



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 241 890 1

(22) 23.07.82

(45) 20.02.85

(71) Technische Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

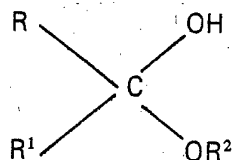
(72) Noack, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwetlick, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Polymerisation von 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 Halbacetalen, insbesondere Halbacetalen aus Formaldehyd und aliphatische, cycloaliphatischen und araliphatischen Alkoholen. Die vorgeschlagene Katalysatorkombination besitzt eine ungewöhnliche hohe Aktivität und ist geeignet zur Herstellung von lösungsmittelhaltigen Polyisocyanuratpolyisocyanaten und zur Einführung von Isocyanuratgruppen in beliebige Polyurethankunststoffe.

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 Halbacetalstruktur



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'-Tetramethylhexandiamin, Trimethyl-2-silamorpholin und andere verwendet werden.
3. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Halbacetale Reaktionsprodukte aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd oder Glyoxal und aliphatischen cycloaliphatischen, araliphatischen Alkoholen oder Polyhydroxylverbindungen sind.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß Halbacetale des Formaldehyds verwendet werden.
5. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die vorgeschlagenen Katalysatorkombinationen zur Herstellung von Isocyanuratpolyisocyanaten sowie zur Einführung von Isocyanuratgruppen in beliebige Polyurethankunststoffe verwendet werden.

Verfahren zur Polymerisation von 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; weiterhin 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, Ethylenimin, 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.

Besonderes 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. das 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 C₁-C₁₀-Aldehyden eine nur geringe Wirksamkeit.

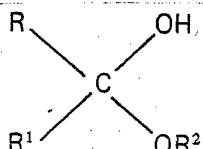
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Nachteile zu beheben und neue katalytische Systeme zu entwickeln. Sie stellen die sich von Aldehyden ableitenden Hexahydrotriazine und Phenol-Mannichbasen die zur Zeit wichtigsten technische Anwendung findenden nicht-salztartigen Katalysatoren der Isocyanuratbildung dar.

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 und als Katalysatoren für die Herstellung von Polyisocyanuratschaum gebraucht werden können.

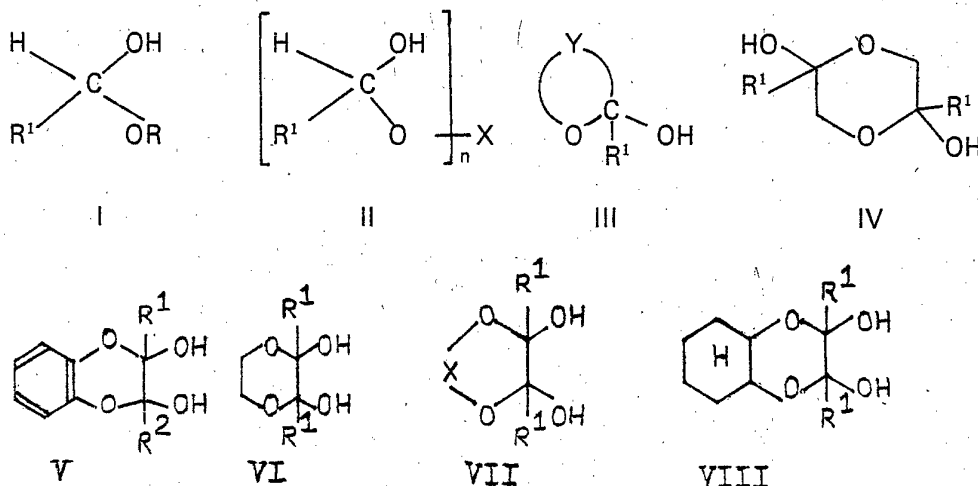
Darlegung des Wesens der Erfindung

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



Die außerordentliche Aktivierung der katalytischen Wirksamkeit von basischen tertiären Aminen durch die erfindungsgemäßen Halbacetale ist völlig überraschend und war auf Grund des Standes der Technik nicht erwartet worden. Die Aktivität der Katalysatorsysteme wird gegenüber vergleichbaren Systemen des Standes der Technik, z. B. der Kombination tert. Amin/Alkohol des DT-AS 1013869 oder der Kombination tert. Amin/Aldehyd der US-PS 3.179.626 so gesteigert, daß beliebige Diisocyanate unter milden Bedingungen bei wesentlich verringerten Katalysatoranteilen tri- und/oder polymerisiert werden können.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Halbacetale entsprechen bevorzugt den Konstitutionsformeln I-VII;



wobei für die angegebenen allgemeinen Reste folgende Gruppen anzusetzen sind:

R¹ = H, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

R² = Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl,

R³ = H, Hydroxy, Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, u. a.,

X = mehrwertige Reste einer Polyhydroxyilverbindung, z. B. -CH₂CH₂-,

n = 2-6

III steht für cyclische Halbacetale, in denen Y z. B. bedeutet: -(CH₂)₃-, -CH₂CH₂OCH₂-, -CH₂CH₂SCH₂-.

Gegebenenfalls können die genannten Gruppen noch indifferente Substituenten tragen.

Beispiele der genannten Verbindungen sind:

1-Methoxymethanol,

1-Butoxymethanol,

Oxy-bis(ethoxymethanol),

2-Hydroxytetrahydrofuran,

1,4/-Dioxan-(2,3)-diol.

Besonders bevorzugt sind Halbacetale des Formaldehyds, die aus den entsprechenden Hydroxyilverbindungen und Paraformaldehyd leicht zugänglich sind (siehe Houben-Weyl, Bd. 6/3, 7/1).

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, Dimethyl-cyclohexylamin, Dimethyl-benzylamin, N-Methylpiperidin, N-Ethylmorpholin, Diazabicyclooctan, Tetramethylbutandiamin und andere.

Weiterhin eignen sich Silaamine mit N-CH₂-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), Phenyltetramethylguanidin 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 sein genannt: Phenylisocyanat, Toluylendiisocyanat und dessen NCO-gruppenhaltige Voraddukte, Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, 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 Halbacetal kann in gewissen Grenzen variiert werden, ohne das die katalytische Wirksamkeit verloren geht. 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 20h 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, Methyläthylketon, 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 deaktiviert.

Hierzu verwendet man vorzugsweise Säuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Toluolsulfonsäure; Säurechloride, wie Benzoylchlorid, Toluolsulfochlorid oder Phosphortrichlorid oder Alkylierungsmittel, wie Dimethylsulfat oder Methyl-tosylat, 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, etoxyliertes Nonylphenol, Polyethylenadipat oder Polypropylenglykol.

Die erhaltenen Isocyanuratspolyisocyanate sind nichtflüchtige feste Harze oder hochviskose Flüssigkeiten, die in inerten polaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Sie dienen zur Herstellung von Ein- und Zweikomponenten-Polyurethanlacken, Polyurethanklebstoffen, Beschichtungsmitteln und anderen Polyurethankunststoffen. Ihre Umsetzungsprodukte mit Phenolen, Lactamen oder Oximen sind als Isocyanatabspalter verwendbar. Isocyanuratspolyisocyanate gelöst in überschüssigen Diisocyanaten, wie sie durch partielle Polymerisation in Abwesenheit von Lösungsmitteln zugänglich sind, besitzen Bedeutung bei der Herstellung von Polyisocyanuratschäumen.

Ein besonderes Anwendungsgebiet ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zur Herstellung von gegebenenfalls schwerentflammenden Polyisocyanuratschaumstoffen aus den handelsüblichen Polyisocyanaten und der bekannten Hilfsstoffe des Standes der Technik. Die zusätzliche Verwendung von anderen Katalysatoren, z. B. Metallverbindungen ist in vielen Fällen nützlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5 ml Phenylisocyanat werden in 10 ml Xylol gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,4 ml Triethylamin und 0,5 ml 1-Methoxymethanol versetzt. Unter Temperaturerhöhung auf 40°C beginnt alsbald die Abscheidung eines kristallinen Produktes. Es werden 4,8 g Triphenylisocyanurat erhalten und durch den Schmelzpunkt (282°C), das IR-Spektrum und mittels Hochdruckflüssigchromatographie identifiziert.

Beispiel 2

10 ml Phenylisocyanat, gelöst in 15 ml Ethylglykolacetat werden mit 1,0 ml des nachstehend beschriebenen Katalysatorsystems versetzt. Die Temperatur steigt rasch und erreicht nach 4 min den Maximalwert von 105°C. Nach 10 min erfolgt spontane Kristallisation. Nach 30 min wird mit 50 ml n-Hexan verdünnt, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und analog Beispiel 1 als analysenreines Triphenylisocyanurat identifiziert (Fp. 282°C, 9,6 g Ausbeute). Der eingesetzte Katalysator wurde wie folgt hergestellt: 1,0 g Diazabicyclooctan und 8,0 g Paraformaldehyd werden mit 10 ml Methanol kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, wobei vollständige Lösung eintritt.

Beispiel 3

3a) 10 ml Toluylendiisocyanat (80/20) werden mit 50 ml Ethylglykolacetat, das 0,050 g Diazabicyclooctan enthält und 1,0 ml 1-Methoxymethanol versetzt und sich selbst überlassen. Die Temperatur steigt rasch auf 52°C (10 min) und nach 12 min ist die Mischung geliert.

3b) Wird das 1-Methoxymethanol durch 1,0 ml Methanol (Vergleichsbeispiel nach D-AS 1 013 869), kommt es zwar durch die exotherme Abreaktion des Methanols zur leichten Temperaturerhöhung (38°C in 2 min), die Mischung verbleibt aber über 10 Tage flüssig.

3c) Ersetzt man das 1-Methoxymethanol durch 1,0 ml n-Butyraldehyd und verwendet die zehnfache Menge an Diazabicyclooctan (Vergleichsbeispiel nach US-PS 3 179 626), so verbleibt die erhaltene Mischung über 10 h flüssig und ist erst nach 24 h geliert.

Beispiel 4

5 ml Phenylisocyanat, gelöst in 50 ml Methyläthylketon, werden mit den angegebenen Mengen der aufgeführten Katalysatoren vermischt und in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der NCO-Gehalt verfolgt.

	a	b	c
	1-Methoxymethanol (0,5 g) Triethylamin (0,35 g)	1.3.5-Dimethyl- aminopropyl- hexahydro-s- triazin (0,465 g)	2.4.6-Tris- dimethylami- nomethylphe- nol (0,344 g)
t/min	/NCO/ /mol ⁻¹		
0	0,81	0,81	0,81
10	0,53	0,65	0,73
20	0,40	0,47	0,69
30	0,29	0,38	0,66
40	0,19	0,32	0,63
50	0,13	0,24	—
60	0,10	0,21	0,59

Beispiel 5

60 ml Toluylendiisocyanat und 83 ml Butylacetat werden mit 1,0 ml einer Katalysatorlösung hergestellt durch Reaktion von 8 T Paraformaldehyd, 8 T Methanol und 1 T Triethylamin, versetzt. Die sofort einsetzende Cyclotrimerisierung wird nach 1 h mit 0,2 ml Dimethylsulfat beendet. Die Lösung weist dann folgende analytische Daten auf: NCOg: 10,2%, TDI: 2,6%, η (20°C) = 180 mPas.

Beispiel 6

100 ml Isophorondiisocyanat werden bei 80°C mit 0,5 ml Triethylamin und 2,0 ml des Katalysators aus Beispiel 2 versetzt. Nach 60 min springt die Reaktion an und wird durch Zugabe von 78 ml Lösungsmittel (Ethylglykolacetat/Xylol = 2:1) unter 90°C gehalten. Nach insgesamt 3 h wird die Reaktion mit 2,0 ml Benzoylchlorid beendet und folgende analytische Daten bestimmt: NCOg: 11,9%, η (20°C) = 115 mPas.

Beispiele 7 bis 12

60 ml Toluylendiisocyanat (80/20) und 83 ml Butylacetat werden mit 1 ml Triethylamin und den unten angegebenen Mengen an 1-Alkoxy-methanolen versetzt. Durch starke Kühlung wird die Temperatur zwischen 60 und 70°C gehalten. Nach 90 min wird mit 1,0 ml Benzoylchlorid deaktiviert und die analytischen Daten der entstandenen Isocyanuratpolyisocyanatlösung ermittelt.

Nr.	ROCH ₂ OH	Menge/ml	NCOg/%	TDI/%	η (20°C)/mPas
7	CH ₃ OCH ₂ OH	0,1	12,6	4,3	120
8	C ₂ H ₅ OCH ₂ OH	0,2	10,3	2,0	380
9	n-C ₄ H ₉ OCH ₂ OH	0,2	10,7	2,1	345
10	C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ OH	1,0	8,8	2,6	—
11	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ OH	0,2	10,1	1,9	420
12	PhCH ₂ OCH ₂ OH	0,4	11,2	2,3	300