

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78100256.3**

⑯ Int. Cl.²: **C07C127/24, C08G18/80**

⑱ Anmeldetag: **28.06.78**

⑳ Priorität: **06.07.77 DE 2730513**

⑲ Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.01.79**
Patentblatt 79/2

㉒ Erfinder: **Reichmann, Wolfgang, Dr., Vohwinkelallee 19, D-4000 Düsseldorf (DE)**
König, Klaus, Dr., Heymannstrasse 50, D-5090 Leverkusen (DE)
Nordmann, Heinz-Georg, Dr., Erfurter Strasse 6, D-5090 Leverkusen (DE)

㉔ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB NL SE**

㉕ **Polyuret-Polyisocyanate, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.**

㉖ Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyuret-Polyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, welches darin besteht, dass man primäre oder sekundäre Monoamine mit überschüssigen Mengen an organischen Diisocyanaten unter Ausbildung von Triuret- oder höheren Polyuretgruppen zur Reaktion bringt, sowie die Verwendung der neuen Verbindungen als Isocyanatkomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.

EP 0 000 348 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich Wr/bc
Patente, Marken und Lizenzen

Polyuret-Polyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer
Herstellung, sowie ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Polyuretgruppen aufweisenden organischen Polyisocyanaten, die wichtigsten nach diesem Verfahren zugänglichen Polyisocyanate und die Verwendung der Verfahrensprodukte als Isocyanat-Komponente bei der Herstellung von Polyurethankingstoffen.

Biuretgruppen enthaltende Polyisocyanate sind bekannt und finden als Rohstoffe für hochwertige, lichtechte Lackierungen praktische Verwendung. Sie können beispielsweise aus Diisocyanaten und Wasser (DT-AS 1 101 394), Schwefelwasserstoff (DT-AS 1 165 580), Ameisensäure (DT-AS 1 174 760), tertiären Alkoholen (DT-AS 1 543 178, DT-AS 1 931 055), Monoaminen (DT-OS 2 308 015) oder Polyaminen (DT-OS 2 261 065) hergestellt werden.

Diese Verfahren des Standes der Technik zur Herstellung von Biuretpolyisocyanaten weisen eine Reihe von Nachteilen auf.

So entstehen bei den meisten der Verfahren aus einem Teil der Isocyanatgruppen zunächst Aminogruppen, die mit über-

schüssigem Diisocyanat über die entsprechenden Diisocyanat-
harnstoffe zu Biuretpolyisocyanaten weiterreagieren. Die Um-
wandlung der Isocyanatgruppen in Aminogruppen wird stets
durch die Entstehung von gasförmigen Nebenprodukten wie
5 Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Kohlensulfoxid oder Olefine
begleitet, deren Beseitigung zu Abgasproblemen führen kann.
Bei der heterogenen Reaktion von Diisocyanaten mit Wasser
besteht zusätzlich die Gefahr der Bildung von unlöslichen
Polyharnstoffen, die nur schwer abzutrennen sind. Die Reak-
10 tion von Diisocyanaten mit tertiären Alkoholen, die zur
Herstellung von Biuretpolyisocyanaten technisch genutzt
wird, hat den weiteren Nachteil, daß für die Urethanspal-
tung zur Überführung der Isocyanatgruppen in Aminogruppen
verhältnismäßig hohe Temperaturen notwendig sind. Von be-
15 sonderem Nachteil ist jedoch der Umstand, daß bei diesen
Verfahren zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen des als
Ausgangsmaterial verwendeten Diisocyanats unter Aminbil-
dung vernichtet werden muß.

Die direkte Umsetzung von Polyaminen mit Diisocyanaten führt
20 zwar gemäß DT-OS 2 261 065 ohne Abspaltung von flüchtigen
Nebenprodukten und ohne Umwandlung von Isocyanatgruppen in
Aminogruppen zu Biuretpolyisocyanaten. Bei diesem Verfahren
treten aber insbesondere bei Verwendung von technisch leicht
zugänglichen Ausgangsmaterialien wie Hexamethyldiamin und
25 Hexamethyldiisocyanat erhebliche praktische Schwierigkei-
ten auf, da wegen der hohen Reaktivität der Aminogruppen
gegenüber den Isocyanatgruppen die Tendenz zur Bildung
von unlöslichen Polyharnstoffen sehr groß ist und so in den
meisten Fällen zur Vervollständigung der Umsetzung unwirt-
30 schaftlich langes Nachheizen des Reaktionsgemisches bei
hoher Temperatur notwendig ist, was zu einer starken Be-

einträchtigung der Eigenschaften der Verfahrensprodukte, insbesondere deren Eigenfarbe, führt.

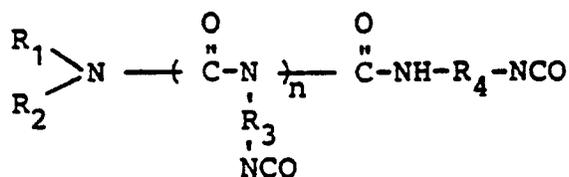
Bei allen Verfahren des Standes der Technik findet unter den genannten Nachteilen der Übergang von Diisocyanaten
5 zu Biuretpolyisocyanaten statt. Dabei wird die Weiterreaktion zu Polyuretpolyisocyanaten nicht beobachtet.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches auf einfache Weise die Herstellung von hochwertigen modifizierten
10 Polyisocyanaten gestattet, die die Vorteile der Biuretpolyisocyanate in sich vereinigen, ohne daß das Verfahren mit den genannten Nachteilen der Verfahren des Standes der Technik behaftet ist.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst
15 werden, daß man bestimmte, nachstehend näher beschriebene organische Monoamine mit überschüssigen Mengen an bestimmten, nachstehend näher beschriebenen Diisocyanaten unter bestimmten nachstehend näher beschriebenen Reaktionsbedingungen umsetzt.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten, Triuret- oder höhere Polyuretgruppen aufweisenden organischen Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre oder sekundäre Monoamine mit überschüssigen Mengen an organischen Diisocyanaten unter Ausbildung von Triuret- oder höheren Polyuretgruppen und unter Einbau des bezüglich der Umsetzung indifferenten Restes des Amins in das Verfahrensprodukt
25 zur Reaktion bringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die bevorzugten, nach diesem Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel



- 5 in welcher
 R₁ und R₂ für gleiche oder verschiedene Reste stehen
 und aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit
 1-20 Kohlenstoffatomen oder cycloaliphatische
 Kohlenwasserstoffreste mit 4-20 Kohlenstoff-
 10 atomen bedeuten, oder wobei die beiden Reste
 zusammen mit dem Stickstoffatom einen gege-
 benenfalls weitere Heteroatome aufweisenden
 heterocyclischen Ring mit 5-6 Ringgliedern
 bilden können,
 15 R₃ und R₄ für gleiche oder verschiedene Reste stehen
 und aliphatische oder cycloaliphatische Koh-
 lenwasserstoffreste mit 4-20 Kohlenstoffatomen
 bedeuten und
 n eine Zahl von 2 bis 8 bedeutet.
- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch
 die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
 zugänglichen modifizierten Polyisocyanate als Isocyanat-
 komponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen
 nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren.

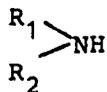
Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige eine primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende, ansonsten jedoch unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens inerte organische Verbindungen.

5 Hierzu gehören

1. Aromatische Monoamine mit primären oder sekundären Aminogruppen, z.B. Anilin, N-Methylanilin, N-Äthylanilin oder N-Butylanilin. Derartige aromatische Amine sind jedoch im Vergleich zu den nachstehend beispielhaft genannten Amin

10 en weniger bevorzugt.

2. Monoamine der Formel



in welcher

R₁ und R₂ die bereits oben angegebene Bedeutung haben und wobei R₁ in Ergänzung der oben gemachten

15 Definition auch für Wasserstoff stehen kann.

Vorzugsweise werden solche Monoamine der genannten Formel eingesetzt, bei welchen R₁ und R₂ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und aliphatische Kohlenwasserstoff-

20 reste mit 1-4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei R₁ auch für Wasserstoff stehen kann oder bei welchen R₁ und R₂ zusammen mit dem Stickstoffatom einen Piperidinrest bilden.

Ganz besonders bevorzugte Ausgangsmaterialien sind die der obigen Definition entsprechenden sekundären Monoamine. Beliebige Gemische der genannten Amine können ebenfalls eingesetzt werden.

5 Konkrete Beispiele für bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Monoamine sind: Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Isopropylamin, isomere Butylamine, Pentylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dodecylamin, Dimethylamin, Diäthylamin,
10 Dipropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-äthylhexyl)-amin, N-Methylcyclohexylamin, N-Äthylcyclohexylamin, N-Methyloctadecylamin, Pyrrolidin, Piperidin etc.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehen aus den beispielhaft genannten Monoaminen und den
15 nachstehend beispielhaft genannten Diisocyanaten Triuret- oder höhere Polyuretgruppen aufweisende, modifizierte Polyisocyanate, in denen der bezüglich der Umsetzung indifferente Rest des Amins eingebaut ist. Diese Umsetzung verläuft über die Zwischenstufen der aus den Aminen und den Diisocyanaten
20 sich bildenden Harnstoffgruppen aufweisenden Verbindungen bzw. sich aus den Harnstoffgruppen aufweisenden Verbindungen mit weiterem Diisocyanat bildenden Biuretgruppen aufweisenden Verbindungen. Zwischenstufen sind somit die sich durch Addition von einem Mol Amin und einem Mol Diisocyanat bildenden Monoharnstoff-Monoisocyanate oder auch aus zwei Mol
25 Amin und einem Mol Diisocyanat entstehende Bisharnstoffe bzw. die sich aus diesen und weiterem Diisocyanat bildenden Biuret- oder Polyisocyanate. Eine logische Konsequenz dieses Tatbestandes ist selbstverständlich, daß als Ausgangsmaterial gemäß einer Abänderung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch
30 diese beispielsweise in einem separaten Arbeitsgang aus den bei-

spielhaft genannten Monoaminen und den nachstehend beispielhaft genannten Isocyanaten hergestellte Zwischenprodukte eingesetzt werden können. Hierbei spielt selbstverständlich die Art der Herstellung dieser Zwischenprodukte keine Rolle.

5 So wäre es selbstverständlich auch denkbar, als Ausgangsmaterial beim erfindungsgemäßen Verfahren das Harnstoffgruppen aufweisende Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hexamethylen-bis-carbamidsäurechlorid und 2 Mol eines Monoamins einzusetzen, welches dem Harnstoffgruppen aufweisenden

10 Umsetzungsprodukt aus einem Mol Hexamethylen-diisocyanat und 2 Mol des gleichen Monoamins entspricht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Diisocyanate sind alle beliebigen organischen Diisocyanate, die neben den Isocyanatgruppen keine weiteren unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens reaktive Gruppen

15 aufweisen. Geeignet sind sowohl die klassischen aromatischen Diisocyanate der Polyurethanchemie wie z.B. 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, aus diesen Isomeren bestehende Gemische oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

20 Bevorzugt werden jedoch Diisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen eingesetzt, insbesondere solche in denen die beiden Isocyanatgruppen über aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 4-12 Kohlenstoffatomen oder über cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 4-15 Kohlenstoffatomen verbunden sind, wobei die aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffketten durch Estergruppen unterbrochen oder substituiert sein können, wie z.B.: 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 2,4,4-Trimethyl-1,6-di-isocyanatohexan,

25 1,11-Diisocyanatoundecan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, 4,4'-Cyclohexandiisocyanat, 4,4'-

30

Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 1,2-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclobutan oder 6-Isocyanatocaprinsäure-2-isocyanatoäthylester. Bevorzugt wird Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt.

5 Selbstverständlich können auch Diisocyanatgemische verwendet werden, wobei z.B. zuerst aus einem Diisocyanat mit einem monofunktionellen Amin ein Harnstoff oder ein Biuret erzeugt werden, die dann mit einem anderen Diisocyanat Polyurete bilden.

10 Während die Reaktion von Aminen mit Diisocyanaten zu den entsprechenden Harnstoffen bzw. Biureten zum vorbekannten Stand der Technik gehört, ist bislang noch kein technisch brauchbares Verfahren bekannt geworden, welches eine Weiterführung der zwischen Amin und Isocyanat ablaufenden Additionsreaktion über die Zwischenstufe der entsprechenden
15 Biurete hinaus gestattet. Dies liegt an der Reaktionsträgheit der Biurete gegenüber organischen Diisocyanaten, die nur durch Verwendung geeigneter Katalysatoren überwunden werden kann. Erfindungsgemäß wird nun auch die Weiterreaktion von Monoaminen mit überschüssigem Diisocyanat über die Harnstoff- und Biuretstufe hinaus zu Polyureten in Gegenwart
20 von Katalysatoren durchgeführt.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren handelt es sich um protonenabspaltende starke Säuren, welche mit Isocyanaten, insbesondere mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten, unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids reagieren, wobei die dem Isocyanat entsprechende
25 Carbamidsäure und die protonenabspaltende Säure die Säuren

des gemischten Säureanhydrids darstellen. So reagieren derartige, für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Säuren HX (X = Säurerest nach Abspaltung des Protons) mit Isocyanaten Y-NCO zu Addukten der Formel Y-NH-CO-X, welche als gemischtes Anhydrid der Carbamidsäure Y-NH-COOH und
5 der Säure HX anzusehen sind.

Beispiele geeigneter Säuren sind Halogenwasserstoffe wie z.B. Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff, Chlorsulfonsäure, Fluorsulfonsäure, Schwefelsäure,
10 Alkansulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure oder perhalogenierte Alkansulfonsäuren wie z.B. Trifluormethansulfonsäure. Chlorwasserstoff ist die beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einzusetzende Säure. Anstelle der Säuren
15 können beim erfindungsgemäßen Verfahren selbstverständlich sowohl die den Säuren entsprechenden Ammoniumsalze mit den als Ausgangsmaterial eingesetzten Aminen oder die den Säuren entsprechenden gemischten Carbamidsäureanhydride, insbesondere Carbamidsäurechloride, der als Ausgangsmaterial eingesetzten Diisocyanate oder eines beliebigen anderen Isocyanats
20 eingesetzt werden. Im Allgemeinen werden die Katalysatoren in Mengen von 0,001-10, vorzugsweise 0,01-1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionspartner, eingesetzt.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere unter Verwendung der beispielhaft genannten Säuren als Katalysatoren ist bei relativ niedrigen Temperaturen im Bereich von ca. 0-140°C möglich, wobei die über die Stufe der Biuretpolyisocyanate hinausführende Reaktion zu Triuret- und

Polyuretgruppen aufweisenden Umsetzungsprodukten im allgemeinen im Bereich zwischen 90 und 140°C abläuft. Die erfindungsgemäße Katalyse mit den beispielhaft genannten Säuren gestattet somit unter milden Reaktionsbedingungen die Herstellung von Polyuretgruppen aufweisenden Isocyanat-Additionsprodukten aus organischen Diisocyanaten und organischen Monoaminen bzw. aus Monoaminen und Diisocyanaten entstehenden Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Verbindungen. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung von Monoaminen als Ausgangsmaterialien entstehen wegen der milden Reaktionsbedingungen keine leicht flüchtigen Nebenprodukte, insbesondere entstehen auch bei Verwendung von primären Monoaminen als Ausgangsmaterialien keine diesen Monoaminen entsprechenden Monoisocyanate. Der bezüglich der erfindungsgemäßen Umsetzung indifferente Rest der Monoamine bildet somit stets einen Bestandteil der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung von Monoaminen als Ausgangsmaterialien werden diese und die Diisocyanate im allgemeinen in Mengenverhältnissen eingesetzt, die einem NCO/NH-Molverhältnis von 5,5:1 bis 100:1, vorzugsweise 6:1 bis 30:1, entsprechen. Bei Verwendung von Harnstoffgruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien, d.h. von aus Monoaminen und Diisocyanaten gebildeten Monoharnstoff-Monoisocyanaten bzw. Bis-Harnstoffen kommen entsprechende Mengenverhältnisse zum Einsatz, wobei zu berücksichtigen ist, daß in den genannten Harnstoffgruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien bereits Monoamine und Diisocyanate im Molverhältnis 1:1 bzw. 2:1 vorliegen. Diese in Form der Harnstoffgruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien vorliegenden Monoamine und Diisocyanate gehen mit in die

Berechnung des Mengenverhältnisses Amin:Diisocyanat ein.
Sinngemäß die gleichen Ausführungen gelten bei Verwendung
von Biuretgruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien, wie
sie durch Umsetzung der genannten Harnstoffgruppen aufwei-
senden Zwischenprodukte mit weiterem Diisocyanat entstehen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren wird im all-
gemeinen wie folgt verfahren:

Man legt das Diisocyanat in einem geeigneten Reaktionsgefäß
vor und gibt das Amin bei Temperaturen von 0-100°C zu. Da-
bei beträgt das NCO/NH-Molverhältnis im allgemeinen 6:1 bis
30:1. Feste Amine werden über einen beheizten und flüssige
Amine über einen normalen Tropftrichter dosiert. Gasförmige
Amine werden eventuell zusammen mit einem Inertgasstrom in,
das Diisocyanat eingeleitet. Es bilden sich spontan die
entsprechenden Harnstoffe. Bei Einsatz von primären Aminen
fallen diese meistens zunächst aus und gehen durch Weiter-
reaktion zu Biureten bei 80-120°C in Lösung. Bei Einsatz
von sekundären Aminen bleibt die Reaktion bei Abwesenheit
des Katalysators auf der Stufe der zumeist in überschüssigem
Diisocyanat nicht vollständig löslichen Harnstoffe stehen. Die Katalysa-
torzugabe kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion erfolgen.
Man kann ihn z.B. mit dem Diisocyanat vorlegen, ihn als
Ammoniumsalz mit den Aminen eindosieren oder ihn erst nach
Beendigung der Vorreaktion zu Harnstoff- oder Biuretiso-
cyanaten zugeben. Danach wird das Reaktionsgemisch auf
90-140°C erhitzt und der Reaktionsverlauf durch Kontrolle
der NCO-Gehaltsabnahme verfolgt. Bei Verwendung von flüch-
tigen Katalysatoren, z.B. Chlorwasserstoff, kann zur Ver-
meidung von bei höheren Temperaturen möglichen Katalysator-

verlusten unter Druck gearbeitet werden.

Wenn die NCO-Abnahme dem gewünschten "Polyuretisierungsgrad" entspricht: d.h., wenn pro Aminogruppe die gewünschte Menge an NCO-Gruppen umgesetzt ist, wird die Reaktion beendet. Dies geschieht einfach durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 20-50°C. Die benötigten Reaktionszeiten hängen von der Art der Ausgangsprodukte, von der Temperatur und insbesondere von der Art und Menge des verwendeten Katalysators ab. Sie betragen im allgemeinen 1-20, vorzugsweise 2-8, Stunden. Nach Beendigung der Reaktion erhält man klare, farblose bis schwach gelblich gefärbte Reaktionslösungen.

Die Reaktionen werden meistens zu einem Zeitpunkt beendet, zu dem im Mittel pro Aminogruppe ca. 3 NCO-Gruppen verbraucht sind. Die Produkte haben dann unter Berücksichtigung der Polymerhomologen eine durchschnittliche Funktionalität von 3,5. Es ist jedoch möglich, einen höheren "Polyuretisierungsgrad" zu erreichen, d.h. pro Aminogruppe 4 und mehr NCO-Gruppen umzusetzen. Allerdings nehmen die Viskositäten der Produkte dann schnell zu.

Der Katalysator wird im allgemeinen durch Andestillieren des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt. Bei Verwendung von Halogenwasserstoffen als Katalysatoren kann die Beseitigung, insbesondere bei kleineren Katalysatormengen auch durch Zugabe äquimolarer Mengen Propylenoxid erfolgen. Ferner ist es möglich, den Katalysator durch z.B. Dünnschichtverdampfung zu entfernen, falls das Rohisocyanat von überschüssigem Diisocyanat befreit wird. Das Destillat der Dünnschichtdestillation, das dann neben dem Diisocyanat

den Katalysator enthält, kann als Ausgangsmaterial wiederverwendet werden.

Ist die Entfernung von überschüssigem Diisocyanat vorgesehen, so erfolgt sie meistens durch Dünnschichtverdampfung; sie
5 kann jedoch auch durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Hexan, Heptan etc. erreicht werden.

Die Rohisocyanate können als solche verwendet werden. In den meisten Fällen werden sie jedoch vorzugsweise durch Dünnschichtverdampfung oder Extraktion von monomeren Isocyanatanteilen befreit. Die monomerenfreien Produkte sind hellgelbe Öle oder auch feste Harze; der NCO-Gehalt beträgt 10-22 %.

Das Verfahren eignet sich vorzüglich für eine kontinuierliche Durchführung. In diesen Fällen werden mehrere Reaktionsgefäße in Form einer Kaskade hintereinandergeschaltet. Im
15 ersten Reaktionsgefäß werden die Ausgangsprodukte Diisocyanat und Amin bei ca. 60°C vermischt. Im zweiten Reaktionsgefäß wird bei ca. 80°C der Katalysator zugegeben. Im dritten und gegebenenfalls weiteren Reaktionsgefäßen findet
20 bei ca. 90-140°C die Weiterreaktion zum Polyisocyanat statt, wobei durch Steuerung der Temperatur und der Verweilzeit der angestrebte "Polyuretisierungsgrad" eingestellt wird.

Überschüssiges Diisocyanat und der Katalysator werden z.B. über einen Schlangenrohrverdampfer kombiniert mit nachgeschaltetem Dünnschichtverdampfer entfernt. Die aus Diisocyanat und Katalysator bestehenden Destillate werden vereinigt und wieder in den Prozeß zurückgeführt. Das Polyisocyanat wird als Rückstand der Dünnschichtdestillation gewonnen.

Wie bereits ausgeführt findet bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Abspaltung von Monoisocyanaten nicht statt. Sie kann jedoch teilweise stattfinden, wenn das erfindungsgemäße Verfahrensprodukt nach Beendigung der Reaktion von überschüssigem Diisocyanat bei erhöhter Temperatur (ca. 170°C) durch Dünnschichtverdampfung befreit wird. Aus diesem Grunde empfiehlt sich bei Verwendung von primären Monoaminen als Ausgangsmaterialien die Entfernung des überschüssigen, nicht umgesetzten Diisocyanats durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln wie z.B. n-Hexan. Bei Verwendung von sekundären Monoaminen als Ausgangsmaterialien ist eine derartige Extraktion nicht erforderlich, da in diesem Falle eine Abspaltung von Monoisocyanat aufgrund des andersartigen Aufbaus der Reaktionsprodukte ausgeschlossen ist.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Eigenschaften der erhaltenen modifizierten Polyisocyanate, insbesondere deren NCO-Funktionalität, NCO-Gehalt, sowie die Viskosität nicht nur durch Wahl der geeigneten Ausgangsmaterialien sondern besonders einfach durch Einstellung des "Polyuretisierungsgrades", d.h. der Zahl der pro Aminogruppe umgesetzten NCO-Gruppen gesteuert werden.

Bei der bevorzugten Verwendung von sekundären Monoaminen insbesondere mit aliphatisch bzw. cycloaliphatisch gebundenen Aminogruppen und aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanaten entstehen die bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte der eingangs angegebenen Formel. Bei der besonders bevorzugten Verwendung von Dialkylaminen mit C₁-C₄-Alkylresten bzw. von Piperidin, sowie von Hexamethylen-

diisocyanat als Ausgangsmaterialien bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehen die besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte der genannten allgemeinen Formel, in welcher die Reste R_1 - R_4 der genannten Definition der besonders bevorzugten Ausgangsmaterialien entsprechen und in welcher n für eine Zahl von 2 bis 8 steht.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte können insbesondere als Isocyanatkomponente bei der Herstellung von Polyurethan-kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren eingesetzt werden. Sie eignen sich sowohl zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen, als auch zur Herstellung von Elastomeren, Beschichtungen oder Verklebungen. Insbesondere bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte für das erstgenannte Einsatzgebiet erübrigt sich oft ein Abdestillieren des überschüssigen Diisocyanats nach Beendigung der erfindungsgemäßen Umsetzung. Die monomerenfreien erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte stellen hervorragende Rohstoffe zur Herstellung hochwertiger, wetterfester und lichtechter Lackierungen dar. Dies gilt insbesondere für die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte, die unter ausschließlicher Verwendung von aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Ausgangsmaterialien hergestellt worden sind.

Bezüglich der Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte als "Lackisocyanate" ist insbesondere ihre ausgezeichnete Verträglichkeit mit handelsüblichen Polyhydroxy-Polyacrylaten hervorzuheben. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte gegenüber bekannten Biuretpolyisocyanaten ist darin zu sehen, daß insbesondere

0000348

- 16 -

die aus sekundären Aminen hergestellten Produkte gegen Monomerenrückspaltung stabil sind, d.h. daß auch während der Lagerung bei erhöhter Temperatur (50°C) der Monomeren-gehalt der erfindungsgemäßen Polyisocyanate nicht ansteigt.

Beispiel 1

In einem 4 l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Kontaktthermometer wurden in 3024 g (18 Mol) 1,6-Diisocyanato-
hexan unter Stickstoffüberlagerung 135 g (3 Mol) Dimethyl-
amin eingeleitet, wobei die Temperatur im Reaktionsgefäß
5 auf ca. 60°C anstieg. Es bildete sich der entsprechende
Harnstoff, der bis auf geringe Restmengen nach Beendigung
der Aminzugabe gelöst war. Nun wurden 7 g (0,19 Mol) Chlor-
wasserstoff in 100 g 1,6-Diisocyanatohexan dem Reaktionsge-
misch zugefügt und die Temperatur auf 100°C erhöht. Der
10 NCO-Gehalt der nun klaren Reaktionslösung betrug 44 %
(entsprechend einem Verbrauch von 1 NCO-Gruppe pro Amino-
gruppe). Nach 2 Stunden war der NCO-Gehalt auf 40 % (ent-
sprechend einem Verbrauch von 2 NCO-Gruppen pro Aminogruppe)
15 und nach 4 Stunden auf 35 % (entsprechend einem Verbrauch
von 3,3 NCO-Gruppen pro Aminogruppe, entsprechend $n = 2,3$)
gesunken. Die Reaktionslösung wurde auf 50°C abgekühlt und
zur Bindung des hydrolysierbaren Chlors mit 11 g (0,19 Mol)
Propylenoxid versetzt. Die nachfolgende Dünnschichtdestilla-
tion ergab 1600 g 1,6-Diisocyanatohexan als Destillat und
20 1540 g Polyuretpolyisocyanat als Rückstand (NCO-Gehalt =
19,5 %; Viskosität bei 25°C = 5000 mPa·s; Restgehalt an
monomerem 1,6-Diisocyanatohexan = 0,60 %).

Anhand der Kontrolle des Monomergehalts von Produktproben,
25 die über längere Zeit bei 50°C gelagert wurden, zeigte sich,
daß das Polyisocyanat gegen Monomerenrückspaltung stabil
ist.

Lagerung (in Wochen)	1,6-Diisocyanatohexan (%)
-	0,60
1	0,72
5	4
	0,68
	6
	0,67

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 3024 g (18 Mol) 1,6-Diisocyanato-
 hexan unter Zusatz von 7 g (0,19 Mol) Chlorwasserstoff mit
 10 225 g (5 Mol) Dimethylamin umgesetzt. Nach 7 Stunden betrug
 der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 27,4 % (entsprechend
 einem Verbrauch von 3 NCO-Gruppen pro Aminogruppe ($n = 2$)).
 Nach der Dünnschichtverdampfung erhielt man neben 1000 g
 1,6-Diisocyanatohexan 2150 g Polyisocyanat (NCO-Gehalt =
 15 16,2 %; Viskosität bei 25°C = 30 000 mPa·s; Restmonomeren-
 gehalt = 0,3 %).

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 1008 g (6 Mol) 1,6-Diisocyanato-
 hexan unter Zusatz von 3 g (0,08 Mol) Chlorwasserstoff mit
 20 45 g (1 Mol) Dimethylamin umgesetzt. Nach 6 Stunden war der
 NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf 28 % gesunken (ent-
 sprechend einem Umsetzungsgrad von 5 NCO-Gruppen pro Amino-
 gruppe ($n = 4$)). Die Viskosität des Rohisocyanats betrug
 200 mPa·s/25°C.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden die in der Tabelle zusammengestellten Umsetzungen durchgeführt:

Isocyanat g (Mol)	Amin g (Mol)	Isocyanat/ Amin- Molverhältnis	Katalysator
3024 (18) HDI*	387 (3) Dibutylamin	6:1	4 g HCl
3024 (18) HDI	81 (2,6) Methylamin	7:1	4 g HCl
3024 (18) HDI	117 (2,6) Äthylamin	7:1	4 g HCl
1008 (6) HDI	85 (1) Piperidin	6:1	3 g HCl
3024 (18) HDI	135 (3) Dimethylamin	6:1	19 g Methan- sulfonsäure
1008 (6) HDI	45 (1) Dimethylamin	6:1	7 g Dimethyl- aminhydro- chlorid
2260 (10) X**	75 (1,67) Dimethylamin	6:1	4 g HCl
1776 (8) IPDI*** 672 (4) HDI	90 (2) Dimethylamin	6:1	3 g HCl

Fortsetzung Beispiel 4

Ausbeute (g) Polyisocyanat	NCO (%)	$\eta_{25^{\circ}C}$ (mPa·s)	Mono- meren- gehalt (%)	n
1670	17	1400	0,68	2,3
1340	19,5	9500	0,50	2,3
1390	19,3	6500	0,40	2,2
430	17,4	6500	0,45	2,1
1430	17,4	11000	0,31	2,5
500	18,4	7000	0,53	2,2
1010	14,3	4000	0,70	2,0
1200	17	1600 ^{.....}	0,62	2,1

Erklärungen zur Tabelle Beispiel 4

	*	HDI	entspricht 1,6-Diisocyanatohexan
	**	X	entspricht 6-Isocyanatocaprinsäure-2-isocyanato- äthylester
5	***	IPDI	entspricht 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl- cyclohexylisocyanat
	****		in Äthylglycolacetat/Xylol (1:1)

Beispiel 5 (Verwendungsbeispiel)

154 g einer 65%-igen Lösung eines stark verzweigten Poly-
 esters auf Basis Phthalsäureanhydrid und Trimethylolpropan
 (Hydroxylgehalt 8 %) in Äthylglycolacetat/Xylol (1:1) wurden
 5 nach Zugabe von 1 g eines tertiären Amins als Katalysator
 und 0,4 g Cellulosebutyrat-propionat als Verlaufmittel mit
 220 g eines Lösungsmittelgemisches aus Methyläthylketon,
 Butylacetat, Äthylglycolacetat und Toluol (4:1:4:1) verdünnt.
 Hierzu wurden 135 g einer 75 %igen Lösung des Polyisocyanats
 10 aus Beispiel 1 in Äthylglycolacetat/Xylol (1:1) gegeben
 (NCO/OH-Molverhältnis = 1:1). Die fertige Lacklösung wurde
 dann auf Stahlbleche aufgetragen, wo die Lackfilme bei
 Raumtemperatur aushärteten. Die durchgehärteten Klarlack-
 filme waren kratzfest, elastisch und gegen Lösungsmittel
 15 wie Toluol, Äthylglycolacetat, Äthylacetat oder Aceton be-
 ständig. Sie hatten ferner folgende Eigenschaften:

	Schichtdicke	ca. 50 μ
	Erichsentiefung (DIN 53156)	
	nach 2 Tagen	8,8 mm
20	nach 5 Tagen	8,5 mm
	nach 14 Tagen	8,4 mm
	Pendelhärte (DIN 53157)	
	nach 2 Tagen	215 Sekunden
25	nach 5 Tagen	225 Sekunden
	nach 14 Tagen	223 Sekunden

Beispiel 6 (Verwendungsbeispiel)

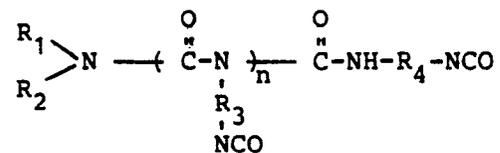
Es wurden 154 g der im Beispiel 5 beschriebenen Polyester-
 lösung mit 100 g Titandioxid (Rutiltyp) zu einer Paste ver-
 arbeitet. Dieser Paste wurden neben Katalysator und Verlaufs-
 5 mittel 120 g des schon beschriebenen Lösungsmittelgemisches
 zugefügt. Die so erhaltene Mischung wurde mit 135 g einer
 75 %igen Lösung des Polyisocyanats aus Beispiel 1 in Äthyl-
 glycolacetat/Xylol (1:1) versetzt und in dünner Schicht
 auf Stahlbleche aufgetragen. Die pigmenthaltigen Lackfilme
 10 härteten bei Raumtemperatur durch. Sie zeichneten sich durch
 Kratzfestigkeit und Lösungsmittelresistenz aus und hatten
 verglichen mit den Klarlackfilmen folgende Eigenschaften:

	Schichtdicke	ca. 50 /u
	Erichsentiefung (DIN 53156)	
15	nach 2 Tagen	9,1 mm
	nach 6 Tagen	8,5 mm
	nach 14 Tagen	8,9 mm
	Pendelhärte (DIN 53157)	
	nach 2 Tagen	175 Sekunden
20	nach 5 Tagen	180 Sekunden
	nach 14 Tagen	179 Sekunden

Patentansprüche

- 5 1) Verfahren zur Herstellung von modifizierten, Triuret- oder höhere Polyuretgruppen aufweisenden organischen Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre oder sekundäre Monoamine mit überschüssigen Mengen an organischen Diisocyanaten unter Ausbildung von Triuret- oder höheren Polyuretgruppen und unter Einbau des bezüglich der Umsetzung indifferenten Restes des Amins in das Verfahrensprodukt zur Reaktion bringt.
- 10 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monoamine aliphatische oder cycloaliphatische Monoamine bzw. deren Gemische verwendet.
- 15 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Diisocyanate aliphatische und/oder cycloaliphatische ~~Diisocyanate~~ verwendet.
- 20 4) Abänderung der Verfahren gemäß Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle der Amine deren Harnstoff- und/oder Biuretgruppen, sowie den bezüglich der Umsetzung indifferenten Rest der Amine aufweisende Umsetzungsprodukte mit organischen Diisocyanaten verwendet.
- 25 5) Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von starken, mit Isocyanaten ein gemischtes Carbamidsäureanhydrid bildenden Säuren durchführt.

6) Verbindungen der Formel



in welcher

- 5 R_1 und R_2 für gleiche oder verschiedene Reste stehen
und aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit
1-20 Kohlenstoffatomen oder cycloaliphatische
Kohlenwasserstoffreste mit 4-20 Kohlenstoff-
atomen bedeuten, oder wobei die beiden Reste
zusammen mit dem Stickstoffatom einen gege-
10 benenfalls weitere Heteroatome aufweisenden
heterocyclischen Ring mit 5-6 Ringgliedern
bilden können,
- R_3 und R_4 für gleiche oder verschiedene Reste stehen
und aliphatische oder cycloaliphatische Koh-
15 lenwasserstoffreste mit 4-20 Kohlenstoffatomen
bedeuten und
- n eine Zahl von 2 bis 8 bedeutet.

7) Verbindungen der Formel gemäß Anspruch 6, wobei

- 20 R_1 und R_2 für gleiche oder verschiedene Reste stehen
und einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest
mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit
dem Stickstoffatom einen Piperidinrest bedeu-
ten,
- R_3 und R_4 jeweils für Hexamethylenreste stehen und
25 n für eine Zahl von 2 bis 8 steht.

0000348

- 26 -

- 8) Verwendung der gemäß Anspruch 1 zugänglichen, modifizierten Polyisocyanate als Isocyanatkomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 3 284 479</u> (WINDEMUTH, WAGNER) * Ansprüche 1-4 *	1	C 07 C 127/24 C 08 G 18/80
A	<u>DE - B - 1 227 004</u> (BAYER) * Anspruch *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			C 07 C 127/24 C 08 G 18/80
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	30-08-1978	GAUTIER	