



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 219 027 A3

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 241 887 0

(22) 23.07.82

(45) 20.02.85

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

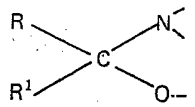
(72) Noack, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwetlick, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil., Dipl.-Chem.; Stoll, Joachim, DD

(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 N, O-Acetalen, insbesondere N, O-Acetalen aus Formaldehyd, Alkoholen und Aminen. Die vorgeschlagene Katalysatorkombination besitzt eine 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 N,O-Acetalstruktur



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 N,O-Acetale Reaktionsprodukte aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd oder Glyoxal, Alkoholen oder Polyhydroxylverbindungen und Aminen oder Polyaminen sind.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß N,O-Acetale des Formaldehyds 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 quaternäre 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 Epoxiden, Ethyleniminen, cycl. Lactonen und Carbonaten, exahydrotriazinen, 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 beanspruchen Katalysatorsysteme aus 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 3 179 626 werden katalytische Systeme aus Aldehyden und tert. Aminen beschrieben. Dabei ergab allerdings nur die Verwendung von Diazabicyclooctan eine ausreichende Aktivierung der Aldehydkomponente. Andere tert. Aminen waren mit den verwendeten C₁-C₁₀-Aldehyden von nur geringer 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 nichtsalzartigen Katalysatoren der Technik dar.

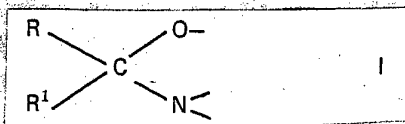
N,O-Acetale werden in der DE-OS 2324 112, 2358 761 und 2259 980 als Katalysatoren für die Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen benutzt. Eine Verwendung von N,O-Acetalen für die partielle Polymerisation von Diisocyanaten oder die Herstellung von Isocyanuratkunststoffen ist bislang nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

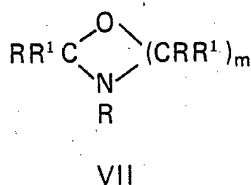
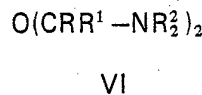
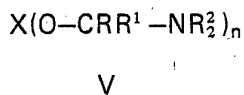
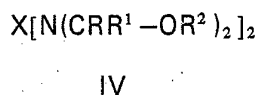
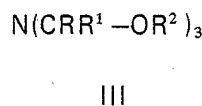
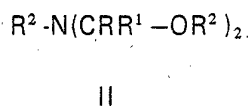
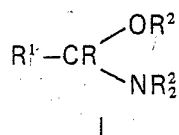
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neuartige leicht zugängliche reaktive Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Isocyanaten zu finden, die die Herstellung von Isocyanuratpolyisocyanaten unter milden Bedingungen ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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



Die cokatalytische Wirkung dieser Stoffklasse bei der Polymerisation von Isocyanaten ist völlig neuartig und war auf Grund des Standes der Technik nicht erwartet worden. Durch Auswahl geeigneter Kombinationen von tertiären Aminen und N,O-Acetalen lassen sich katalytisch aktive Systeme unterschiedlichster Reaktivität formulieren. Beispiele für die erfindungsgemäßen N,O-Acetale entsprechen bevorzugt den Konstitutionsformeln I-VII.



Für die angegebenen Reste R sind folgende Gruppen anzusetzen:

R = H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl

R¹ = R

R² = Alkyl, Cycloalkyl; Aralkyl, u. a.

X = mehrwertiger Rest einer Polyhydroxylverbindung oder eines Polyamins, z. B. -CH₂CH₂OCH₂CH₂- oder -(CH₂)₆-

n = 2-6, m = 2,3

Gegebenenfalls können die genannten Gruppen noch indifferente Substituenten tragen.

Beispiele der genannten Verbindungen sind:

N-Ethoxymethyl-diethylamin,

N-Methoxymethylmorpholin,

N,N-Bis-(methoxymethyl)-methylamin,

2-Isopropyl-1-methyl-oxazolidin,

N-N'-N''-Tetra(Methoxymethyl)-hexandiamin-(1.6),

Glycerin-tris-(diethylaminomethyl)-ether,

Triethanolamin-tris-(diethylaminomethyl)-ether.

Die Herstellung von N,O-Acetalen ist nach literaturbekannten Verfahren möglich und im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 11/2 beschrieben.

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 Silamine 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), N-Phenyl-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, Hexamethylen-diisocyanat, 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 N,O-Acetal kann in gewissen Grenzen variiert werden, ohne das die katalytische Wirksamkeit verlorenght. 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 Chlorbzöl, 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 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 oder Polypropylenglykol.

Die erhaltenen Isocyanuratpolyisocyanate 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.

Isocyanuratpolyisocyanate gelöst in überschüssigen Diisocyanaten, wie sie durch partielle Polymerisation in Abwesenheit von Lösungsmitteln zugänglich sind, besitzen Bedeutung bei der Herstellung von Polyisocyanuratschäumen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

5 ml Phenylisocyanat (destilliert, $Cl_{hy} = 50$ ppm) werden in 50 ml Methyläthylketon gelöst, auf 50°C temperiert und anschließend mit 0,5 ml Triethylamin und 1,0 ml Methoxymethyl-diethylamin 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-methylcarbamate, RT = 4,10) und Triphenylisocyanurat (RT = 5,15) untersucht (Tabelle 1).

Tabelle 1

Nr.	t/min	PhNCO/mol l ⁻¹	(PhNCO) ₃ /mol l ⁻¹
1	0	0,810	—
2	20	0,637	0,043
3	30	0,573	0,071
4	40	0,520	0,082
5	70	0,397	0,102
6	120	0,298	0,137
7	200	0,184	0,147

Beispiel 2:

60 ml Toluylendiisocyanat werden in 83 ml Butylacetat gelöst, auf 60°C erwärmt und mit 1,0 ml Triethylamin und 0,7 ml Diglykol-bis(morpholinomethylether) versetzt. Man hält die Temperatur zwischen 60–62°C und beendet die Cyclotrimerisierung nach 265 min mit 1,5 ml Benzoylchlorid. Nach dem Verdünnen mit 40 ml Butylacetat weist die ca. 40%ige Polyisocyanuratlösung folgende Daten auf: NCO = 8,4%, TDI = 1,4% η (20°C) = 480 mPa · s.

Beispiel 3 bis 7:

Man verfährt wie in Beispiel 3, verändert aber den Kokatalysator, die verwendeten Mengen und die Reaktionszeiten in der nachstehend angegebenen Weise (Tabelle 2).

Beispiele 8 bis 12:

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Katalysatorkombinationen aus tertiären Aminen und N,O-Acetalen für die Polymerisation von Isocyanaten werden 0,2 ml N-Butoxymethyl-diisopropylamin mit jeweils 0,2 ml der angegebenen tertiären Amine und 10 ml 2,4,6-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
8	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₁₁	106,5
9	[(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂] ₂ NCH ₃	105,5
10	[(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂] ₂ O	113,5
11	Dabco(0,2 g)	105
12	ohne	6 ¹⁾
Vergleich	DMP 30(0,4 ml)	64

1) Die Reaktion wurde mit 0,4 ml N-Butoxymethyl-diisopropylamin ausgeführt. Das Reaktionsprodukt bleibt flüssig. Nach 30 min kann weder mittels IR-Spektroskopie noch mit Hochdruckflüssigchromatographie eine nennenswerte Isocyanuratbildung nachgewiesen werden.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	N,O-Ace- tal (ml)	Et ₃ N/ml	Reaktions- zeit/min	Fest- stoff/%	NCO/%	TDI/%	η (20°C)/mPa · s
3	1-Butoxy- methyloxa- zolidin (0,5)	1,0	300	50	17,1	—	60
4	N-Methyl- diethanolamin- bis-(diethyl- aminomethyl- ether) (0,5)	0,5	70	50	14,7	10,3	70
5	N-Methoxyme- thyl-diethyl- amin (0,5)	1,0	510	50	10,9	3,1	340
6	Glycerin-tris- (diethylamino- methylether) (1,0)	1,0	100	50	10,5	3,2	900
7	N,N-Bis-(etho- xymethyl)-bu- tylamin (1,0)	1,0	180	40	9,0	4,8	720