. Die ca. 90%ige Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats hat bei 25° C eine Viskosität von 3330 cP.

Beispiel 17

1500 g (0,5 Mol) des Isocyanatpräpolymeren aus Beispiel 14 verdünnt man mit 142 g Toluol und fügt bei Raumtemperatur langsam 39,5 g (0,25 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zu. Die ca. 80%ige Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats hat bei 25° eine Viskosität von 1230 cP.

Beispiel 18

Zu 570 g (= 0,5 Mol NCO) eines Isocyanatpräpolymeren, das man durch Umsetzung von 4 Gewichtsteilen eines linearen Polyäthers, welcher seinerseits durch Propoxylierung von Propylenglykol erhalten wurde und die OH-Zahl 56 aufweist, und 1 Gewichtsteil 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1, 3,3-trimethyl-cyclohexan herstellt, gibt man bei 20° langsam 80 g (0,5 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol zu und verdünnt nach 2 Stunden mit 70 g Toluol. Die ca. 90%ige Lösung hat bei 25° C eine Viskosität von 690 cP.

Beispiel 19

570 g (= 0,5 Mol NCO) des im Beispiel 18 eingesetzten Präpolymeren versetzt man mit 0,2 g Sn-(II)-octoat und gibt bei Raumtemperatur langsam 58,5 g (0,5 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthanol zu. Nach 2 Stunden verdünnt man mit 157 g Toluol auf 80%. Die Viskosität der Lösung bei 25° beträgt 2200 cP.

Beispiel 20

570 g (= 0,5 Mol NCO) des im Beispiel 18 eingesetzten Präpolymeren versetzt man langsam mit 19,3 g (0,16 Mol) 2-(1,3-Oxazolidin-3-yl)-äthanol und lässt 3 Stunden nachrühren. Anschliessend verdünnt man mit 63 g Toluol. Die Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats hat bei 25° eine Viskosität von 4420 cP.

Beispiel 21

Zu 400 g eines Dihydroxypolyesters, hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure mit überschüssigen Mengen an Äthylenglykol, welche ein mittleres Molekulargewicht von 2000 aufweist, gibt man bei 60° C 70 g Toluol und 2,4-diisocyanat. Nach beendeter Umsetzung hat das so hergestellte Präpolymer einen NCO-Gehalt von 4,5%. Bei 60° C lässt man langsam eine Mischung von 32 g (0,2 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol und 85 g Xylol zutropfen. Das

hochmolekulare Oxazolidinisocyanat ist bei Raumtemperatur fest, wird aber bei ca. 80° C giessbar.

Beispiel 22

200 g des im Beispiel 21 benutzten linearen Hydroxylpolyesters versetzt man mit 0,1 g Sn-(II)-octoat und gibt bei 60–70° langsam 33,4 g (0,15 Mol) 1-Isocyanatmethyl-5-isocyanato-1, 3,3-trimethyl-cyclohexan zu. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur lässt man bei 90–100° eine Lösung von 8 g (0,05 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol in 60 g Xylol zutropfen.

Die 90%ige Lösung des hochmolekularen Oxazolidinisocyanats wird bei Raumtemperatur fest, wird aber bei rund 70° giessbar.

Verwendungsangaben

A. Zu 148 g (1 Mol Hydroxylgruppen) eines verzweigten Polyäthers, welcher durch Propoxylierung von Trimethylolpropan erhalten wurde und einen Hydroxylgehalt von 12 Gewichtsprozent aufweist, lässt man unter Zusatz von 0,1 g Sn-(II)-octoat bei Raumtemperatur langsam 32,7 g (0,1 Mol) des im Beispiel 7 hergestellten Oxazolidinisocyanats zutropfen.

Nach 2 Tagen hat die so hergestellte Oxazolidinpolyhydroxylverbindung eine Viskosität von 2000 cP (25° C).

B. Man verfährt wie im Beispiel A angegeben, nur erhöht man die Menge des Oxazolidinisocyanats auf 163 g (0,5 Mol). Nach 2 Tagen hat die so hergestellte polyfunktionelle Oxazolidinhydroxylverbindung eine Viskosität von 27 500 cP (25° C).

C. 163 g (0,5 Mol Hydroxylgruppen) einer 65%igen Lösung in Äthylenglykolacetat/Xylol (1 : 1) eines verzweigten Polyesters eines Gehalts an Hydroxylgruppen von 8 Gewichtsprozent, welcher durch Veresterung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 2 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1 Mol Maleinsäureanhydrid mit 3,45 Mol Trimethylolpropan erhalten wurde, versetzt man mit 0,05 g Sn-(II)-octoat und lässt langsam 82 g (0,25 Mol) des im Beispiel 7 hergestellten Oxazolidinisocyanats, in 44 g Äthylenglykolacetat/Xylol 1 : 1 gelöst, zutropfen.

Man erhält eine zähe, 65%ige Lösung einer Hydroxylgruppen und Oxazolidinringe enthaltenden Polyesters. (Viskosität bei 50° : 8700 cP).

D. Man verfährt wie im Beispiel C beschrieben, nur setzt man 163 g (0,5 Mol) des im Beispiel 7 hergestellten Oxazolidinisocyanats ein, gelöst in 600 g Äthylenglykolacetat/Xylol (1 : 1). Nach 2 Tagen hat die 30%ige Lösung des Polyoxazolidinurethans eine Viskosität von 100 cP (25° C).

E. Zu 200 g des Polyesters des Beispiels 21 gibt man bei 60–70° 0,1 g Sn-(II)-octoat zu und lässt bei dieser Temperatur langsam 33,3 g (0,15 Mol) 1-Isocyanatmethyl-5-isocyanato-1, 3,3-trimethyl-cyclohexan zutropfen und rührt 4 Stunden bei dieser Temperatur weiter. Anschliessend gibt man 8 g (0,05 Mol) 2-(2-Isopropyl-1,3-oxazolidin-3-yl)-äthanol in 60 ml Xylol zu und lässt weitere 2 Stunden nachrühren.

Das so hergestellte Oxazolidinisocyanat härtet an der Luft selbst in 8 mm dicken Schichten bei Raumtemperatur zu einem Kunststoff aus (88° Shore A).