(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) 212 041

Int.Cl.³ 3(51) C 08 G 18/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 08 G/ 2449 153 (22) 16.11.82 (44) 01.08.84

(71) siehe (72)
(72) POSTNIKOVA, VALENTINA A.; VYTNOVA, LIDIA A.; MAZUROVA, GALINA A.; FLOLOVA, TAMARA G.; BLAGONRAVOVA, ANSELINA A.; YAMSKY, VIKTOR A.; RATOV, ALBERT N.; UVAROV, ANATOLY V., SU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ARYLALIPHATISCHEN POLYISOZYANURATEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten der allgemeinen Formel II (siehe Formelblatt), die zur Herstellung von Polyurethanlacken, als Überzüge für elastische Unterlagen wie Synthese- und Naturleder, Gewebe, Papier, Gummi sowie für hochqualitative Nachbearbeitung von Holz in der Möbelindustrie eingesetzt werden können. Formel II

31 Seiten

Berlin, den 20.06.1983
WP C 07 C/ 244 915/3
61 631 11

Verfahren zur Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten

Anwendungsgebiet der Erfindung

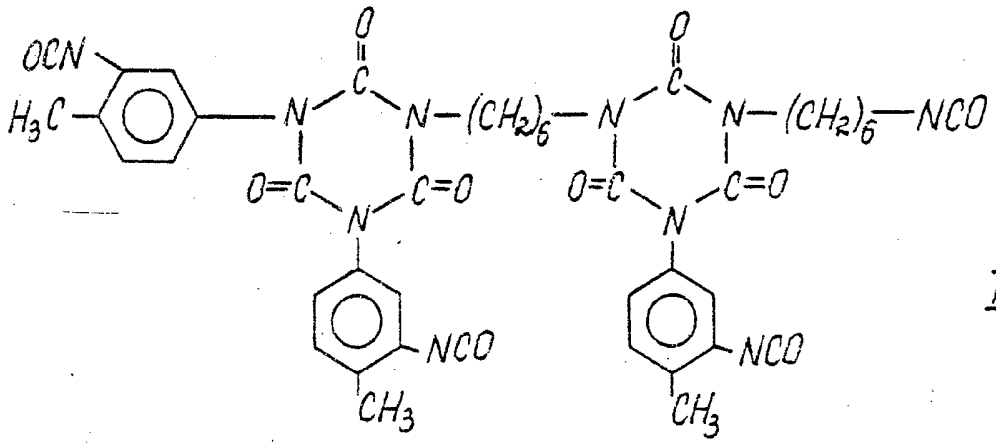
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten, die für den Einsatz als eine Isozyanatkomponente vorwiegend in Lackenkompositionen für die Nachbearbeitung von elastischen Unterlagen (Leder, Plaste, Papier, Gewebe und anderes) geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind aromatische Polyisozyanurate und Verfahren für ihre Herstellung unter Verwendung von Naphthenaten beziehungsweise Oktoaten der Übergangsmetalle als Katalysator (US-PS 3252942, Kl. 260-775, 1966; GB-PS 809809, Kl. 69/1j, 1959; GB-PS 920080, Kl. 2(3)C, 1963; GB-PS 954095, Kl. C3R, 1964; SU-PS 410061, Kl. C08G 33/02, 1974).

Weniger reaktionsfähige aliphatische Diisozyanate werden in Gegenwart von Naphthenaten beziehungsweise Oktoaten

der Metalle lediglich mit Zusatz von Mischkatalysatoren zyklotrimerisiert, als solche werden Karbamidsäureester empfohlen. Bekannt sind auch gemischte arylaliphatische Polyisozyanate mit Isozyanurat-Ringen, beispielsweise Kozyklotrimer des 2,4-Toluylendiisozyanats (TDI) und des 1,6-Hexamethylendiisozyanats (TMDI), das ein Produkt der Kondensation der 3 Moleküle des TDI und der 2 Moleküle des HMDI darstellt (Werbeschrift der Bayer-Firma vom 1.12.1967). Ein Molekül des Kozyklotrimers weist zwei Isozyanurat-Ringe auf und hat folgende Struktur:



I

Die Technologie der Herstellung eines solchen Kopolymers wird nicht beschrieben. Als Katalysatoren der Mischzyklopolymerisation aromatischer und aliphatischer Diisozyanate werden gegenwärtig nur hochaktive Phosphin- und Aminderivate, solche wie Trialkylphosphine, Gemische des Dimethylaminoäthanols und des Glyzidylesters, des Tetramethylhexamethylendiamins (oder Butylamins) und des Phenylglyzidylesters, Epoxypyridine und anderes vorgeschlagen (FR-PS 1510342,

Kl.C08G, 1968; M.F.Sorokin, L.G. Schode, L.A. Siniza, M.A. Stachowskaja, I.A.Gawrilowa. Zweikomponenten-Polyurethan--Kompositionen und Überzüge auf ihrer Grundlage. "Lacke und Farbstoffe und ihre Anwendung", 1974, Nr. 3, S. 4-6; US-PS 3517002, Kl. 260-248, 1971; US-PS 3367934, Kl. 260-248, 1968; US-PS 3645979, Kl. 260-77, 5NC, 1972).

Im bekannten Verfahren (US-PS 3645979, Kl. 260-77.5 NC, 1972) wurde die Mischzyklotrimerisation von Isozyanaten in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei einem Verhältnis HMDI:TDI von 0,2 : 1 bis 5 : 1 durchgeführt, das Reaktionsgemisch wurde mit Tri-n-butylphosphin auf 60°C erwärmt. Innerhalb von 4,5 Stunden sank die Isozyanatzahl von 48-50 auf 36%. Dann wurden die nichtumgesetzten Monomere (63 Masse%) in Vakuum bei einer Temperatur von 180-190°C abdestilliert. Die Ausbeute an Polymer betrug 37 Masse%, bezogen auf die Ausgangsbeschickung der Monomere. Die Molekularmasse des Polymers betrug 680-1010.

Die bestehenden Verfahren weisen jedoch folgende Nachteile auf:

1. niedriger Umsetzungsgrad von Ausgangsisozyanaten;

2. Notwendigkeit der Abdestillation von nichtumgesetzten Monomeren in Vakuum;

3. Schwierigkeit der Durchführung der Kontrolle des Prozesses infolge der Verwendung hocheffektiver Phosphinderivate als Katalysatoren der Kozyklotrimerisation, in Gegenwart deren die Geschwindigkeit der Polymerisation um mehr als 10fache sich vergrößert;

4. mögliche Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von Uretidindionen, da die Phosphinkatalysatoren die wichtigsten Katalysatoren der Dimerisation von Diisozyanaten sind.

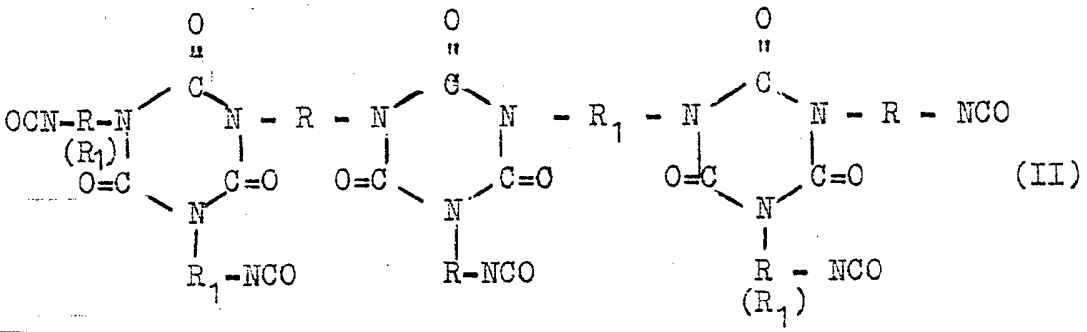
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten, mit dem die Nachteile bekannter Verfahren vermieden und Polyisozyanurate mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Technologies des Herstellungsverfahrens zu verändern, insbesondere andere Katalysatoren zu benutzen.

In Übereinstimmung mit dem genannten Ziel und der gestellten Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten der allgemeinen Formel:



(II)

worin R für C_6H_4 =; $CH_2(C_6H_4)_2$=; $C_6H_4(CH_2)_2$ = und R_1 für $(CH_2)_6$ stehen, mit Molekularmasse von 1100 - 1500 durch die Mischpolymerisation aromatischer Diisozyanate mit aliphatischen Diisozyanaten der allgemeinen Formel OCN-R-NCO, worin R für Ar(alk) steht, die in einem Molverhältnis von 3 : 1 bis 0,25 : 1 genommen werden, bei einer Temperatur von 50 bis 120 °C im Medium eines Lösungsmittels, das keine aktiven Wasserstoffatome enthält, aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone in Gegenwart von Katalysatoren, Naphthenaten bzw. Oktoaten der Übergangsmetalle oder ihrer

Gemische mit essigsaueren Salzen alkalischer beziehungsweise erdalkalischer Metalle vorgeschlagen, wobei Katalysator in einer Menge von 0,1-1,5%, bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsdiisozyanate, eingeführt wird, und für die Unterbrechung der Mischpolymerisation ein sauerer Inhibitor in stöchiometrischem Verhältnis zum Katalysator in die Reaktionsmasse eingeführt wird. Als aromatische Diisozyanate können 2,4-Toluylendiisozyanat beziehungsweise ein Gemisch von Isomeren des 2,4-2,6-Toluylendiisozyanats in einem Masseverhältnis der Isomere 80:20, das 4,4-Diphenylmethandiisozyanat oder Gemisch von Isomeren des 2,2-2,4-,-4,4-Diphenylmethandiisozyanats in einem Masseverhältnis von 5:43:52 oder Xylylendiisozyanat verwendet werden.

Als aliphatisches Diisozyanat verwendet man wünschenswert 1,6-Hexamethylendiisozyanat.

Als Lösungsmittel sind vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol, Essigsäureester, Äthylazetat, Butylazetat, Methyläthylketon und Zyklohexanon zu verwenden.

Es ist wünschenswert, dass als Katalysatoren Oktoate und Naphthenate von Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Ce, Pb beziehungsweise ihre Gemische mit essigsaueren Salzen von Li, Na, K, Ca, Ba und anderen verwendet werden. Ausserdem werden als sauere Inhibitoren Benzoylchlorid beziehungsweise hypophosphorige Säure eingesetzt.

Zu den Vorteilen des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten gehören folgende:

- Vergrösserung der Ausbeute an Kopolymer auf 94-96% durch einen grösseren Konversionsgrad von Ausgangsdiisozyanaten;

- Wegfallen der Abdestillationsstufe von Monomeren;

- einfache Kontrolle und Steuerung des Prozesses;

- Möglichkeit der Herstellung eines hochhomogenen Produktes;

- keine Entstehung von Nebenprodukten in der Art von Uretidindionen, Karbodiimiden, linearen Polymeren und anderes mehr. Arylaliphatische Polyisozyanurate der erfindungsgemäßen Struktur werden umfassend als Härtemittel für Polyurethanlacke eingesetzt. Diese Lacke unterscheiden sich vorteilhaft in ihren Eigenschaften von den Polyurethanlacken und Farbstoffen mit ähnlichem Bestimmungszweck: die Elastitzität und die Scheuerbeständigkeit verdoppeln sich fast, die Zeit der Trocknung von Überzügen bei 100°C wird auf 5-10 min reduziert und es erhöht sich die Topfzeit von Lack- und Farbstoff--Systemen (über 10 Stunden).

Polyurethanlacke unter Verwendung der erfindungsgemäßen arylaliphatischen Polyisozyanurate können auf folgenden Gebieten verwendet werden:

1) als Überzüge für elastische Unterlagen: Synthese- und Naturleder, Gewebe, Papier, Plaste, Gummi (zum Schutz von Gummi mit Naturkautschuk, sie sichern eine gute Adhäsion an Gummi und das erlaubt, die Gesentwicklung von Gummi in Vakuum auf das 1,5fache zu verringern);

2) für hochqualitative Nachbearbeitung von Holz in der Möbelindustrie;

3) zum Schutz von Tennisschnur;

4) als Klebemittel für Plaste, Keramik, Glas, Leder und anderes mehr.

Außerdem können die genannten Polyisozyanurate als Modi-

fikatoren für andere Harze eingesetzt werden: Akryl-, Epoxy- und Alkylharze, sie können auch als Polyisozyanatkomponente für Polyurethanlacke hoher Konzentration verwerdet werden.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten im Medium von Lösungsmitteln in einem Temperaturbereich von 50 - 120 °C in Gegenwart von Oktoaten beziehungsweise Naphthenaten der Übergangsmetalle oder ihrer Gemische mit essigsauren Salzen alkalischer beziehungsweise erdalkalischer Metalle als Katalysatoren.

Als Ausgangsmonomere für die Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten werden aromatische beziehungsweise aliphatische Diisozyanate verwendet.

Als aromatische Diisozyanate verwendet man 2,4-Toluylendiisozyanat oder Gemisch von Isomeren 2,2 - 2,6-TDI, die bei einem Massenverhältnis von 80 : 20 genommen werden, 4,4-Diphenylmethandiisozyanat oder Gemisch von Isomeren 2,2 - 2,4- und 4,4-Diphenylmethandiisozyanats, in einem Massenverhältnis von 5 : 43 : 52 oder Xylylendiisozyanat.

Als aliphatisches Diisozyanat ist es wünschenswert, Hexamethylendiisozyanat zu verwenden.

Das Ausgangsverhältnis aromatischer und aliphatischer Diisozyanate beträgt 3 : 1 bis 0,25 : 1.

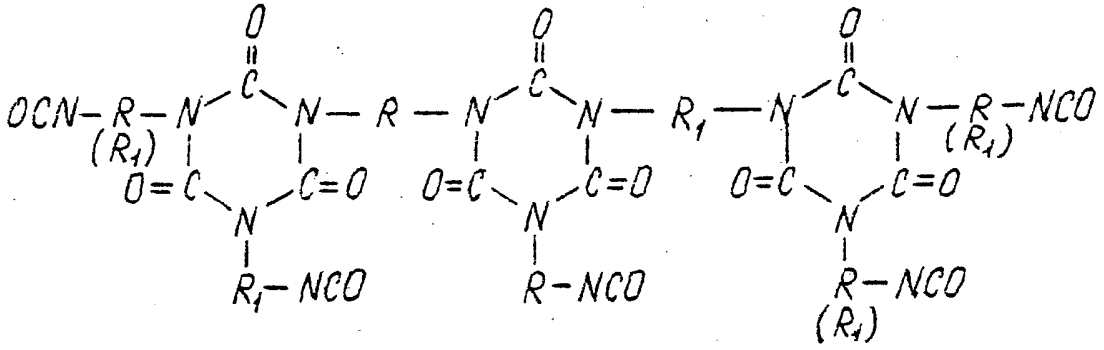
Als Lösungsmittel sind vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol, Äthylazetat, Butylazetat und Ketone (Methyläthylketen, Zyklohexanon und anderes) zu verwenden.

Als Katalysatoren sind besonders vorzuziehen: Oktoate und Naphthenate der Übergangsmetalle wie Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ZR, Pb bzw. ihre Gemische mit essigsauren Salzen

alkalischer oder erdalkalischer Metalle (Li, Na,K,Ca,Ba und andere). Die Gesamtkonzentration des jeweiligen Katalysators wird im Bereich von 0,1-1,5%, bezogen auf die Ausgangsbeschickung der Diisozyanate, variiert.

Zur Desaktivierung katalytischer Zentren in bestimmter Polymerisationsstufe wird ein sauerer Inhibitor (Benzoylchlorid, hyperphosphorige Säure und anderes) in das System in stöchiometrischem Verhältnis zum Katalysator eingeführt.
Die gemäß dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten arylaliphatischen Polyisozyanurate zeichnen sich durch eine erhöhte Elastizität aus und können vorwiegend in der Zusammensetzung von Lackkompositionen für die Nachbearbeitung von elastischen Unterlagen eingesetzt werden.

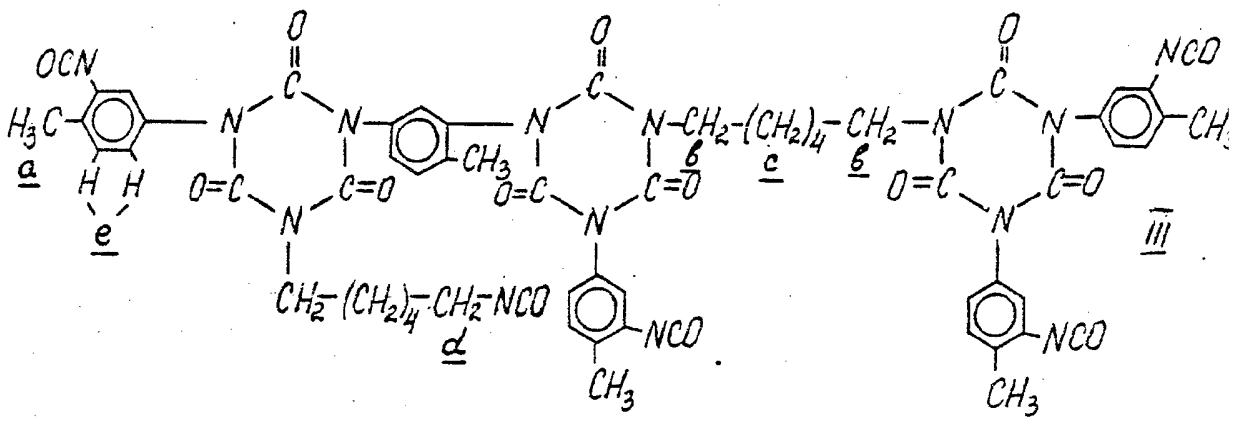
Die erhöhte Elastizität ist auf eine neue chemische Struktur des arylaliphatischen Polyisozyanurats zurückzuführen, die allgemeine Formel hat:



worin R für C_6H_4=; $CH_2(C_6H_4)_2$=; $C_6H_4(CH_2)_2$ = und R_1 für $(CH_2)_6$= = steht.

Die Molekularmasse der Polyisozyanurate, berechnet nach den Angaben der PMR-Spektroskopie und der gel-chromatografischen Analyse, beträgt 1100-1500 und Polydispersitätgrad 92-96%.

Die Struktur der arylaliphatischen Polyisozyanurate wurde in PMR-Spektroskopiemethode mit hohem Auflösungsvermögen ermittelt. Die PMR-Spektren wurden mit ESR-Spektrometer RG-60 (UdSSR) mit einer Arbeitsfrequenz von 60 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel dient Tetrachloräthan beziehungsweise Chloroform. Beispielsweise weist das arylaliphatische Polyisozyanurat auf der Grundlage von 2,4-Toluylendiisozyanat und 1,6-Hexamethylendiisozyanat der Formel



folgende Kenndaten auf:

Molekularmasse 1100-1250;

PMR-Spektroskopie-Analyse ist wie folgt:

chemische Verschiebungen von Protonen: a=1,3 ppm (3H); b =4,1 ppm (2H); C =1,2-1,9 ppm(8H); d=3,3ppm (H) und e=6,8-7,5 ppm (3H).

Auf Grund des PMR-Spektrums kann ein statistisches Durchschnittsmolekül des Kopolymers in Form von drei Isozyanurat-Ringen dargestellt werden, die untereinander sowohl mit 2,4-TDI-Molekülen als auch HMDI-Molekülen gekoppelt werden. Das Verhältnis d:b:c=1:2,9:7,80 beim Gehalt an HMDI im Kopolymer

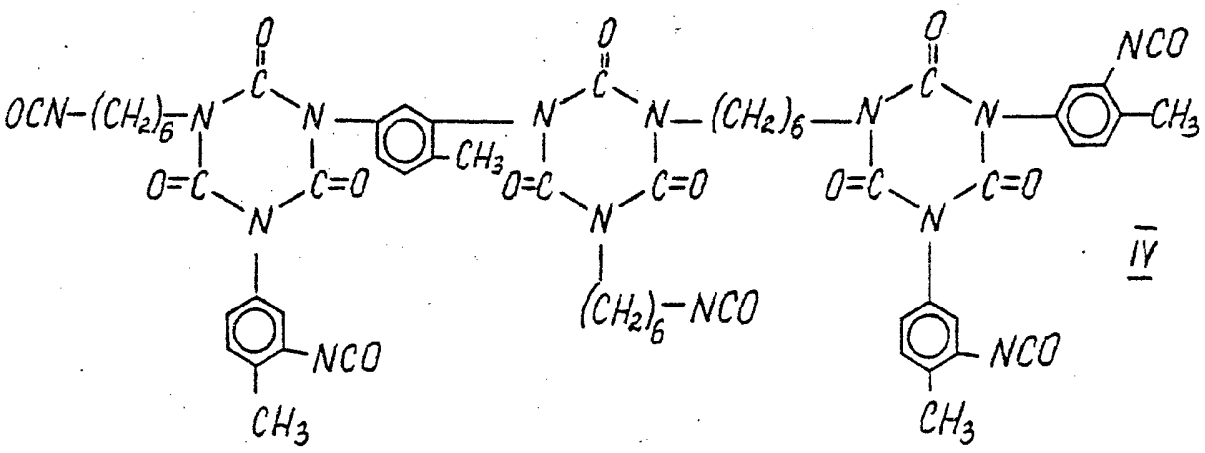
beträgt 42,5 % und d:b:c = 1:3,04:8,1 beim Gehalt an HMDI im Kopolymer beträgt 36,2 %.

Ausführungsbeispiel

Zur besseren Erläuterung der vorliegenden Erfindung werden nachstehende Beispiel für ihre Realisierung angeführt.

Beispiel 1

In einen mit einem Thermometer, Rückflußkühler und einem Rührwerk versehenen Kolben werden in Masseanteilen: Butylazetat:HMDI und 2,4-TDI in folgendem Verhältnis 50 : 20 bzw. 30 eingebracht. Das Verhältnis 2,4-TDI : HMDI = 1,5 : 1 ist. Das Gemisch wird vermischt und die Temperatur auf 100 °C erhöht. Dann werden 0,25 Masseanteilen Kobaltnaphthenat aufgegeben und die Polymerisation wird biszu einem Gehalt an Isozyanatgruppen von 8,5 % durchgeführt. Dann wird das Gemisch abgekühlt, mit Butylazetat bis zum Trockenrückstand von 50 % verdünnt und bei Zimmertemperatur eine stöchiometrische, bezogen auf Katalysatormenge des Benzoylchlorids (0,24 Massenanteile) eingeführt . Man erhält eine niedrigviskose Masse mit folgenden Kenndaten: % NCO 8,0; Trockensubstanz 50,0; Gehalt an nichtumgesetzten Monomeren gleich 3. IR-Spektrum gibt Absorptionsbanden im Bereich 1420, 1715-1710 und 2280 - 2270 cm^{-1}. Molekularmasse des Polyisozyanurats (Gel-Chromatografie, Gel-Selfadex LH-20, Eluentmittel - Dioxan) beträgt 1250. Verhältnis TDI:HMDI im Kopolymer nach den PMR - Angaben ist 1,35:1 gleich. In Übereinstimmung mit den PMR-Angaben kann die statistische Durchschnittsstruktur in folgender Form vorgestellt werden:

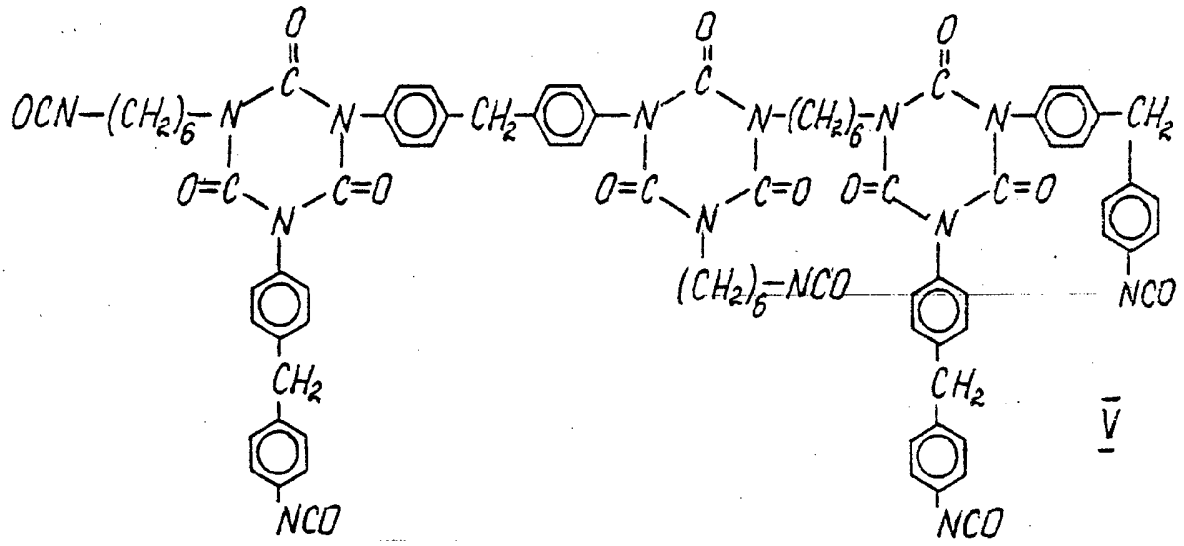


IV

Der Polydispersitätgrad beträgt 8%. Die Ausbeute an Polymer beträgt 94%, bezogen auf die Ausgangsbeschickung von Isozyanaten.

Beispiel 2

Der Prozeß wird wie in Beispiel 1 durchgeführt, den 60 Masseanteilen von Xylol werden jedoch 25 Masseanteile des 4,4-Diphenylmethandiisozyanats (MDI) und 17 Masseanteile HMDI hinzugefügt. Das Gemisch wird auf 120°C erwärmt und man führt 0,6 Masseanteile Mangannaphthenat ein. Der Prozeß wird bis zum Gehalt an NCO-Gruppen gleich 7,5 durchgeführt, dann wird das Gemisch abgekühlt und wie in Beispiel 1 beschrieben inhibiert. Das hergestellte Polymer weist folgende Kenndaten auf, %: NCO - 7,3; Trockensubstanz 40; Gehalt an freien Monomeren gleich 2,5. IR-Spektrum weist Absorptionsstreifen im Bereich 1410, 1605, 1715-1710, 2280-2270 und 2960 cm^{-1} auf. Das Verhältnis 4,4-MDI:HMDI im Kopolymer beträgt gemäß PMR - Angaben 1:1,25, Molekularmasse beträgt 1300, die Struktur hat folgende Form:



V

Die Ausbeute an Kopolymer beträgt 95%, bezogen auf die Ausgangsbeschickung von Ausgangsisozyanaten, der Polydispersitätgrad beträgt 7%.

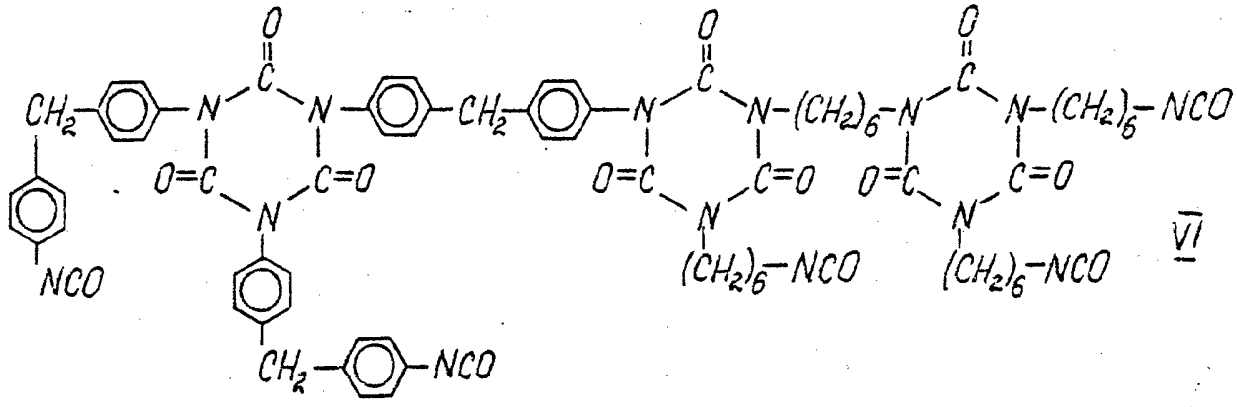
Beispiel 3

Der Prozeß wird wie in Beispiel 1 durchgeführt, es wird aber als aromatisches Isozyanat ein Gemisch von Isomeren 2,4-, 2,6-TDI (im Massenverhältnis 80:20) eingesetzt und als Katalysator werden 0,5 Masseanteile eines Gemisches aus Eisennaphthenat und Lithiumazetat genommen. Nach einer Haltezeit bei einer Temperatur von 80°C bis zu einem Gehalt an Isozyanatgruppen von 7,8 wird die Reaktionsmasse durch Schott--Filter abgefiltert und mit hypophosphoriger Säure inhibiert. Das Kopolymer weist folgende Kenndaten auf,%: NCO - 7,5; Gehalt an den nichtumgesetzten Monomeren - 3, Trockensubstanz - 50,0. Die Ausbeute an Polymer beträgt 93%, bezogen auf die Ausgangsbeschickung von Isozyanaten, der Polydispersitätgrad beträgt 6,5%, die IR- und PMR-Spektren sind die den in Beispiel 1 ähnlich.

Beispiel 4

Der Prozeß wird wie im Beispiel 2 durchgeführt, es werden aber den 56,4 Masseanteilen Äthylazetat 12,5 Masseanteile 4,4-MDI und 34 Masseanteile HMDI hinzugefügt. Man verwendet als Katalysator 0,12 Masseanteile Bleioktoat. Den Prozeß führt man bei einer Temperatur von 60°C bis zu einem Gehalt an Isozyanatgruppen von 8,7%, weiter wird das Gemisch abgekühlt und wie im Beispiel 1 inhibiert.

Das Polyisozyanurat hat folgende Kenndaten,%: NCO - 81,1;
Trockensubstanz 42;
Gehalt an freien Monomeren 4,1.
IR-Spektrum ist wie im Beispiel 2. Das Verhältnis von 4,4-MDI: HMDI beträgt nach Angaben PMR-Spektroskopie 2,4:1,0, die Molekularmasse ist gleich 1350. Die statistische Durchschnittsstruktur des Polyisozyanurats kann in folgender Form dargestellt werden:



VI

Die Ausbeute an Kopolymer beträgt 90 und der Polydispersgrad 8%.

Beispiel 5

Der Prozeß wird wie im Beispiel 1 durchgeführt, als aromatisches Diisozyanat wird aber Xylylendiisozyanat (KDI) und als Katalysator 0,75 Masseanteile Zinkoktoat verwendet.

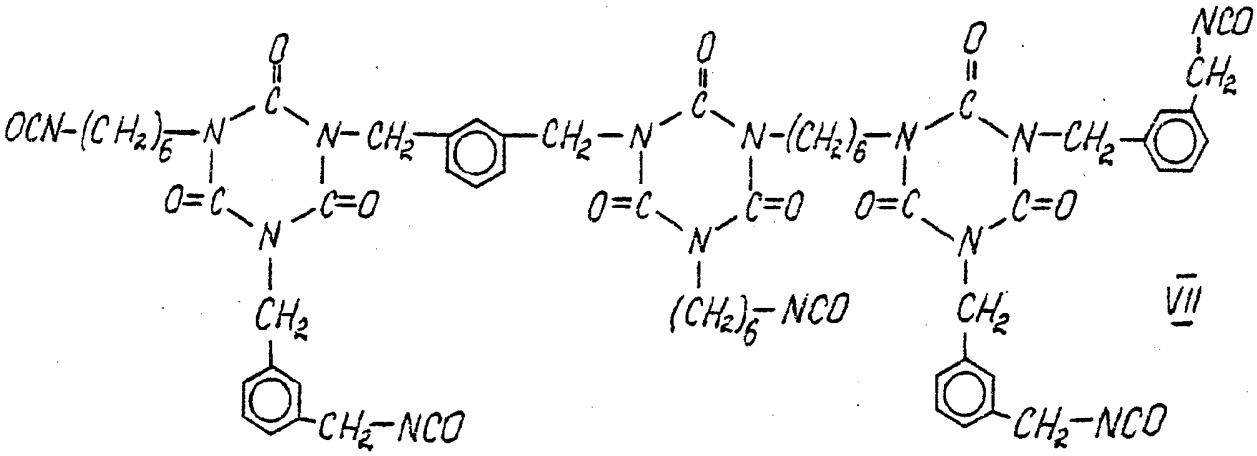
Nach einer Haltezeit des Gemisches bei einer Temperatur von 100°C bis zu einem Gehalt an NCO-Gruppen gleich 8,6, wird der Inhalt des Kolbens abgekühlt und mit hypophosphoriger Säure inhibiert.

Das hergestellte Produkt weist folgende Kenndaten auf,%: NCO- 8,5, Trockensubstanz beträgt 49,5, Gehalt an freien Monomeren beträgt 2,5.

Molekularmasse beträgt 1150.

IR-Spektrum weist Absorptionsbanden im Bereich von 1410,1600, 1710-1690, 2280-2270 und 2960cm^{-1} auf. Das Verhältnis von KDI: HMDI im Kopolymer beträgt nach Angaben der PMR - Spektroskopie 1,4:1.

Die statistische Durchschnittsstruktur des Polyisozyanurats kann in folgender Form dargestellt werden:



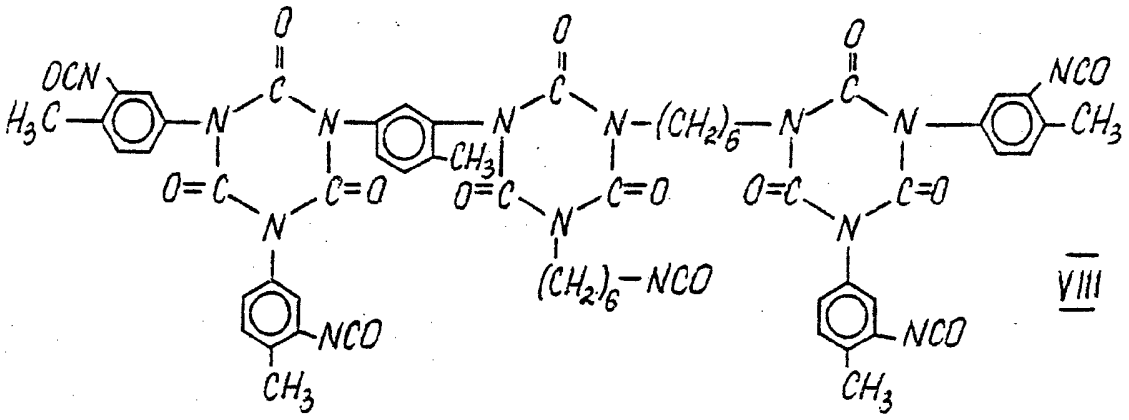
VII

Die Ausbeute an Kopolymer beträgt 95 und der Polydispersitätgrad 7%.

Beispiel 6

Der Prozeß wird wie in Beispiel 1 durchgeführt, in den Kolben werden aber in Masseanteilen Toluol:HMDI und 2,4-TDI bei einem Verhältnis von 60:10 bzw. 30 aufgegeben. Das Verhältnis 2,4-TDI:HMDI beträgt 3:1. Als Katalysator werden 0,04 Masseanteile des Gemisches aus Nickelnaphthenat und Natriumazetat verwendet. Nach Vermischen der Reaktionsmasse bei einer Temperatur von 105°C bis zum Gehalt an NCO-Gruppen gleich 7,5% wird die Lösung abgekühlt, durch Schott-Filter abgefiltert und mit Benzoylchlorid inhibiert.

Das Kopolymer hat folgende Kenndaten,%: NCO-5,0; Trockensubstanz beträgt 40, Gehalt an den nichtumgesetzten Monomeren beträgt 3 und die Molekularmasse 1200. IR-Spektrum ist dem in Beispiel 1 beschriebenen ähnlich. Das Verhältnis TDI:HMDI im Kopolymer beträgt nach Angaben der PMR -Spektroskopie 2,8:1, das statistische Durchschnittsmolekül weist folgende Formel auf:



VIII

Die Ausbeute von Kopolymer beträgt 94 und der Polydispersitätgrad 4,5%.

Beispiel 7

Der Prozeß wird wie in Beispiel 2 durchgeführt, als aromatisches Diisozyanat wird aber ein Gemisch von Isomeren MDI (2,2-,2,4- und 4,4- in einem Verhältnis 5:43:52) und als Katalysator Kupferoktoat in einer Menge von 0,8 Masseanteilen genommen. Nach der Haltezeit des Gemisches bei einer Temperatur von 90°C bis auf einen Gehalt an Isozyanatgruppen von 8,9% wird die Reaktionsmasse abgekühlt und mit hypophosphoriger Säure inhibiert.

Das hergestellte Kopolymer weist folgende Kenndaten auf,%: NCO - 8,5; Trockensubstanz 39; Gehalt an freien Monomeren 3,5. Molekularmasse beträgt 1350.

IR- und PMR-Spektren sind wie in Beispiel 2.
Die Ausbeute an Kopolymer beträgt 94 und der Polydispersitätgrad 8%.

Beispiel 8

Der Prozeß wird wie in Beispiel 1 durchgeführt, in den Kolben werden aber in Masseanteilen Butylazetat : HMDI und 2,4-TDI in einem Verhältnis von 50:40:10 eingeführt. Man verwendet als Katalysator ein Gemisch aus Kobaltnaphthenat und Bariumazetat in einer Menge von 0,45 Masseanteilen.

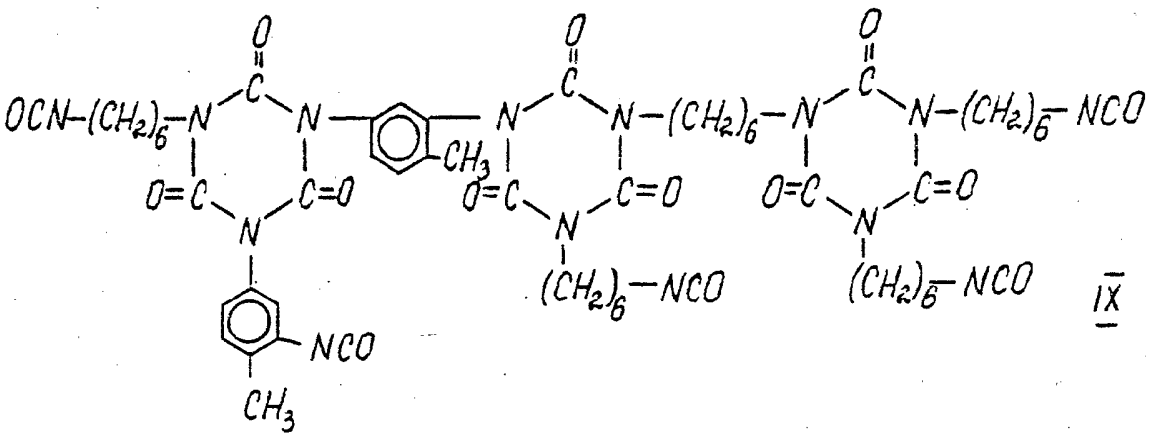
Nach dem Vermischen bei einer Temperatur von 80°C bis auf einen Gehalt an NCO-Gruppen von 7,5 wird das Gemisch abgekühlt, abgefiltert und mit Benzoylchlorid inhibiert.

Das hergestellte Kopolymer weist folgende Kenndaten auf,%: NCO 7,3; Trockensubstanz 51,5; Gehalt an freien Monomeren 2,1. Molekularmasse beträgt 1150.

IR- und PMR-Spektren sind wie in Beispiel 1.

Nach Angaben der PMR-Spektroskopie ist der Gehalt an 2,4-TDI:HMDI im Kopolymer gleich 1:2,5.

Die statistische Durchschnittsstruktur weist folgende Form auf:



IX

Die Ausbeute an Kopolymer beträgt 96 und der Polydispersitätgrad 5%.

Beispiel 9

Der Prozeß wird wie in Beispiel 5 durchgeführt, als Lösungsmittel wird aber Zyklohexanon und als Katalysator Zirkoniumoktoat in einer Menge von 0,75 Masseanteile verwendet. Nach der Haltezeit des Gemisches bei einer Temperatur von 110°C bis zur Isozyanatzahl gleich 8,5 wird der Kolbeninhalt abgekühlt und mit Benzoylchlorid inhibiert.

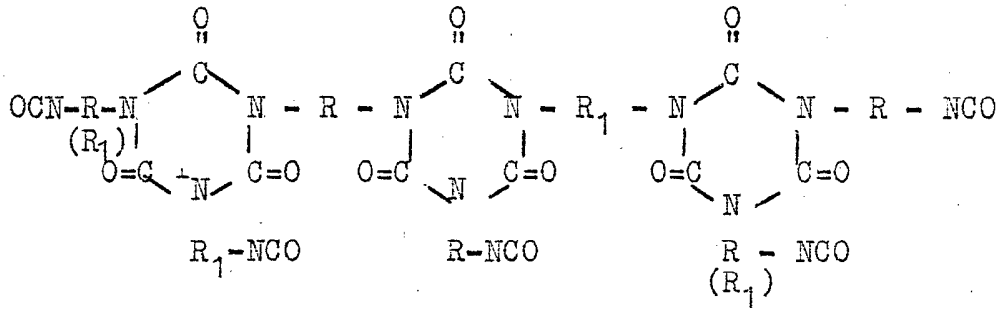
Das Kopolymer weist folgende Kenndaten auf,%: NCO 8,2; Trockensubstanz 50; Gehalt an freiem Monomer 2,5. Molekularmasse beträgt 1200.

IR- und PMR-Spektren sind wie in Beispiel 5.

Die Ausbeute an Kopolymer beträgt 95 und der Polydispersitätgrad 6,0%.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von arylaliphatischen Polyisozyanuraten der allgemeinen Formel:



worin R für C_6H_4=; $CH_2(C_6H_4)_2$=; $C_6H_4(CH_2)_2$ =

R_1 für $(CH_2)_6$ = stehen

mit Molekularmasse 1100-1500, gekennzeichnet dadurch, daß mandie Mischpolymerisation aromatischer Diisozyanate mit aliphatischen Diisozyanaten der allgemeinen Formel OCN-R-NCO, worin R für Ar(alk) steht, die in einem Molverhältnis von 3:1 bis 0,25:1 genommen werden, bei einer Temperatur von 50 bis 120 °C im Medium eines Lösungsmittels, das keine Atome des aktiven Wasserstoffs enthält, aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone in Gegenwart von Katalysatoren, Naphthenaten beziehungsweise Oktoaten der Übergangsmetalle oder ihrer Gemische mit essigsauren Salzen alkalischer beziehungsweise erdalkalischer Metalle durchführt, wobei der Katalysator in einer Menge 0,1-1,5 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Ausgangsdiisozyanate, eingeführt wird, und für die Unterbrechung des Prozesses der Mischpolymerisation der Diisozyanate ein saurer Inhibitor in die Reaktionsmasse in einem stöchiometrischen Verhältnis zum Katalysator eingeführt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als aromatische Diisozyanate 2,4-Toluylendiisozyanat beziehungsweise ein Gemisch von Isomeren des 2,4-, 2,6-Toluylendiisozyanats in einem Verhältnis von 80 : 20, 4,4-Diphenylmethandiisozyanat beziehungsweise ein Gemisch von Isomeren des 2,2-, 2,4- und 4,4-Diphenylmethandiisozyanat in einem Verhältnis von 5 : 43 : 52 oder Xylylendiisozyanat eingesetzt werden.

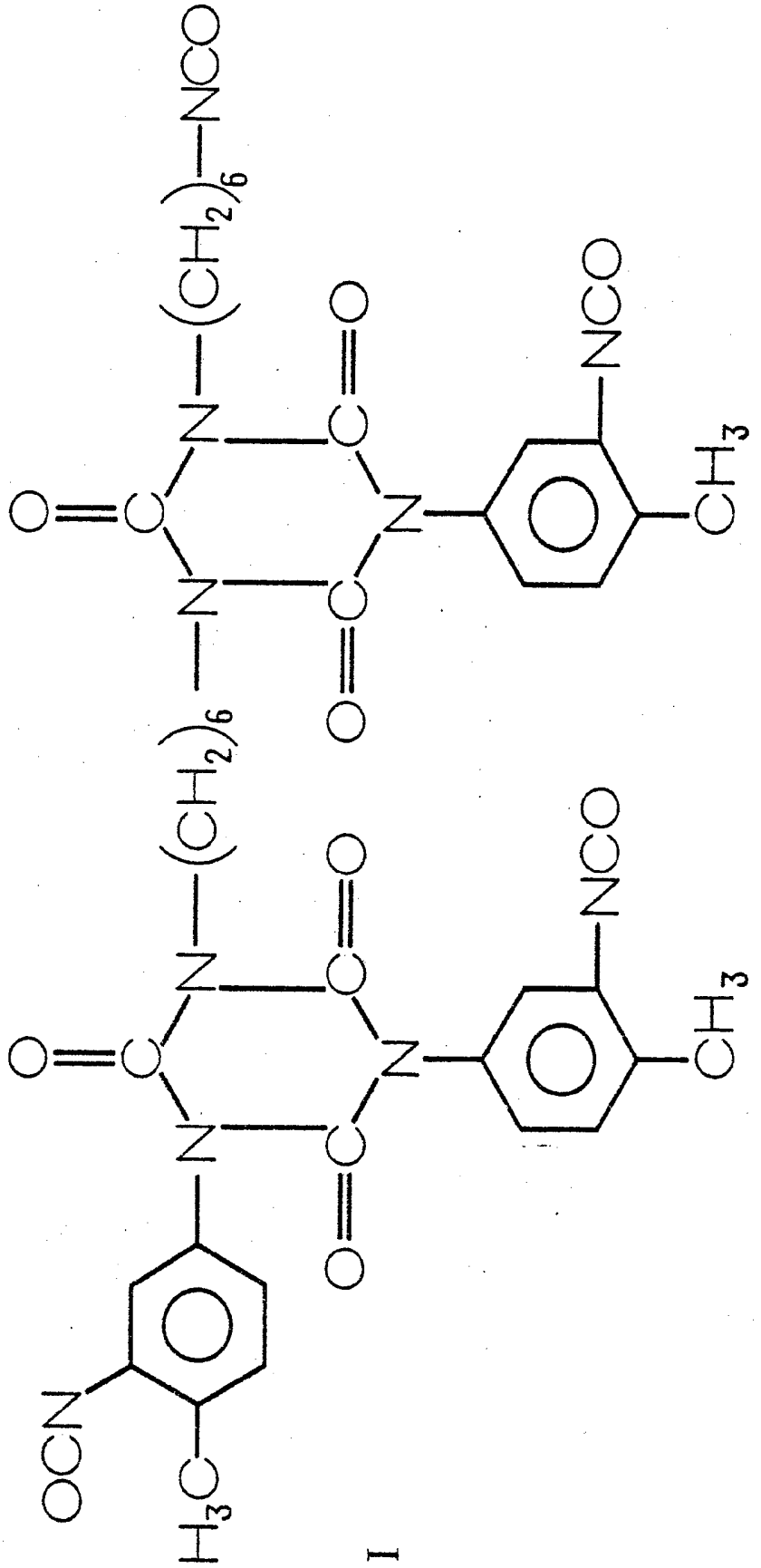
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als aliphatisches Diisozyanat 1,6-Hexamethylendiisozyanat verwendet wird.

4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylol, Äthylazetat, Butylazetat, Methyläthylketon und Zyklohexanon verwendet werden.

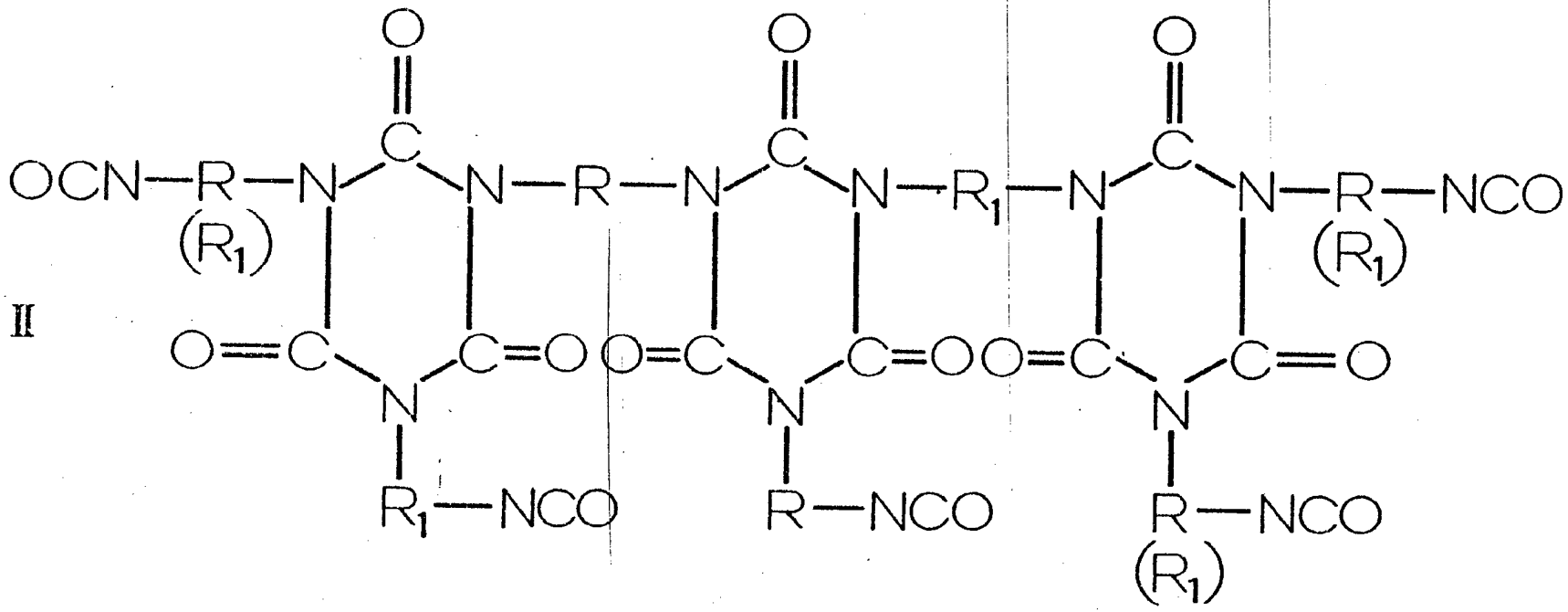
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Katalysator Oktoate beziehungsweise Naphthenate der Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ce, Pb beziehungsweise ihre Gemische mit essigsauren Salzen alkalischer oder erdalkalischer Metalle, Li, Na, K, Ca, Ba verwendet werden.

6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Inhibitoren Bezoylchlorid oder hypophosphorige Säure verwendet werden.

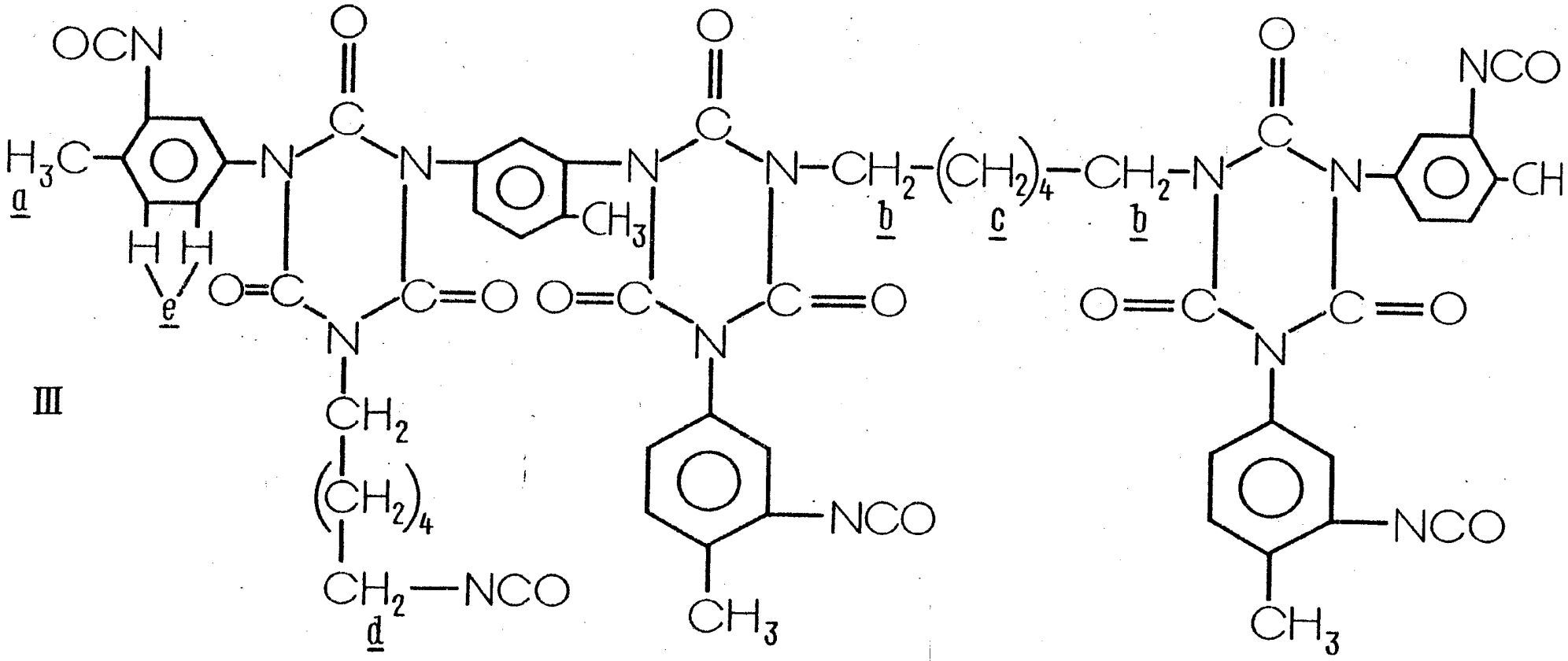
Hierzu 9 Seiten Zeichnungen



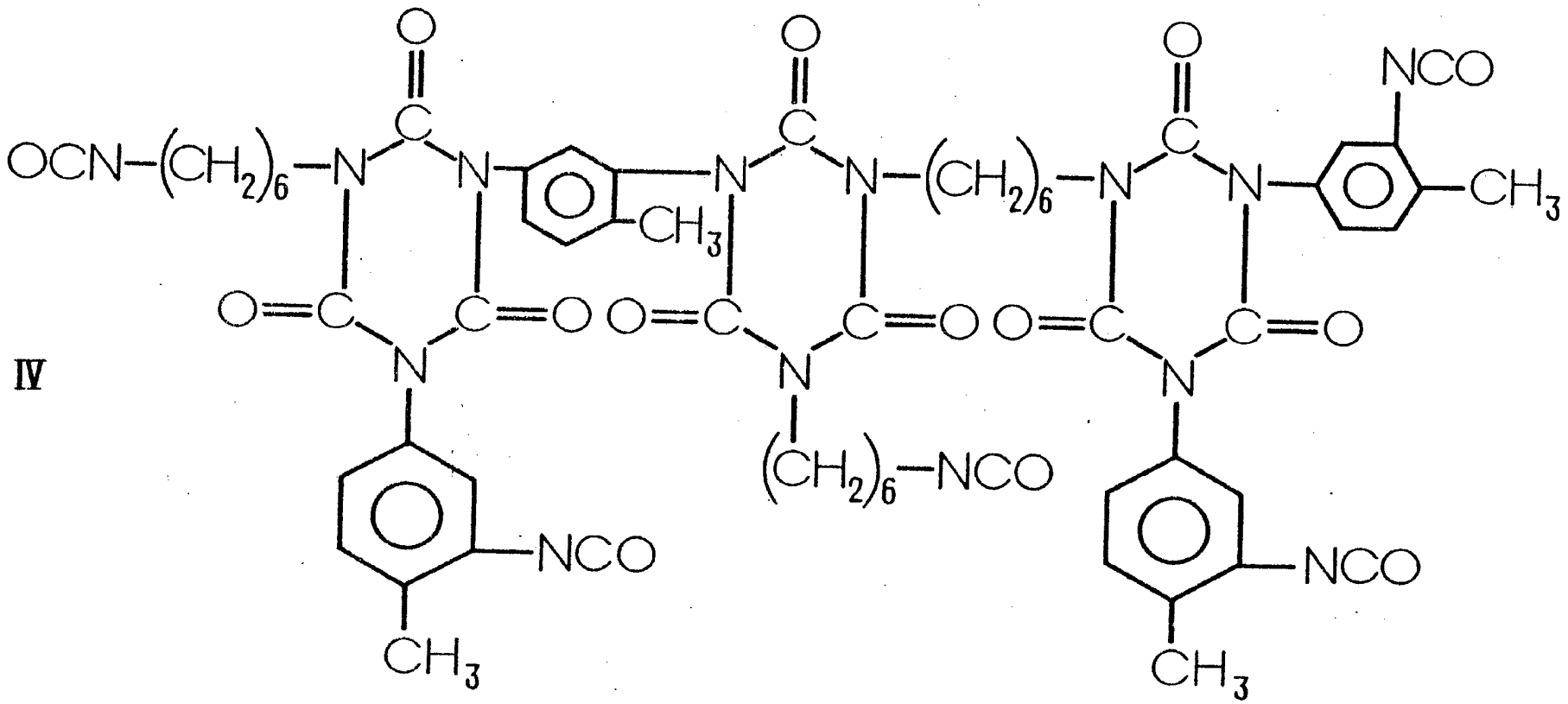
I

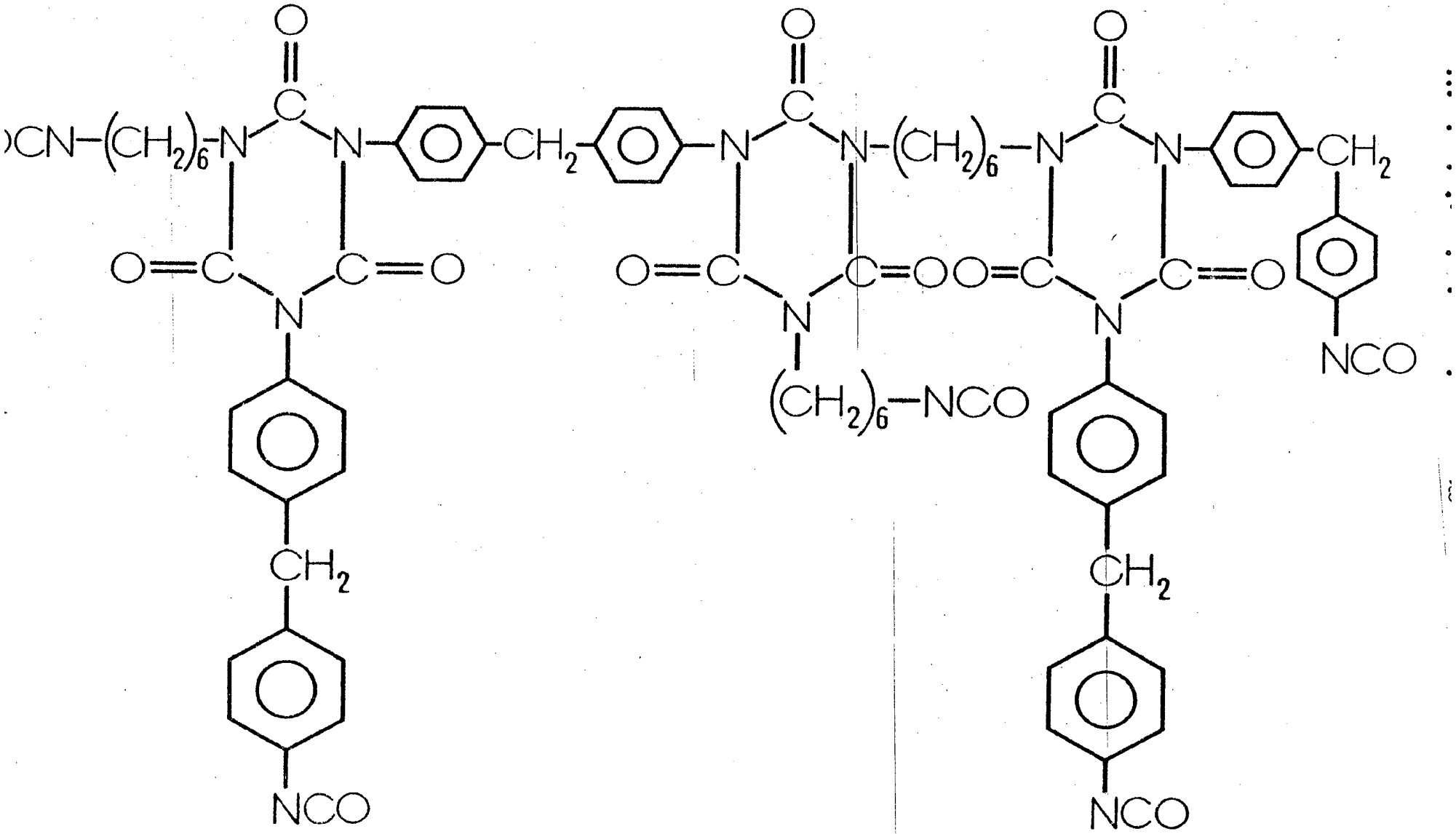


II

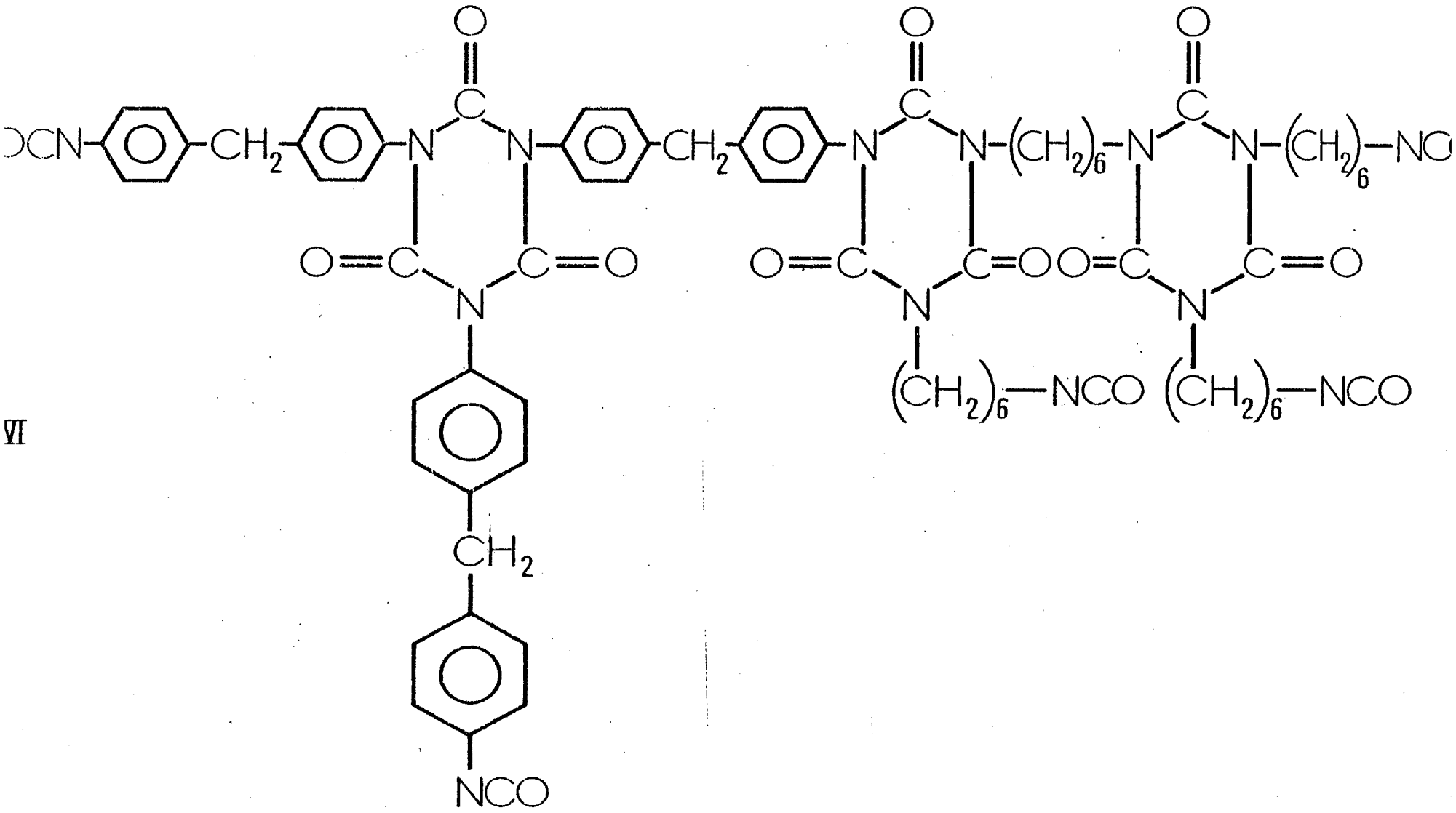

OCN
H3C
a
H H
e
O=C
C=O
N
CH2
(CH2)4
CH2—NCO
d
CH3
NCO
b
c
b
NCO
CH
CH3
III

IV

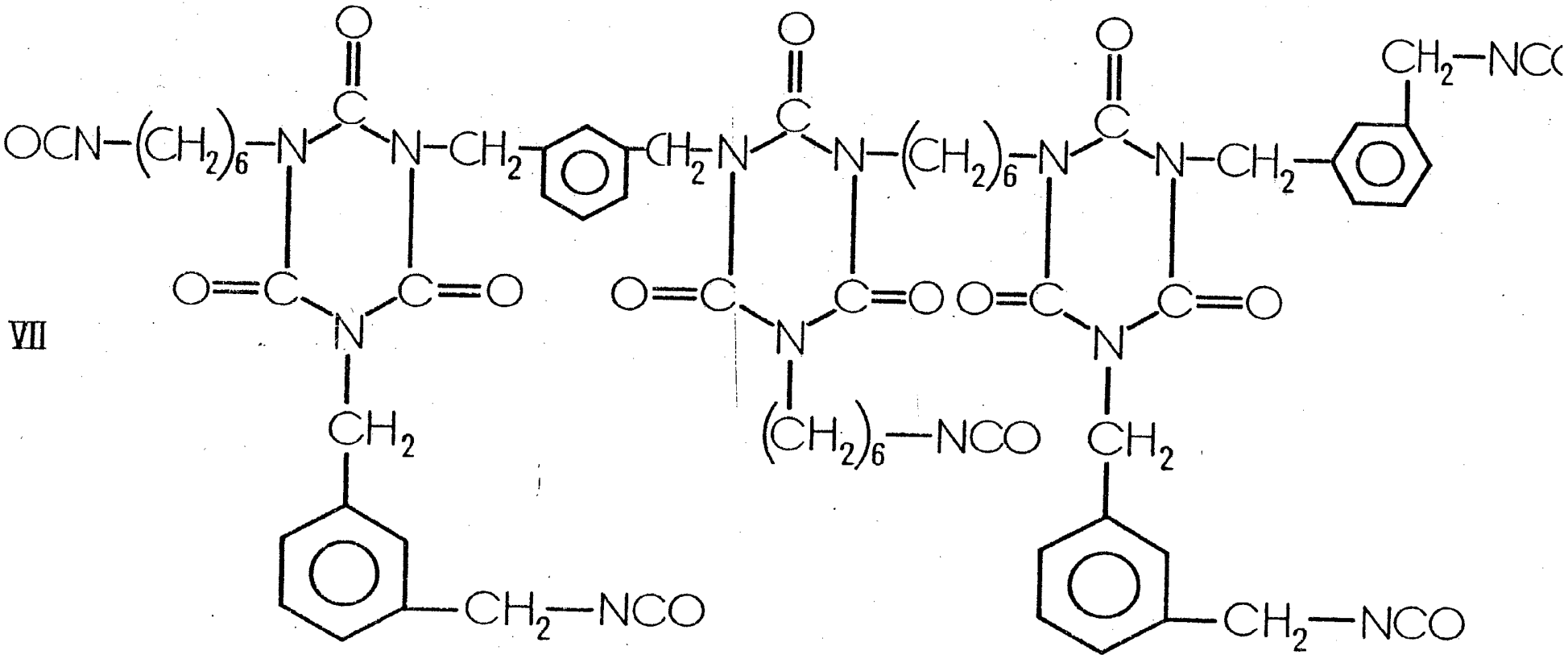

OCN–(CH2)6–N
N
N
CH3
N
N–(CH2)6–N
N
NCO
CH3
O=C
C=O
O=C
C=O
O=C
C=O
N
N
N
(CH2)6–NCO
NCO
NCO
CH3
CH3



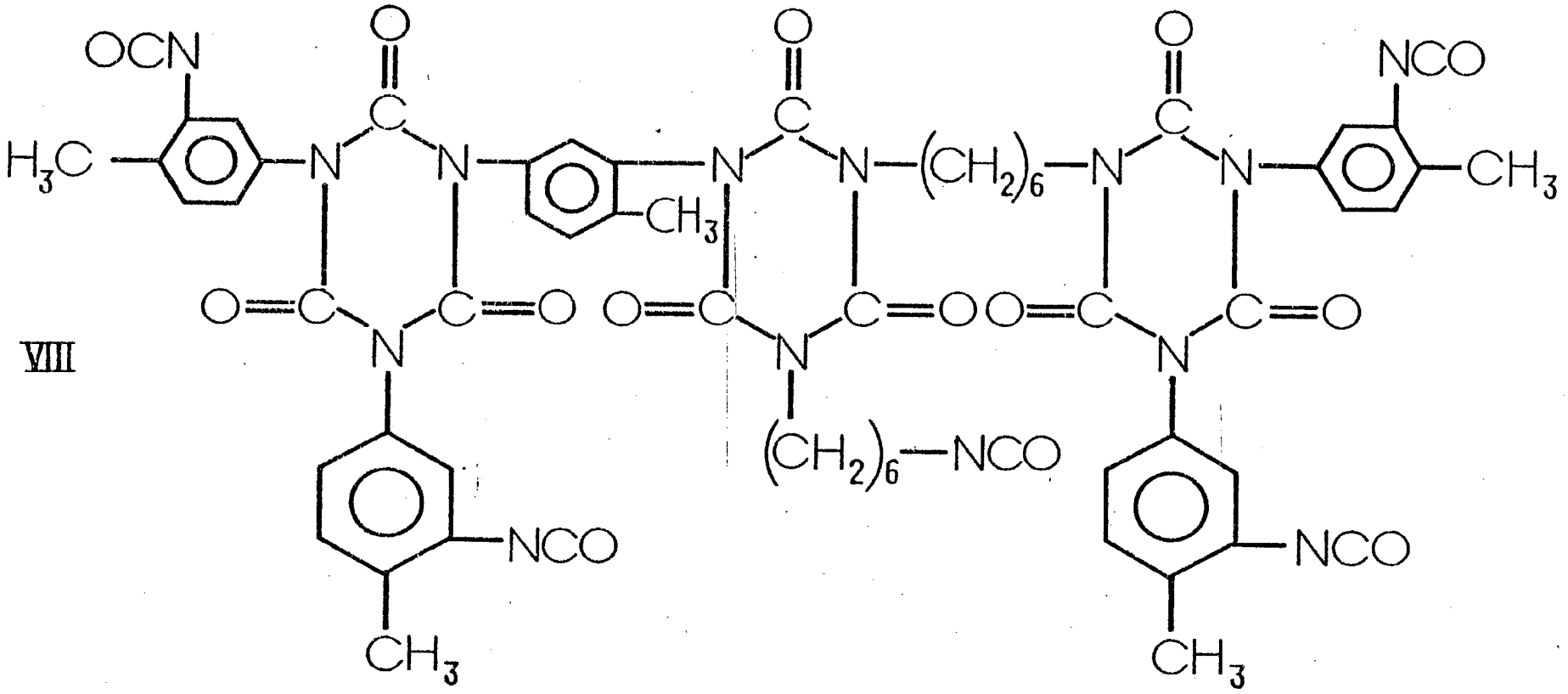
VI



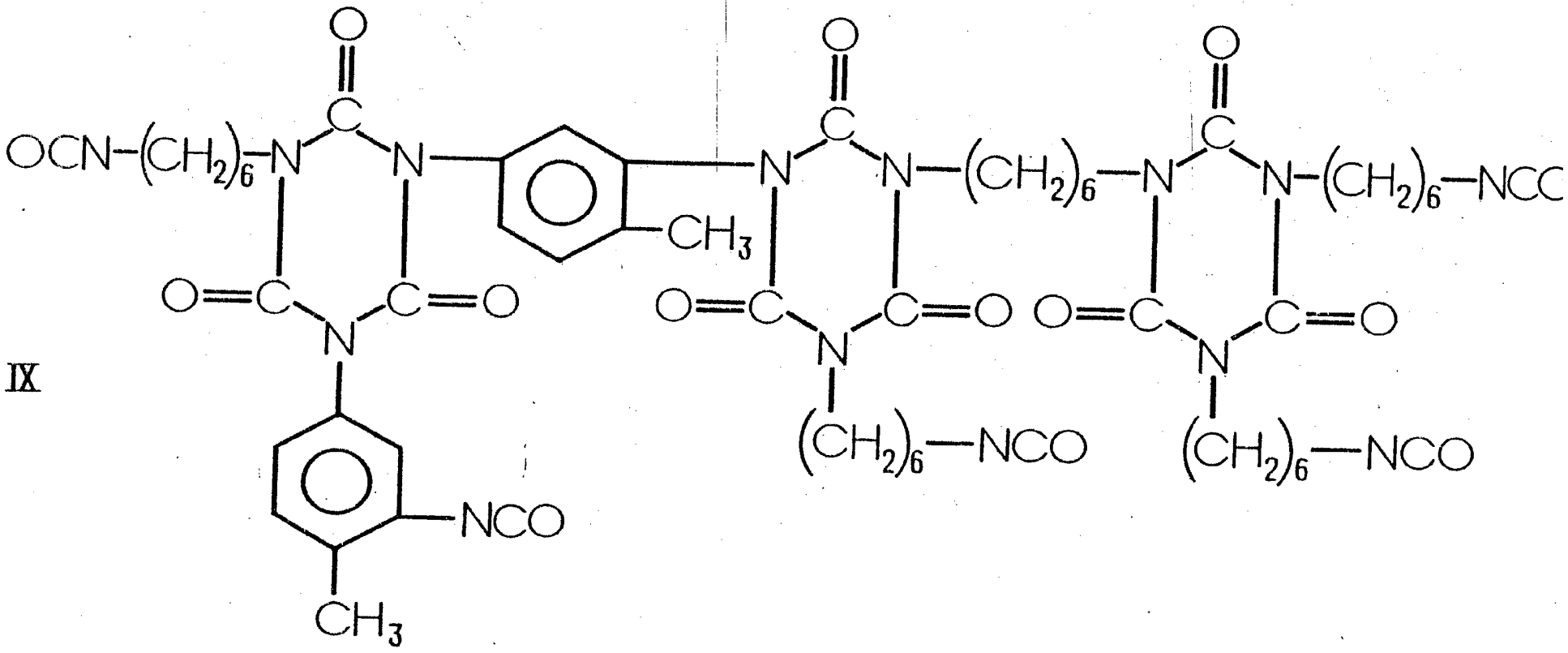
VII



VIII



IX


OCN-(CH2)6-N
N
N
N
N
N
N
N
N
O
O
O
O
O
O
O
O
O
C
C
C
C
C
C
C
C
C
CH3
CH3
NCO
(CH2)6-NCO
(CH2)6-NCO
(CH2)6-NCC