



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 127/00
C 08 G 65/32
C 08 G 71/02
C 08 G 18/28



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

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

638 491

(21) Gesuchsnummer:	7333/77	(73) Inhaber:	Texaco Development Corporation, New York/NY (US)
(22) Anmeldungsdatum:	15.06.1977		
(30) Priorität(en):	28.06.1976 US 700640 22.11.1976 US 743879	(72) Erfinder:	Heinz Schulze, Austin/TX (US)
(24) Patent erteilt:	30.09.1983		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1983	(74) Vertreter:	Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich

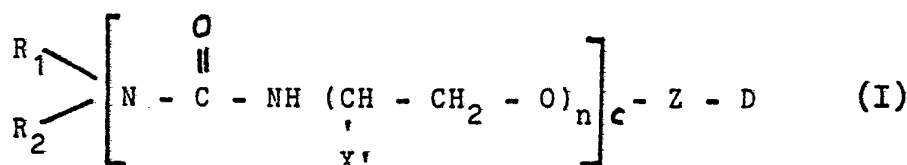
(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Polyäther-polyureiden.

(57) Neue Polyäther-polyureide mit ureidenständigem Polyoxyalkylen werden durch Umsetzung von eine endständige primäre Amino-Gruppe aufweisendem Polyoxyalkylen mit einer Ureid-Gruppen bildenden Verbindung bei Temperaturen im Bereich von 50 - 200°C in einem Molverhältnis von etwa 1 Mol Harnstoff für jede endständige primäre Amino-Gruppe hergestellt.

Die Verbindungen sind ausgezeichnete Additive für Epoxidharze.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Polyäther-polyureiden der allgemeinen Formel I



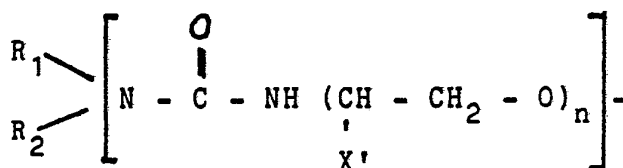
in der bedeuten:

R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkadienyl-, Alkatrienyl-Reste mit 1–20 C-Atomen; monocyclische oder polycyclische Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste; oder R_1 und R_2 bilden zu-

sammen mit dem N, an den sie gebunden sind, den Rest eines 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rings;

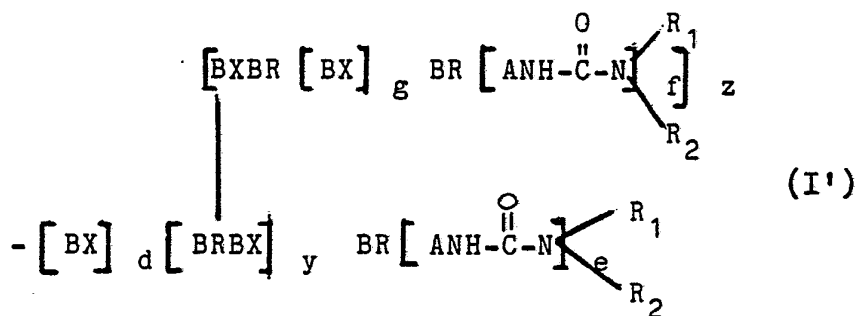
X' Wasserstoff, Methyl oder Äthyl;

Z einen Kohlenwasserstoffrest mit 2–5 C-Atomen, der 2, 3 oder 4 externe Ätherbrücken mit dem Rest



und dem Rest -D bildet, wenn D nicht Wasserstoff ist;
n eine Zahl von 1–20;

c eine Zahl von 1–4;
D Wasserstoff oder den Rest der allgemeinen Formel I'



in der bedeuten:

R_1 und R_2 wie oben angegeben;

A einen Polyoxialkylengruppenrest mit 1–17 Oxialkylengruppen;

B einen Polyoxialkylengruppenrest mit 1–17 Oxialkylengruppen;

R einen Kohlenwasserstoffrest mit 2–5 C-Atomen, der 2, 3 oder 4 Ätherbrücken mit A und B bildet;

X einen O=C-, S=C-Rest oder einen Rest eines difunktionellen Isocyanats mit 2 -NHC-Gruppen;

$\overset{O}{\parallel}$

d eine Zahl von 1–4;

e, f und g, die gleich oder verschieden sein können, eine Zahl von 1–3;

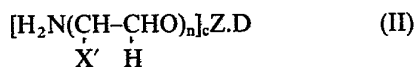
y eine Zahl von 0–5;

z eine Zahl von 0–2;

wobei, wenn D Wasserstoff bedeutet, c eine Zahl von 2–4 ist,

und wenn D I' bedeutet, c eine Zahl von 1–3 und die Summe von c und d eine Zahl von 2–4 ist, dadurch gekennzeichnet,

dass man ein Amin der allgemeinen Formel II

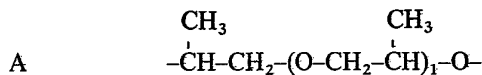


in der die einzelnen Symbole die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I haben, mit einer Ureidgruppen bildenden Verbindung bei 50–200 °C und unter einem Druck, der ausreicht, das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase zu halten, umgesetzt, wobei pro Mol Amin etwa 1 Mol der Ureidgruppen bildenden Verbindung eingesetzt wird.

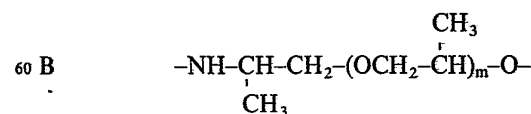
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ureidgruppen bildende Verbindung Harnstoff, ein Isocyanat der Formel M^+NCO^- , in der M^+ ein Alkali-metallion bedeutet, einen mono- oder disubstituierten Harnstoff oder ein monosubstituiertes Isocyanat einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Amin der Formel II eingesetzt wird, in der X' Methyl, n eine Zahl von 2–17, Z einen 1,2-Propylenrest und c 2 oder 3 bedeuten.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Amin der Formel II eingesetzt wird, bei dem in der allgemeinen Formel I' für D bedeuten:



1 = eine Zahl von 0–15, insbesondere 1–10;



m = eine Zahl von 0–15, insbesondere 1–10;

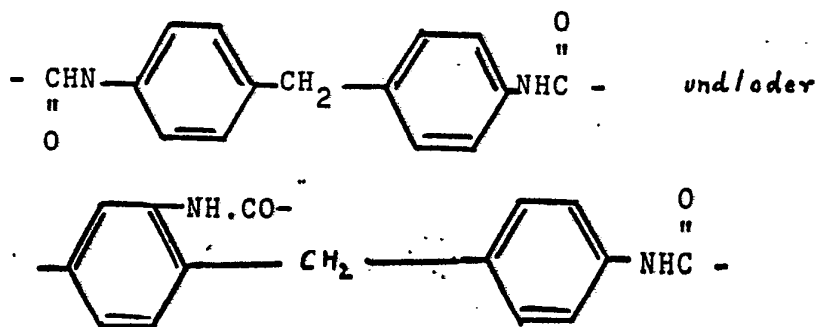
c und d, die gleich oder verschieden sein können, 1 oder 2, wobei die Summe 2 oder 3 ist;

e, f und g, die gleich oder verschieden sind, 1 oder 2;

z 0 oder 1;

y eine Zahl von 1–4 und X ein O=C-Rest.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Amin der Formel II eingesetzt wird, bei dem in der allgemeinen Formel I' für D, X



bedeutet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, in der X' Methyl, n eine Zahl von 2–17, Z einen 1,2-Propylenrest, c 2 oder 3 und R₁ und R₂ Alkylreste mit 1–4 C-Atomen oder Arylreste bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyoxialkylen-Diamin oder -Triamin eines Molekulargewichts von 400–2000 mit Aryl- oder Alkyl-Isocyanat umsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyoxialkylen-Diamin oder -Triamin eines Molekulargewichts von 400–2000 mit Harnstoff bei einer Temperatur von 130–140 °C umsetzt.

9. Polyäther-polyureide, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Polyäther-polyureiden der im Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formel (I), d. h. von neuen Verbindungen mit endständigen Ureidgruppen, genauer gesagt Verbindungen mit endständigen unsubstituierten oder substituierten Ureidgruppen, sowie nach dem Verfahren hergestellte Verbindungen.

Verbindungen mit endständigen Ureidgruppen sind bekannt und finden vielseitig Verwendung. Einer der bekanntesten Einsatzzwecke besteht darin, diese Verbindungen mit Aldehyden unter Bildung von Harnstoff-Harzen zu kondensieren.

Aliphatische oder aromatische Verbindungen mit einer einzigen endständigen Ureidgruppe sind nicht neu. In der

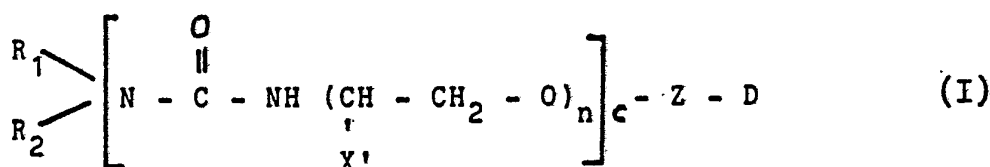
US-PS 2 145 242 ist offenbart, dass man aliphatische Verbindungen mit 2 endständigen Ureidgruppen durch Umsetzung eines aliphatischen Diamins, dessen beide endständigen Aminogruppen mindestens je 1 reaktives Wasserstoffatom aufweisen, mit Harnstoff erhalten kann.

Ferner sind aliphatische und aromatische Verbindungen mit einer oder mehreren Ureylengruppen bekannt. Verschiedene Harnstoff- und substituierte Harnstoff-Verbindungen sind in den US-PS beschrieben: 3 294 749, 2 713 569, 3 386 956, 3 386 955, 2 855 372 und 3 639 338.

Es ist auch gezeigt worden, dass Polyalkylenpolyamin-Gruppen aufweisende Verbindungen mit endständigen primären oder sekundären Aminogruppen Ureylengruppenhaltige Verbindungen bilden. So kann zum Beispiel Triäthylentetramin mit Harnstoff bei 120–160 °C zu Thermoplasten umgesetzt werden, die in Alkoholen, Ketonen und Estern löslich, aber in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind und nur begrenzte Löslichkeit in Wasser zeigen.

Ferner ist der Literatur zu entnehmen, dass aliphatische primäre Diamine, insbesondere solche, bei denen die Aminogruppen durch Alkylengruppen voneinander getrennt sind, nach Umsetzung mit Harnstoff kristalline monomere Verbindungen geben. Diese Verbindungen haben relativ hohe Schmelzpunkte, d. h. von etwa 180–190 °C, und sind selbst in siedendem Alkohol relativ unlöslich. Ferner ist der US-PS 2 145 242 zu entnehmen, dass Monoxygruppenhaltige Amine Harnstoffverbindungen ähnlicher Eigenschaften geben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen mit endständigen Ureidgruppen zu schaffen. Diese Verbindungen sollen auf dem Kunststoffsektor einsetzbar sein. Die Aufgabe wird gelöst durch neue Polyäther-polyureide der allgemeinen Formel I



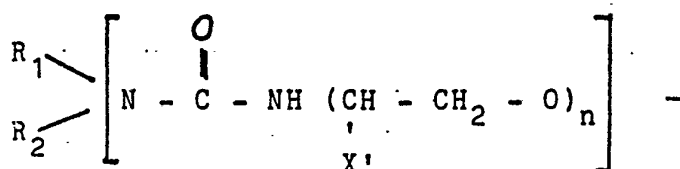
in der bedeuten:

R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl-, Alkadienyl-, Alkatrienyl-Reste mit 1–20 C-Atomen; monocyclische oder polycyclische Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste; oder R₁ und R₂ bilden zu-

sammen mit dem N, an den sie gebunden sind, den Rest eines 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rings;

X' Wasserstoff, Methyl oder Äthyl;

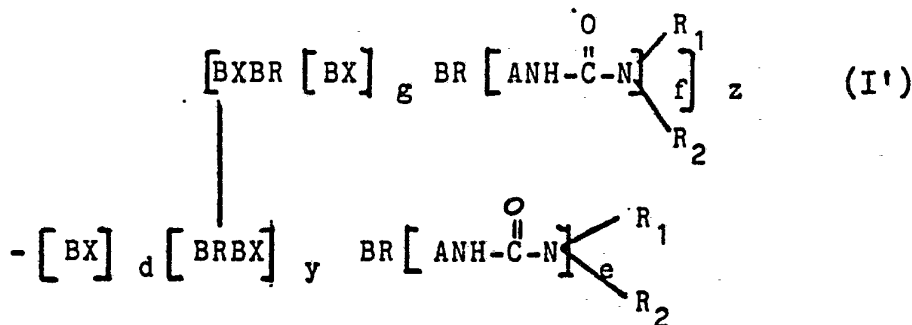
Z einen Kohlenwasserstoffrest mit 2–5 C-Atomen, der 2, 3 oder 4 externe Ätherbrücken mit dem Rest



oder dem Rest -D bildet, wenn D nicht Wasserstoff ist;
n eine Zahl von 1–20;

c eine Zahl von 1–4;

D Wasserstoff oder den Rest der allgemeinen Formel I'



in der bedeuten:

R₁ und R₂ wie oben angegeben;

A einen Polyoxialkylenrest mit 1–17 Oxialkylengruppen;

B einen Polyoxialkylenaminrest mit 1–17 Oxialkylengruppen;

R einen Kohlenwasserstoffrest mit 2–5 C-Atomen, der 2, 3 oder 4 Ätherbrücken mit A und B bildet;

X einen O=C-, S=C-Rest oder einen Rest eines difunktionellen Isocyanats mit 2 -NHC-Gruppen;

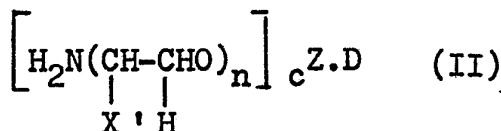
d eine Zahl von 1–4;

e, f und g, die gleich oder verschieden sein können, eine Zahl von 1–3;

y eine Zahl von 0–5;

z eine Zahl von 0–2;

wobei, wenn D Wasserstoff bedeutet, c eine Zahl von 2–4 ist, und wenn D I' bedeutet, c eine Zahl von 1–3 und die Summe von c und d eine Zahl von 2–4 ist, die dadurch hergestellt werden, dass man ein Amin der allgemeinen Formel II



in der die einzelnen Symbole die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel I haben, mit einer Ureidgruppen bildenden Verbindung bei 50–200 °C und unter einem Druck, der ausreicht, das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase zu halten, umsetzt, wobei pro Mol Amin etwa 1 Mol der Ureidgruppen bildenden Verbindung eingesetzt wird.

(Im nachstehenden haben die einzelnen Symbole die vorstehenden Bedeutungen, wenn nicht anders angegeben.)

Es ist gefunden worden, dass eine bestimmte Klasse von Polyäthern mit endständigen primären Aminogruppen Polyäther mit endständigen Ureidgruppen, die auch substituiert sein können, bilden. Diese Verbindungen haben sich als ausgezeichnete Additive für Epoxiharze erwiesen. Die neuen Verbindungen mit unsubstituierten endständigen Ureidgruppen bilden mit wässrigem Formaldehyd und mit Lösungsmitteln homogene Lösungen. Die Verbindungen, bei denen die Ureidgruppen mit höheren aliphatischen Resten substituiert sind, sind als Wachse und thermoplastische Materialien geeignet. Besonders überraschend war, dass nach der Erfindung hergestellte Verbindungen bei Phenolharzen das Schmelzen bei höheren Temperaturen vermindern.

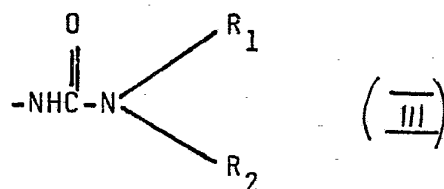
Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird Polyoxialkylenpolyamin zuerst mit einer Ureiden- oder Thioureiden-bildenden Verbindung zu einem Polyäther-Harnstoff- oder Thioharnstoff-Kondensationsprodukt, welches endständige primäre Aminogruppen aufweist, umgesetzt. Das Kondensat wird dann mit einer Ureid-Gruppen-

bildenden Verbindung in dem oben angegebenen Molverhältnis zur Reaktion gebracht, wobei Polyäther-Harnstoff bzw. -Thioharnstoff mit endständigen Ureidgruppen erhalten wird.

20 So wird nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Polyätherpolyureid durch Umsetzung eines Polyoxialkylen-Diamins oder -Triamins eines Molekulargewichts von 400–2000 mit Harnstoff bei einer Temperatur von 130–140 °C umgesetzt, bis die Ammoniak-Gas-Entwicklung aufhört. Das rohe Reaktionsprodukt wird dann bei 100–110 °C im Vakuum gestrippt und das Produkt isoliert.

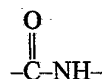
Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Polyäther mit endständigen monosubstituierten Ureidgruppen durch Umsetzung eines Polyoxialkylen-Diamins oder -Triamins eines Molekulargewichts von 400–2000 mit einem Aryl- oder Alkyl-Isocyanat bei 50–200 °C umgesetzt. Das rohe Reaktionsprodukt wird bei 100–110 °C im Vakuum gestrippt, um das Produkt zu isolieren.

35 Nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Polyäther mit endständigen Ureidgruppen (Polyureid Polyäther) enthalten ein oder mehrere Polyoxialkylenreste und zwei oder mehr Ureidreste, die an den Enden der Polyoxialkylenkette stehen. Die Ureide sind einwertige substituierte Ureidgruppen der allgemeinen Formel III:



Geeignete einwertige aliphatische Reste sind gesättigte und ungesättigte geradkettige und verzweigte Reste. Geeignete alicyclische Reste schliessen monozyklische und überbrückte alicyclische Reste ein.

Die Substituenten an den Ureidgruppen



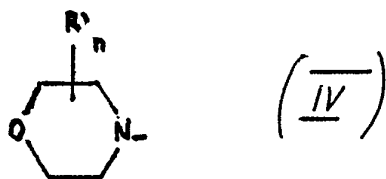
können ein oder zwei Kohlenwasserstoffreste sein, die an den Stickstoff über abgesättigte C-Atome gebunden sind. Sie schliessen solche Reste ein, bei denen die beiden an den N gebundenen C-Atome Teile des gleichen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrestes sind, welcher mit dem N zusammen einen zyklischen sekundären Aminorest bilden. Die Reste am N brauchen aber keine reinen Kohlenwasserstoffreste zu sein. Sie können substituierte Reste, wie die Oxa-, Thia- und Aza-Analogons der entsprechenden Kohlenwasserstoffreste sein, vorausgesetzt, die Reste am N haben den Charakter von aliphatischen oder zykoaliphatischen Gruppen.

Geeignete einwertige aromatische Reste sind mono- und polyzyklische Aromaten, einschliesslich die komplexen mono- und polyzyklischen Arene sowie die polyzyklischen aromatischen Verbindungen. Die am N stehenden aromatischen Reste brauchen keine reinen Kohlenwasserstoffreste zu sein, solange der Charakter eines mono- bzw. polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffrestes erhalten bleibt. Der aromatische Rest kann mit gesättigten und ungesättigten aliphatischen Gruppen substituiert sein, wie oben beschrieben, vorausgesetzt, dass der N, der mit solchen Gruppen substituiert ist, den Ureylen-Charakter beibehält.

Vorzugsweise sind R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder Alkyl-, Alkenyl-, Alkadienyl-, Alkatrienyl-Reste mit 1–20 C-Atomen; oder monozyklische oder polyzyklische Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylreste, wie Reste kondensierter aromatischer Ringsysteme mit 6–30 C-Atomen; oder R_1 und R_2 bilden zusammen mit dem N, an den sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen heterozyklischen Ring wie einen Morpholin-, C-(alkyl-subst.)-Morpholin-, Piperazin-, C-(alkyl-subst.)-Piperazin- oder Pyrrolidin-Ring.

Besonders bevorzugt ist, wenn R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, Wasserstoff oder ein verzweigter oder geradkettiger Alkylrest mit 1–10, insbesondere 1–4 C-Atomen ist, oder Aryl-, Alkaryl- oder Aralkyl-Reste mit 6–12 C-Atomen; oder verzweigte oder geradkettige Alkenyl- oder Alkadienyl-Reste mit 2–10, insbesondere 3–8 C-Atomen.

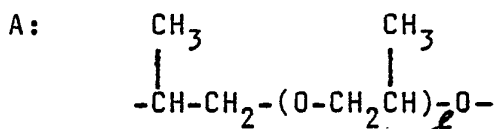
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden R_1 und R_2 mit dem N, an den sie gebunden sind, einen heterozyklischen Ring. Vorzugsweise sind solche Verbindungen Morpholine der allgemeinen Formel IV:



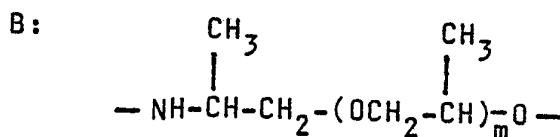
in der R' ein Alkylrest, z. B. Methyl oder Äthyl, bedeutet und n eine Zahl von 0–4. Die Verbindungen mit substituierten endständigen Ureidgruppen, die besonders bevorzugt sind, sind die der weiter oben gebrachten allgemeinen Formel I, in der D Wasserstoff ist. Die besonders bevorzugten Polyoxialkylpolyureide sind die Polyoxipropylendiureide der Formel I, in der bedeuten: X' Methyl, n eine Zahl von 2–17, Z ein 1,2-Propylenrest, c 2 oder 3 und R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, ein niedriger Alkyl- oder Phenyl-Rest; oder R_1 und R_2 bilden zusammen mit dem N einen Morpholinrest.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Polyureid-Verbindungen Ureylen- oder Thioureylen-Gruppen in der Polyätherkette. Gemäss dieser Ausführungsform ist ein Polyoxialkyl-Ureylen oder -Thioureylen mit endständigen primären Aminogruppen das oligomere Kondensationsprodukt eines Polyoxialkylpolyamins mit einer Harnstoff- oder Thioharnstoff bildenden Verbindung. Diese Verbindungen lassen sich durch die oben gebrachte allgemeine Formel I, in welcher D der Rest I' ist, wiedergeben.

In einer bevorzugten Gruppe dieser Verbindungen haben die einzelnen Symbole in der Formel I' folgende Bedeutung:



worin l eine Zahl von 0–15, vorzugsweise 1–10 ist.



worin bedeuten: m eine Zahl von 0–15, vorzugsweise 1–10; c sowie d 1 oder 2, wobei die Summe von c und d 2 oder 3 ist;

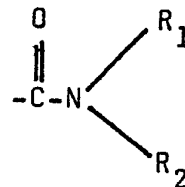
e, f sowie g 1 oder 2;

z 0 oder 1;

y eine Zahl von 1–4;

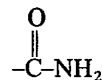
R_1 und R_2 unabhängig voneinander Alkyl oder Phenyl; oder sie bilden zusammen mit dem N einen Morpholinrest.

Um die Polyätherpolyureide mit endständigen Ureidgruppen zu erhalten, setzt man erfindungsgemäss Polyoxialkylpolyamine mit endständigen Aminogruppen mit Ureidgruppen bildenden Verbindungen um. Polyätherpolyureide mit unsubstituierten endständigen Ureidgruppen werden vorzugsweise durch Umsetzung mit Harnstoff, Polyätherpolyureide mit substituierten endständigen Ureidgruppen durch Umsetzung mit Verbindungen, die den Rest



liefern, erhalten. Wenn Harnstoff als Reaktant eingesetzt wird, läuft die Reaktion unter NH_3 -Entwicklung ab und die endständigen primären Aminogruppen des Polyoxialkylpolyamins werden direkt in Ureidgruppen übergeführt.

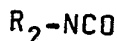
Obwohl Harnstoff bevorzugt wird, können auch andere unsubstituierte Ureidgruppen bildende Verbindungen eingesetzt werden. Da die Polyoxialkylpolyamine schon endständige Aminogruppen aufweisen, können Verbindungen eingesetzt werden, die den Rest



bilden. Beispiele für solche Verbindungen sind Isocyanate der allgemeinen Formel M^+NCO^- , worin M ein Alkalimetall, aus wirtschaftlichen Gründen vorzugsweise Natrium oder Kalium, bedeutet.

Die Funktionalität der Polyoxialkylpolyamine hängt von der Zahl der endständigen primären Aminogruppen ab. Jedes Mol Ureidgruppen bildender Verbindung reagiert mit einer endständigen primären Aminogruppe. Es ist ausserordentlich wichtig, dass bei der erfindungsgemässen Herstellung der neuen Verbindungen die Reaktanten in einem bestimmten Molverhältnis eingesetzt werden. Für jede Aminogruppe ist eine ein Mol Ureid bildende Verbindung erforderlich. Für die Umsetzung eines Diamins werden daher zwei Mol Ureidgruppen bildender Verbindung eingesetzt. Vorzugsweise wird die Umsetzung in Gegenwart eines geringen Überschusses an Ureidgruppen bildender Verbindung vorgenommen, um vollkommene Umsetzung der Aminogruppen sicherzustellen. Ein grosser Überschuss an Ureidgruppen bildender Verbindung kann in bestimmten Fällen zweckmässig sein, z. B. bei der Herstellung von Harnstoff-Aldehyd-Harzen.

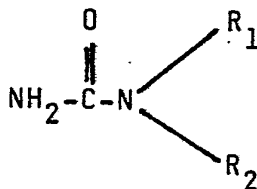
Wenn ein monosubstituiertes Produkt erwünscht wird, also eine Verbindung, in der R_1 Wasserstoff ist, wird der Polyäther mit endständigen Aminogruppen mit einem Isocyanat der Formel



umgesetzt, wobei R_2 die weiter oben bei Formel I gegebene Bedeutung hat.

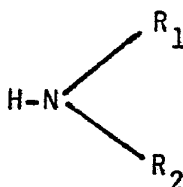
Die Reaktanten werden in dem richtigen Molverhältnis in einem Reaktionsgefäß geeigneter Grösse miteinander vermischt und das Gemisch erhitzt, bis die Reaktion stattfindet.

Wenn disubstituierte Produkte hergestellt werden sollen, können disubstituierte Harnstoffe der nachstehenden Formel



als Reaktant eingesetzt werden. Diese Ausführungsform hat jedoch den Nachteil, dass die Reaktionsprodukte die Neigung besitzen, sich umzulagern.

Nach einer anderen Ausführungsform zur Herstellung der neuen Verbindungen wird ein Polyoxialkyl-Polyisocyanat mit einem primären oder sekundären Amin der Formel



umgesetzt. Diese Umsetzung wird gewöhnlich bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur in flüssiger Phase vorgenommen.

Die vorstehend beschriebenen Reaktanten werden gut miteinander vermischt. Am besten gibt man sie in ein geeignetes Reaktionsgefäß, das mit einer Wärmeübertragungs- und einer Rührvorrichtung versehen ist. Die Reaktanten können miteinander oder getrennt voneinander in das Gefäß gegeben werden. Die Reaktion wird bei Temperaturen vorgenommen, die zur Bildung des gewünschten Produktes ausreichen.

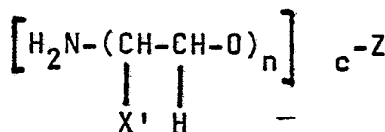
Das Polyoxialkylpolyisocyanat kann in bekannter Weise durch Phosgenierung hergestellt werden. Die Funktionalität des Polyoxialkylisocyanats hängt von der Zahl der endständigen Isocyanatgruppen ab.

Jedes Mol Amin reagiert mit einer Isocyanatgruppe des Polyoxialkylpolyisocyanats. Es ist wichtig, dass bei der erfindungsgemässen Herstellung der neuen Verbindungen ein bestimmtes Molverhältnis eingehalten wird. Etwa 1 Mol Amin (Ureid bildende Verbindung) pro Mol Isocyanat (Amin-Gruppe) des Polyoxialkylpolyisocyanats (Amin) ist erforderlich. So werden z. B. etwa 2 Mol Aminverbindung mit dem Diisocyanat umgesetzt. Vorzugsweise wird die Aminverbindung in geringem Überschuss eingesetzt, um sicherzustellen, dass alles Isocyanat verbraucht wird. Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 200 °C, vorzugsweise bei 50–150 °C unter einem Druck, der ausreicht, die Reaktionsmasse in flüssiger Phase zu halten, durchgeführt. Es kann Über- oder Unterdruck angewendet werden, im allgemeinen kann die Reaktion jedoch bei Normaldruck vorgenommen werden.

Nach einer anderen Methode kann ein sekundäres Amin zur Erzeugung des entsprechenden Carbonylchlorids phosgeniert werden. Das Carbonylchlorid wird dann mit dem Diamin zu Produkten mit endständigen disubstituierten Verbindungen, die als Additive bei dem erfindungsgemässen Herstellungsverfahren besonders geeignet sind, umgesetzt.

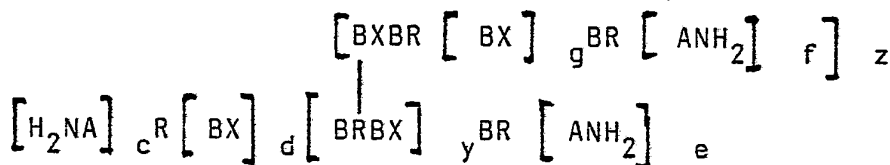
Weitere Herstellungsverfahren schliessen die Synthese der entsprechenden Alkylencarbamate unter Verwendung eines Alkylcarbamins, d. h. Phenylcarbamat ein, wie in «Methoden der organischen Chemie» Band VIII, Seite 161 beschrieben.

Die Polyoxialkylpolyamine, die zur Herstellung von Polyätherpolyureiden mit endständigen substituierten Ureidgruppen dienen, können durch die nachstehende allgemeine Formel wiedergegeben werden:

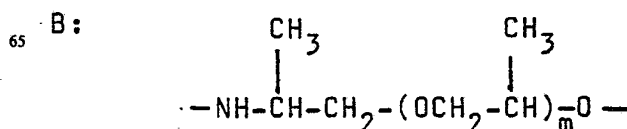
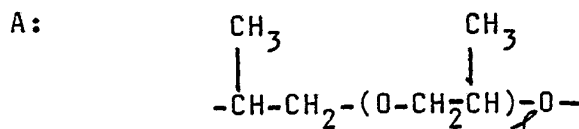


Am meisten bevorzugt sind Polyoxialkylpolyamine, in denen X' Methyl, n eine Zahl von 2–17, Z ein 1,2-Propylenrest und c 2 oder 3 bedeuten. Die Herstellung dieser Polyoxialkylpolyamine ist in den US-PS 3 236 895 und 3 654 370 beschrieben. Durch Phosgenieren dieser Verbindungen erhält man die entsprechenden Isocyanate.

Die Polyäther-Ureylene- oder Thioureylene-Vorstufen, die mit den Verbindungen, welche substituierte Ureido-Gruppen bilden, umgesetzt werden, sind solche Verbindungen, die unter die nachstehende allgemeine Formel fallen:



Besonders bevorzugte Vorstufen sind solche, die unter die vorstehend gebrachte allgemeine Formel fallen, in der bedeuten:



wobei l eine Zahl von 0–15, vorzugsweise 1–10 ist;

worin bedeuten:

- m 0–15, vorzugsweise 1–10;
- c und d 1 oder 2, wobei die Summe 2 oder 3 ist;
- e, f + g 1 oder 2;
- z 0 oder 1;
- y eine Zahl von 1–4 und
- X ein –C=O-Rest.

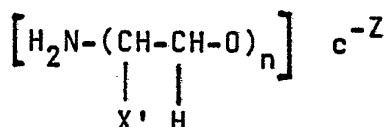
Diese Verbindungen können in bekannter Weise durch Phosgenieren eines Amins erhalten werden, das mit den vorstehend beschriebenen Ureyle- oder Thioureyle-Vorstufen umgesetzt worden ist.

Die Polyätherureyle-Verbindung mit endständigen primären Aminogruppen wird vorzugsweise durch Umsetzung von 2,0–1,2 Mol eines Polyoxialkylpolyamins, dessen Alkylrest 2–4 C-Atome aufweist, mit Harnstoff, einer Ureyle-Gruppen bildenden Verbindung oder einem organischen bifunktionellen Isocyanat hergestellt. Die Umsetzung mit Harnstoff erfolgt bei Temperaturen von 100–200 °C.

Polyäther-Thioureyle-Verbindungen mit endständigen primären Aminogruppen werden vorzugsweise durch Umsetzung eines Polyoxialkylpolyamins, dessen Alkylrest 2–4 C-Atome aufweist, mit Thioharnstoff, einer Thioureyle bildenden Verbindung oder Schwefelkohlenstoff hergestellt.

Die besonders bevorzugte Polyätherthioureyle-Verbindung wird durch Umsetzung von 5,0–1,2 Mol Polyoxipropylpolyamin eines Molekulargewichtes von 200–2000 mit einem Mol Schwefelkohlenstoff bei 10–150 °C erhalten. Da bei Zugabe von mehr als 0,5 Mol Schwefelkohlenstoff pro Mol Amin ein hochviskoses Reaktionsgemisch erhalten wird, ist es zweckmässig, in einem geeigneten Lösungsmittel zu arbeiten.

Eine bevorzugte Klasse von Polyoxialkylpolyaminen für die Herstellung der Polyäther-Verbindungen kann durch die nachstehende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



wobei die einzelnen Symbole die gleiche Bedeutung haben, wie in Formel I. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen X' Methyl, n eine Zahl von 1–10, Z 1,2-Propylen und c 2 ist.

Wenn Harnstoff als Reaktant eingesetzt wird, verläuft die Reaktion unter Ammoniak-Abspaltung. Da Harnstoff bifunktionell ist, kann jedes Molekül Harnstoff mit 2 endständigen Aminogruppen des Polyoxialkylpolyamins reagieren. Folglich ist es möglich, Polyureylene herzustellen, in denen sich die Polyätherureyle-Einheit im Molekül wiederholt.

Harnstoff wird zwar bevorzugt, doch können auch Harnstoff bildende Verbindungen als Lieferanten der Carbonylbrücke verwendet werden. Da der Polyoxialkylpolyamin-Reaktant schon endständige primäre Aminogruppen enthält, können auch Verbindungen wie Carbonyldiimidazol, Phosgen und Diphenylcarbonat als Lieferant für Carbonylreste zur Bildung von Ureylebrücken ohne Ammoniak-Bildung eingesetzt werden.

Eine weitere Klasse von Polyäther-Ureyle-Verbindungen, die geeignet ist, wird durch Umsetzung von Polyoxialkylpolyaminen mit einem bifunktionellen Isocyanat, z. B. einem phosgenierten Kondensationsprodukt von Anilin und Formaldehyd, hergestellt. Eine geeignete Verbindung ist 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder die Isomeren davon, wie 2,4-Diphenylmethandiisocyanat. Gemische der Isomeren können ebenfalls verwendet werden.

Wenn Thioharnstoff als Reaktant benutzt wird, verläuft die Reaktion auch unter Ammoniak-Abspaltung. Die Funktionalität des Polyoxialkylpolyamins hängt von der Zahl der endständigen primären Aminogruppen ab. Da Thioharnstoff wie Harnstoff bifunktionell ist, kann er mit 2 endständigen primären Aminogruppen des Polyoxialkylpolyamins reagieren. Folglich ist es möglich, Polythioureylene zu bilden, in denen sich der Thioureyle-Teil wiederholt.

Wenn Schwefelkohlenstoff als Reaktant bei der Herstellung der Thioharnstoff-Vorstufe verwendet wird, dann läuft die Reaktion in zwei Stufen ab. Der Schwefelkohlenstoff wird dem Reaktionsgemisch bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs, d. h. unter 40 °C, zugesetzt. Dann wird das Gemisch auf 50–150 °C erhitzt bis Schwefelwasserstoff frei wird. Ein Mol Schwefelkohlenstoff setzt sich mit zwei Molen Polyoxialkylendiamin unter Bildung des Polyätherthioureyle-Produktes um.

Obwohl Schwefelkohlenstoff der bevorzugte Reaktant ist, können auch andere Thioureyle bildende Verbindungen als Lieferant des Thiocarbonylrestes eingesetzt werden. Da der Polyoxialkylendiamin-Reaktant schon endständige primäre Aminogruppen enthält, können Verbindungen sowie ein Dithioisocyanat und Thiophosgen als Thiocarbonylrest-Lieferant eingesetzt werden, um die Thioureyle-Brücken zu erhalten.

Eine weitere Klasse von Polyäther enthaltenden Verbindungen im Rahmen der Erfindung sind gemischte Polyätherureyle-Verbindungen. In diesen Verbindungen sind Carbonyl- und Thiocarbonylreste über die Polyätherkette verteilt.

Die Erfindung wird nun an Beispielen noch weiter erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyäther-Bisureids nach der Erfindung. In ein geeignetes Reaktionsgefäß, das mit einer Rührvorrichtung versehen war, wurden 16,43 kg (40 Mol) eines Polyoxipropylpolyamins eines Molekulargewichtes von ca. 400, 4,83 meq (Miliäquivalent) primäres Amin/g (etwa 5,0 meq/Gesamtamin/g) und 7,15 kg (120 Mol) Harnstoff gegeben. Das resultierende Gemisch wurde unter ständigem Rühren mit Stickstoff durchgespült und auf 125 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde aufrechterhalten, bis die Ammoniak-Entwicklung nachliess (nach etwa 120 Minuten). Die Gefäßtemperatur wurde auf etwa 130 °C erhöht und nachdem die Ammoniak-Entwicklung wieder etwas nachgelassen hatte, wurde eine zweite Portion von 8,24 kg (20 Mol) des Polyoxipropylpolyamins langsam portionsweise innerhalb von 70 Minuten zugegeben, während die Temperatur zwischen 130 und 133 °C gehalten wurde. Die Temperatur wurde aufrechterhalten und das Gemisch etwa 3 ½ Stunden weiter gerührt, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hatte. Das rohe Reaktionsgemisch wurde dann bei 110 °C und 6,65 mbar gestrippt. Es wurde ein harzartiges Produkt erhalten, dessen Analyse ergab: 10,3% N, 0,02 meq Gesamtamin/g.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet und 1980 g (1 Mol) eines Polyoxipropylpolyamins eines Molekulargewichtes von etwa 2000 und 1,01 meq primäres Amin/g mit 180 g (3,0 Mol) Harnstoff unter Stickstoff und unter Rühren des Gemisches 2 Stunden bei 130–134 °C umgesetzt. Eine zweite Portion des Polyoxipropylpolyamins, bestehend aus 990 g (0,5 Mol) wurde über einen Zeitraum von 3 Stunden bei etwa 132 °C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 70 Minuten auf 134 °C gehalten, während das Gemisch kräftig gerührt wurde, um das Sublimat auf der Ober-

fläche des Reaktionsgefäßes kontinuierlich zu waschen. Das rohe Reaktionsprodukt wurde dann bei 130 °C und 1,86 mbar gestrippt. Es wurde ein viskoser Rückstand erhalten, dessen Analyse ergab:

2,54% N, 0,01 meq Gesamtamin/g.

Beispiel 3

Es wurde die gleiche Apparatur wie in Beispiel 1 benutzt und wie dort beschrieben gearbeitet. Es wurde ein Tris-Ureid hergestellt. Dazu wurden 2169 g (4,5 Mol) eines Triamins (Molekulargewicht 400, 6,23 meq primäres Amin/g) mit 810 g (13,5 Mol) Harnstoff bei einer Temperatur von 134 °C umgesetzt. Nach Beendigung der Ammoniak-Entwicklung wurde das rohe Reaktionsprodukt bei 140 °C und 1,33 mbar gestrippt. Es wurde ein harzartiges Produkt erhalten, dessen Analyse ergab:

13,57% N, 0,17 meq Gesamtamin/g.

Die folgenden drei Beispiele 4–6 zeigen die Herstellung des Polyäther-Ureylen-Vorläufers mit endständigen primären Aminogruppen.

Beispiel 4

In ein Reaktionsgefäß wurden 3,618 g (9,0 Mol) des in Beispiel 1 benutzten Polyoxipropylenpolyamins und 270 g (4,5 Mol) Harnstoff gegeben. Das Gemisch wurde allmählich auf 198 °C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis die Ammoniak-Entwicklung aufhörte. Das Reaktionsprodukt wurde dann bei 130 °C bei einem Druck von 1,33 mbar gestrippt. Das erhaltene Polyätherureylen mit endständigen primären Aminogruppen war eine viskose Flüssigkeit; es hatte ein Molekulargewicht von 650 (osmometrisch bestimmt) und die Analyse ergab:

6,6% N, 2,3 meq Gesamtamin/g, 2,20 meq Primär-amin/g.

Beispiel 5

Es wurde wie in Beispiel 4 gearbeitet und 3618 g (9,0 Mol) des in Beispiel 1 benutzten und beschriebenen Polyoxipropylenpolyamins mit 450 g (7,5 Mol) Harnstoff umgesetzt. Es wurde ein viskoses Polyätherureylen mit endständigen primären Aminogruppen erhalten; das Molekulargewicht war ca. 1.720 (osmometrisch bestimmt) und die Analyse ergab:

6,19% N, 0,91 meq Gesamtamin/g, 0,71 meq primäres Amin/g.

Beispiel 6

In einem Reaktionsgefäß wurden unter inerter Atmosphäre 402 g (1,0 Mol) des in Beispiel 1 näher beschriebenen Polyoxipropylenpolyamins unter lebhaftem Rühren auf 170 °C erhitzt. Dann wurde die Wärmequelle entfernt und 66 g (0,5 meq) eines Polyisocyanats, erhalten durch Phosgenierung eines Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukts (7,56 meq NCO/g) dem Amin während einer Zeit von 5 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 245–250 °C erhitzt und diese Temperatur weitere 15 Minuten aufrechterhalten. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt. Das Polyätherureylen, welches endständige primäre Aminogruppen aufwies, hatte ein Molekulargewicht von 560 (osmometrisch bestimmt) und die Analyse ergab:

7,35% N, 2,71 meq primäres Amin/g.

Die folgenden Beispiele 7 und 8 zeigen die Herstellung der Polyäther-Thioureylen-Vorstufe bzw. der Polyäther-Ureylen-Thioureylen-Vorstufe.

Beispiel 7

23 ml (0,38 Mol) Schwefelkohlenstoff wurden bei einer Temperatur von 10 °C in ein Reaktionsgefäß gegeben, in welchem sich 824 g (1,89 Mol) eines Polyoxialkylendiamins

eines Molekulargewichts von etwa 436 befanden. Der Schwefelkohlenstoff wurde unter der Oberfläche der Flüssigkeit in dem Reaktionsgefäß während einer Zeit von 70 Minuten zugefügt. Innerhalb der nächsten Stunde wurde der

Inhalt des Reaktionsgefäßes auf 25 °C erwärmt und das Gemisch dann 30 Minuten auf 100 °C erhitzt, bis die Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei 100 °C und einem Druck von 1,33 mbar gestrippt. Das erhaltene Polyätherthioureylen hatte ein Molekulargewicht von 522 und die Analyse ergab:

0,67% N, 3,38 meq primäres Amin/g.

Beispiel 8

Es wurde eine gemischte Polyäther-Ureylen-Thioureylen-Verbindung in drei Stufen hergestellt. Zuerst wurde ein Polyätherureylen mit endständigen primären Aminogruppen durch Umsetzung von 2916 (12,0 Mol, 8,23 meq primäres Amin/g) eines Polyoxipropylenpolyamins eines Molekulargewichts von 240 mit 360 g (6,0 Mol) Harnstoff bei 198 °C umgesetzt, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte.

In einer zweiten Stufe wurden 702 g (etwa 1,5 Mol) des Polyätherureylens der ersten Stufe auf etwa 20 °C gebracht und über eine Zeit von 65 Minuten 46 ml (0,75 Mol) Schwefelkohlenstoff zugefügt. Nach Beendigung der Schwefelkohlenstoffzugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 95 °C erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf eine Temperatur von etwa 100 °C gebracht und etwa 100 Minuten bei dieser Temperatur gehalten.

In der dritten Stufe wurde das in Stufe 2 erhaltene Reaktionsgemisch in einem Rotary-Verdampfer bei 0,93 mbar (Badtemperatur 100 °C) gestrippt und danach eine gemischte Polyäther-Ureylen-Thioureylen-Verbindung mit endständigen primären Aminogruppen erhalten. Diese Verbindung hatte ein Molekulargewicht von 930 und ihre Analyse ergab:

1,99 meq primäres Amin/g.

Verwendungsbeispiel A

In diesem Verwendungsbeispiel wurde ein gehärtetes Harnstoff-Formaldehyd-Harz aus dem Polyoxipropylen-Bisureid des Beispiels 1 hergestellt. In einem geeigneten Gefäß wurden 516 g des harzartigen Reaktionsproduktes aus Beispiel 1 auf 50–60 °C erhitzt. Dem erhitzten Harz wurden 266,4 g 37%iger wässriger Formaldehydlösung unter Rühren zugegeben. Es wurde eine klare farblose Lösung erhalten, deren Analyse ergab:

Brookfield-Viskosität 1400 cp bei 25 °C; pH 8,3;

1,04% freier Formaldehyd.

Das Produkt wurde 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert und erneut analysiert. Nach der Lagerung war die Viskosität nach Brookfield 2200 cp bei 25 °C; pH 7,6; freier Formaldehyd 0,63%.

Das Formaldehyd-Harnstoff-Addukt, das so hergestellt worden war, wurde dann mit Ammoniumchlorid gehärtet. Ein Gemisch von 97 g des Addukts und einem g Ammoniumchlorid, gelöst in 3,1 g Wasser, wurde in eine Standard-Aluminiumform gegossen. Die Form wurde dann bei 80–90 °C 1 Stunde gehärtet. Es wurde ein elastisches, dichtes Material erhalten, das nach langer Lagerung nur minimale Schrumpfung zeigte.

Beispiel 9

In diesem Beispiel wurde ein Polyäther mit 2 endständigen substituierten Ureidogruppen hergestellt.

In ein geeignetes Reaktionsgefäß, das mit einer Rührvorrichtung versehen war, wurden 891 g des in Beispiel 2 benutzten und näher beschriebenen Polyoxipropylenpolyamins gegeben. 109 g Phenylisocyanat wurden unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 45 Minuten dem gerührten Polyoxi-

propylendiamin bei einer Temperatur von etwa 55 °C zugeben: Die Temperatur wurde auf 60 °C erhöht und das Gemisch weitere 2 Stunden gerührt. Das Reaktionsprodukt, der Polyäther mit 2 N-Phenyl-substituierten endständigen Ureidogruppen wurde isoliert. Seine Analyse ergab:
2,2% N; 0,009 meq Gesamtamin/g.

Verwendungsbeispiele B–G

Zum Nachweis der Eignung der erfindungsgemäss hergestellten Polyätherureide wurden verschiedene Epoxiharz-Ansätze mit dem Diglycidyläther des 4,4'-Isopropyliden-bisphenols hergestellt. Sie wurden mit einem Polyoxipropylen-diamin-Härter eines Molekulargewichts von 230 und eines Äquivalentgewichts von 58, dem jeweils die in der nachstehenden Tabelle angegebene Menge des in Beispiel 9 erhaltenen Diureids zugefügt wurde, gehärtet. Ausserdem wurde, wie aus der Tabelle zu ersehen, ein handelsüblicher Beschleuniger benutzt. Um die Bildung von Hohlräumen und Gasen zu vermeiden, wurden jeweils 3 Tropfen flüssigen Silicons zugegeben. Nach dem Entgasen im Vakuum wurden die Ansätze unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen gehärtet.

Die resultierenden Harze wurden zum Kleben von Aluminium/Aluminium verwendet und die erhaltenen Produkte

nach ASTM-D-1002-64 auf Zug-Scher-Festigkeit geprüft. Die in den Verwendungsbeispielen C–G erhaltenen Werte sind mit dem des Verwendungsbeispiels B zu vergleichen.

Tabelle I

Zusammensetzung (Gewichtsteile)	Verwendungsbeispiele					
	B	C	D	E	F	G
Epoxid (Eq. 190)	100	100	100	100	100	100
Härter ²	30	30	30	30	30	30
Beschleuniger ³	10	10	10	10	10	10
Diureid ⁴	–0–	5	10	20	30	40
Zug-Scher-Festigkeit kg/cm ² ⁵	105	119	238	231	196	203

¹ Alle Substrate waren Aluminium-Platten (Legierung-Nr. 2024-T-3, Dicke 16 gage), entfettet, dann mit Chromsäure geätzt und danach verklebt.

² Polyoxipropylenpolyamin, MG ca. 240

³ Ein Piperazin-Alkanolamin-Gemisch (30:70)

⁴ Produkt des Beispiels 9

⁵ Nach Härtung 7 Tage bei Raumtemperatur