DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 219 029 A3

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 241 888 7 (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

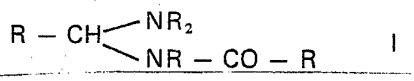
(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von organischen Isocyanaten zu isocyanuratgruppenhaltigen Verbindungen in Gegenwart einer Katalysatorkombination, bestehend aus basischen tertiären Aminen und Amid-Mannichbasen, insbesondere Mannichbasen aus Formaldehyd, Aminen und Amiden, Urethanen, Harnstoffen und N-Heterocyclen. Das vorgeschlagene Katalysatorsystem besitzt eine hohe Aktivität und ist geeignet zur Herstellung von lösungsmittelhaltigen Polyisocyanuratpolyisocyanaten und zur Einführung von Isocyanuratgruppen in beliebige Polyurethankunststoffe.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Polymerisation von organischen Isocyanaten zu isocyanuratgruppenhaltigen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatorsystemen, **gekennzeichnet dadurch,** daß man als Katalysatoren tertiäre Amine in Kombination mit Verbindungen verwendet, die eine Amid-Mannichbasen-struktur I enthalten.



2. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß als tertiäre Amine basische aliphatisch oder cycloaliphatisch substituierte Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N-Methylpiperidin, Dimethylcyclohexylamin, Diazabicyclooctan, N,N'-Tetramethyl-hexandiamin, Trimethyl-2-silamorpholin und andere verwendet werden.
3. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Mannichbasen Reaktionsprodukte aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal oder Benzaldehyd, Aminen sowie Amiden, Urethanen, Harnstoffen oder N-Heterocyclen sind.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß die vorgeschlagenen Katalysatorkombinationen zur Herstellung von Isocyanuratpolyisocyanaten durch partielle Polymerisation von Isocyanaten verwendet werden.

Verfahren zur Polymerisation von organischen Isocyanaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Isocyanaten in Gegenwart von Katalysatoren zu Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten. Derartige Polyisocyanate finden vielseitige Verwendung bei der Herstellung von Polyurethanlacken und -klebstoffen sowie als Aufbaukomponente beliebiger Polyurethankunststoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

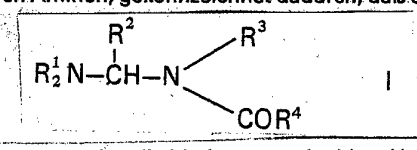
Es ist bekannt, daß Isocyanate mit Hilfe von Katalysatoren in Isocyanurate überführt werden können. In der vorliegenden Literatur werden zahlreiche Katalysatoren für diese Reaktion beschrieben. Als Beispiele seien genannt: starke Basen, wie quarternäre Ammoniumhydroxide, Alkalimetallsalze von Alkoholen, Phenolen, Amiden, Imiden; weitere Metallsalze von Carbonsäuren und Kohlensäurederivaten, metallorganische Salze, Phosphine, Mannichbasen von Phenolen, substituierte Hexahydrotriazine und andere.
Eine große Anzahl von Katalysatorsystemen ist auf der Grundlage von tertiären Aminen und geeigneten Cokatalysatoren aufgebaut worden, beispielsweise tert. Amine in Kombination mit Epoxiden, Ethyleniminen, cycl. Lactonen und Carbonaten, Hexahydrotriazinen, Diketonen, Oximen, Alkoholen, Aldehyden, Phenolen, Urethanen und Allophanaten.
Es ist ebenfalls möglich, Cyclisierungs- und Polymerisationsreaktionen von Isocyanaten durch saure Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisen-III-chlorid, Bortrifluorid und andere zu bewirken.
Besonders Interesse für die partielle Polymerisation von Diisocyanaten zu Isocyanuratpolyisocyanaten sowie zur Verwendung als Katalysator für die Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen beanspruchen Katalysatorsysteme aus den leicht zugänglichen tertiären Aminen und geeigneten Cokatalysatoren. Obwohl eine große Anzahl von Cokatalysatoren zur Verfügung steht, ist deren Wirksamkeit recht unterschiedlich und entspricht oft nicht den gewünschten Forderungen. Für viele Systeme, z.B. dem System Epoxid/tert. Amin, ist die Wirkungsweise durch eine lange Induktionsperiode mit anschließender stürmischer Reaktion gekennzeichnet. Systeme aus tert. Aminen und Alkoholen gemäß der DE-PS 1013869 erfordern hohe Katalysatorkonzentrationen und relativ hohe Temperaturen, bei denen die Kontrolle des Reaktionsablaufes erschwert wird und Nebenreaktionen möglich sind.
In der US-PS 3179626 werden katalytische Systeme aus Aldehyden und tert. Aminen beschrieben. Dabei ergab allerdings nur die Verwendung von Diazabicyclooctan (DABCO) eine ausreichende Aktivierung der Aldehydkomponente. Andere tert. Amine ergaben mit den beschriebenen C_1–C_{10}-Aldehyden eine nur geringe Wirksamkeit.
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Nachteile zu beheben und neue katalytische Systeme zu entwickeln.
So stellen die sich von Aldehyden ableitenden Hexahydrotriazine und Phenolmannichbasen die zur Zeit wichtigsten technische Anwendung findenden nichtsalzartigen Katalysatoren der Isocyanuratbildung dar.
Mannichbasen von Amiden, Urethanen und Harnstoffen werden in den DE-OS 2223427, 2324112 oder 2358761 als Katalysatoren für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen empfohlen, wobei ihre Wirkung im Sinne von Insertionsreaktionen sowie durch Vernetzung von Urethangruppen durch Methylolierungsreaktionen erfolgt.
Über die Verwendung von Mannichbasen von Amiden, Urethanen und Harnstoffen als Katalysatoren oder Cokatalysatoren der Isocyanuratbildung ist bislang nichts bekannt geworden.

Ziel der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neuartige, leicht zugängliche reaktive Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Isocyanaten zu finden, die die Herstellung von Isocyanuratpolyisocyanaten unter milden Bedingungen ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

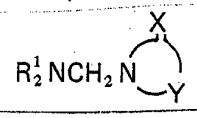
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Isocyanaten zu Isocyanuraten in Gegenwart von basischen tertiären Aminen, gekennzeichnet dadurch, daß als Cokatalysatoren Stoffe verwendet werden, die die Struktur I beinhalten.



Es handelt sich dabei um α-Aminoalkylderivate von Amiden, Urethanen, Harnstoffen oder bestimmten N-Heterocyclen. Die cokatalytische Wirkung dieser Stoffklasse ist völlig neuartig und war auf Grund des Standes der Technik nicht erwartet worden. Durch Auswahl geeigneter Kombinationen von tertiären Aminen und der erfindungsgemäßen α-Aminoalkylverbindungen (Mannichbasen) lassen sich katalytisch aktive Systeme unterschiedlichster Reaktivität formulieren.
In der allgemeinen Formel I stehen für die Reste R folgende Gruppen:

R^1 = Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl
R_2^1 = $(CH_2)_n$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2NR^1CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OSiR_2^1CH_2-$, $-CH_2CH_2NR^1SiR_2^1CH_2-$ n = 4–7
R^2 = H, Alkyl, Aryl
R^3 = H, R^1, Aryl
R^4 = H, R^1, Aryl, Heteroaryl, Alkylen, Cycloalkylen, Arylen, Alkenyl, R^1O, R_2^1N-, $-NR^3CH_2NR_2^1$, NR_1^2, $-NR^3CH_2R^4$ und ähnliche Gruppen.

Es ist auch möglich, daß sich das α-Aminoalkylderivat von einem Heterocyclen oder von cyclischen Carbon- und Kohlensäurederivaten ableitet, z. B. II



II

wobei X = O, S, NR^1 und Y beispielsweise $(-CH_2-)_n$ (n = 3–5), $-CH_2CH_2NR^3-$, $-CH_2CH_2O-$, $CXCH_2CXNR^3-$, $-CXCH_2NR^3-$, $-CH_2CH_2O-$, $-CH_2CH_2NR-$ sein können.
Gegebenenfalls können die genannten Gruppen noch Substituenten tragen. Besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen, in denen noch weitere katalytisch oder cokatalytisch aktive Gruppen vorhanden sind.
Beispiele für die allgemein aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen sind:
N-Dimethylaminomethyl-formamid,
N,N'-Bis-(Dimethylaminomethyl)-adipinsäure-bis-amid,
N,N'-Bis-(Dimethylaminomethyl)-harnstoff,
N-(Dimethylaminomethyl)-O-ethylcarbamat,
N-(Dimethylaminomethyl)-caprolactam.
Eine weitere Vielzahl von Verbindungen sowie die Möglichkeiten ihrer Synthese sind genannt in:
HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. 11/1
Hellmann/Opitz, α-Aminoalkylierung, Weinheim 1960
Tramontini, M., Synthesis 1973, 703.
Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme geeigneten Amine können alle tertiären Amine sein, insbesondere die stark basischen aliphatischen und cycloaliphatischen Amine. Besonders wichtig sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethyl-benzylamin, N-Methylpiperidin, N-Ethylmorpholin, Diazabicyclooctan, Tetramethylbutandiamin und andere.
Weiterhin eignen sich Silaamine mit N-CH_2-Si- -Struktur, z. B. Bis-diethylaminomethyl-dimethylsilan, Trimethyl-2-silamorpholin oder 1,3-diethylaminomethyl-Tetramethyl-diloxan.
Ebenfalls geeignet können cyclische oder nichtcyclische Amidine und Guanidine sein, z. B. 1,5-Diazabicycloundecen-(5), N-Phenyl-N',N',N",N"-tetramethylguanidin oder 1,2-Dimethylimidazol.
Die zusätzliche Mitverwendung von üblichen Cokatalysatoren ist möglich, jedoch nicht erforderlich.
Die zu polymerisierenden Isocyanate unterliegen keiner Beschränkung. Sowohl aliphatische, cycloaliphatische und insbesondere aromatische Di- und Monoisocyanate können mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren tri- und/oder polymerisiert werden. Als technisch interessante Isocyanate seien genannt: Phenylisocyanat, Toluylendiisocyanat und dessen NCO-gruppenhaltige Voraddukte, Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und andere. Gegebenenfalls sind auch Mischungen der obengenannten Isocyanate einsetzbar.
Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme werden in Konzentrationen von 0,01 bis 5% angewandt, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,05 bis 1,0%. Das Verhältnis Amin zu Mannichbase kann in gewissen Grenzen variiert werden, ohne das die katalytische Wirksamkeit verlorengeht.
Es ist günstig, mit einem Verhältnis zwischen 20:1 und 1:50 zu arbeiten. Die optimale Anwendungskonzentration richtet sich nach der Reaktivität des zu polymerisierenden Isocyanates, dessen Gehalt an sauren Verunreinigungen, der Reaktionstemperatur und kann mittels einfacher Handversuche ermittelt werden.
Die Reaktionstemperatur ist zwischen 0 bis 120°C relativ frei wählbar, vorzugsweise wird zwischen 20 und 80°C gearbeitet, wobei man die Reaktionswärme unter Umständen durch geeignete Kühlvorrichtungen abführen muß. Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen zwischen 0,01 und 20 h und werden entsprechend der Reaktivität des zu polymerisierenden Isocyanates und der gewünschten NCO-Zahl festgelegt. Der Reaktionsablauf kann beispielsweise durch Titration des NCO-Gehaltes, Bestimmung des Brechungsindex oder Verfolgung der Reaktionsexothermie kontrolliert werden.
Die Anwesenheit von Lösungsmitteln beim erfindungsgemäßen Verfahren ist möglich und unter Umständen vorteilhaft. Als Lösungsmittel lassen sich insbesondere solche verwenden, die mit Isocyanaten nicht reagieren, wie Chlorbenzol, Aceton, Methylethylketon, Butylacetat, Acetonitril und andere.
Bei der Herstellung von partiell zu polymerisierenden Diisocyanaten werden nach Erreichen des bevorzugten NCO-Gehaltes die enthaltenen Katalysatoren durch einen geeigneten Zusatz desaktiviert.
Hierzu verwendet man vorzugsweise Säuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Toluolsulfonsäure, Säurechloride, wie Benzoylchlorid, Toluolsulfochlorid oder Phosphortrichlorid, oder Alkylierungsmittel, wie Dimethylsulfat oder Methyltosylat, wobei etwa 1,2,5-äquivalente Desaktivierungsmittel pro Äquivalent Katalysator zum Einsatz kommen.
Nach Abbruch der Reaktion können die enthaltenen Lösungsmittel und/oder nicht umgesetztes Diisocyanat gegebenenfalls in Gegenwart von geeigneten Destillationshilfsmitteln durch Dünnschichtdestillation im Hochvakuum entfernt werden.
Geeignete Destillationshilfsmittel stellen beispielsweise dar: Fettalkohole, wie Stearylalkohol, ethoxyliertes Nonylphenol, Polyethylenadipat, Polypropylenglykol.
Die erhaltenen Isocyanuratpolyisocyanate sind nicht flüchtige feste Harze oder hochviskose Flüssigkeiten, die in inerten polaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Sie dienen der Herstellung von Ein- und Zweikomponentenpolyurethanlacken, Polyurethanklebstoffen, Beschichtungsmitteln und anderen Polyurethankunststoffen.
Die Umsetzungsprodukte von Isocyanuratpolyisocyanaten mit Phenolen, Lactamen oder Oximen sind als wertvolle Isocyanatabspalter verwendbar.

Isocyanuratpolyisocyanate, gelöst in überschüssigen Diisocyanaten, wie sie durch partielle Polymerisation in Abwesenheit von Lösungsmitteln zugänglich sind, können in dieser Form als modifizierte Isocyanatkomponente für die Herstellung von Schaumstoffen dienen.
Die Erfindung wird an den nachstehenden Ausführungsbeispielen erläutert:

Beispiel 1:

5 ml Phenylisocyanat (destilliert, Cl_{HY} = 63 ppm) werden in 50 ml absolutem Methylethylketon gelöst, auf 50 °C temperiert und mit 0,5 ml Triethylamin und 0,5 ml N-Dimethylaminomethyl-caprolactam 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-methylcarbamat, RT = 4,10) und Triphenylisocyanurat (RT = 5,22) untersucht (Tab. 1).

Tabelle 1

t/min	PhNCO/moll^{-1}	$(PhNCO)_3$/moll^{-1}
0	0,832	—
10	0,802	0,002
17	0,510	0,068
27	0,246	0,129
38	0,138	0,146
50	0,080	0,156

Beispiele 2 bis 5:

60 ml Toluylendiisocyanat (80/21) werden in 83 ml Butylacetat gelöst, auf 60 °C erwärmt und mit 0,5 ml Triethylamin und 0,2 bis 1,0 ml der angegebenen Cokatalysatoren versetzt. Man hält die Temperatur zwischen 60 bis 70 °C und beendet die Cyclotrimerisierung nach einiger Zeit mit 1,5 ml Benzoylchlorid. Die erhaltenen Polyisocanuratlösungen weisen die in Tabelle 2 angegebenen Daten auf.

Beispiele 6 bis 10:

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Katalysatorkombinationen aus tertiären Aminen und Aminomethylamiden für die Polymerisation von Isocyanaten werden 0,2 ml N-Dimethylaminomethyl-N-methylformamid mit jeweils 0,2 ml der angegebenen tertiären Amine und 10 ml 2,4/2,6-Toluylendiisocyanat (80/20) versetzt (magnetische Rührung). Die exotherme Reaktion wird durch Temperaturmessung verfolgt und die maximale Temperaturerhöhung bestimmt (T). Als Vergleichsbeispiel wird Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol (DMP 30) mitgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	tert. Amin	T/°C
6	N,N-Dimethylcyclohexylamin	80,5
7	Pentamethyl-diethylentriamin	98
8	Bis-dimethylaminoethylether	106
9	1,4-Diazabicyclooctan	109,5
10	ohne	4,5[1)]
Vergleich	DMP 30 (0,4 ml)	64

1) 0,4 ml N-Dimethylaminomethyl-N-methylformamid

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Katalysator	ml	T_{max}/°C	Reaktionszeit/min	NCOg/%	TDI/%	η (20 °C)/mPa · s
2	N-Dimethyl-[1)] aminomethyl-N-Methylformamid	1,0	69 (24 min)	50	8,7	2,2	—
3	N-Dimethylaminomethyl-ε-Caprolactam	0,5	66 (16 min)	150	13,6	—	75
4	N-Dimethylaminomethyl-1,0 urethan	1,0	71 (6 min)	60	15,2	—	65
5	N-Dimethylaminomethyloxazolidon-2	0,5	68 (12 min)	180	12,4	6,3	140

1) 1,0 Triethylamin, Lösung mit Butylacetat auf 40% Feststoff verdünnt.