



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 13 564 T2 2004.09.30

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 129 120 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 13 564.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR99/02350

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 946 283.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/20477

(86) PCT-Anmeldetag: 01.10.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.04.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.09.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 10.12.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 30.09.2004

(51) Int Cl.⁷: C08G 18/28
C08G 18/80

(30) Unionspriorität:

9812389 02.10.1998 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Rhodia Chimie, Boulogne Billancourt, FR

(72) Erfinder:

BERNARD, Jean-Marie, 69440 Mornant, FR

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE POLYISOCYANATE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue modifizierte Polyisocyanatderivate. Sie betrifft insbesondere neue Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Isocyanatfunktion aufweisen, die durch eine Gruppe mit einer vernetzenden Funktionalität modifiziert ist, wobei die vernetzende Funktion eine cyclische Carbonatgruppe ist.
- [0002] Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Derivate sowie die Verwendung dieser Derivate bei der Herstellung von Überzügen.
- [0003] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere mono-, oligo- oder polymere Verbindungen, die Isocyanatfunktionen tragen, von denen mindestens eine durch eine Gruppe mit vernetzender Funktionalität modifiziert ist, wobei die vernetzende funktionelle Gruppe auch als vernetzender funktioneller Zweig bezeichnet wird.
- [0004] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser neuen modifizierten Polyisocyanatderivate. Sie bezieht sich weiterhin auf die Verwendung der obigen Derivate in Zusammensetzungen, die für die Herstellung von Polymeren nützlich sind, insbesondere von Polykondensaten und vernetzten Produkten, die sich durch die Reaktion der genannten Polyisocyanate mit geeigneten nucleophilen Co-Reagenzien ergeben. Diese Herstellung wird bei technischen Anwendungen ausgenutzt, die für Überzüge beliebiger Art, insbesondere solche auf Textilien, Glas, Papier, Metallen, Baumaterialien, und Anstriche.
- [0005] Es ist bekannt, daß man die Isocyanatfunktionen mit "Maskierungsmitteln" maskieren kann, die gelegentlich auch als "Blockierungsmittel" bezeichnet werden.
- [0006] Die Nützlichkeit der Maskierung von Isocyanatfunktionen (welche Maskierung gelegentlich auch als Blockierung bezeichnet wird) oder ihre Notwendigkeit, erklärt sich durch eine zu hohe Reaktivität bei Raumtemperatur des Isocyanats gegenüber bestimmten Co-Reagenzien oder gegenüber einem reaktiven Lösungsmittel oder einer im allgemeinen kontinuierlichen Trägerphase im Fall von Emulsionen oder von Suspensionen, wie Wasser. Diese erhöhte Reaktivität ist häufig sehr unangenehm, insbesondere bei bestimmten Polyurethan-Anwendungen, namentlich bei Anstrichen, da dies Konditionierung und gelegentlich eine getrennte Handhabung des Isocyanat-Comonomeren erforderlich macht. Hierdurch ergibt sich eine schwierige Anwendung.
- [0007] Man bezeichnet in klassischer Weise ein "Maskierungsmittel" einer Isocyanatfunktion eine Verbindung, die dazu in der Lage ist, diese Funktion bei niedriger Temperatur zu maskieren, um zu verhindern, daß sie mit einer Gruppe reagiert, und sich bei erhöhter Temperatur wieder freisetzt zur Wiederherstellung der ursprünglich vorhandenen Isocyanatfunktion.
- [0008] Die "vernetzende" modifizierende Gruppe der vorliegenden Erfindung bildet keine solche Gruppe, indem sie sich bei den Vernetzungsbedingungen der Isocyanatfunktion, bei denen die sie tragende Verbindung reagieren würde, nicht freisetzt.
- [0009] Andererseits ist diese Gruppe bei entsprechenden Bedingungen dazu in der Lage, eine funktionelle Gruppe freizusetzen, die ihrerseits dazu in der Lage ist, mit einer reaktiven Funktion zu reagieren, was insbesondere zu einer Vernetzungsreaktion führt.
- [0010] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung von neuen Polyisocyanatderivaten, die dazu in der Lage sind, mit einer geeigneten nucleophilen Gruppe zu reagieren und unterschiedliche Schaumvernetzungsmittel ergeben, ohne daß sie die Nachteile von freien Isocyanatgruppen aufweisen.
- [0011] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, Polyisocyanate zu schaffen, die eine vernetzende funktionelle Gruppe oder einen vernetzenden funktionellen Zweig aufweisen und die wenig toxisch sind.
- [0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht darin, neue modifizierte Polyisocyanatderivate anzugeben, die mindestens eine vernetzende funktionelle Gruppe aufweisen und die in kostengünstiger Weise hergestellt werden können.
- [0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Schaffung von neuen Polyisocyanaten, die eine vernetzende funktionelle Gruppe aufweisen, die den Zugang zu gegebenenfalls vernetzten Polymeren (oder besser Polykondensaten) ermöglichen und mit welchen die Anwendungserfordernisse erfüllt werden können.
- [0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Polymeren oder vernetzten Produkten ausgehend von den modifizierten Polyisocyanaten, die eine vernetzende Gruppe aufweisen, wie sie oben definiert worden ist.
- [0015] Aus der EP 0 419 114 ist die Verwendung von cyclischen Carbonaten als Expansionsmittel von Schäumen bekannt, die man ausgehend von organischen Polyisocyanaten, insbesondere aromatischen Polyisocyanaten, erhält.
- [0016] Bei den Bedingungen der Anwendung der nach diesem Dokument verwendeten cyclischen Carbonate, die insbesondere die Anwendung eines basischen Katalysators umfassen, reagieren die Carbonate mit der Isocyanatgruppe der Polyisocyanatverbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Polyols unter gleichzeitiger Freisetzung von CO₂, was zu einer Expansion des Schaums führt, gegebenenfalls vom Typ eines Polyurethans.

[0017] Die EP 337 926 beschreibt ganz allgemein wäßrige Emulsionen von geradkettigen Polymeren, wobei die Polymere unterschiedlicher Art sind und am Ende der Kette mindestens zwei Cyclocarbonatgruppen aufweisen, welche dazu bestimmt sind, eine Verlängerung der Kette durch Reaktion mit einer Epoxygruppe zu ermöglichen.

[0018] Die Arbeiten der Erfinder haben in überraschender Weise gezeigt, daß cyclische Carbonate durch Reaktion mit Polyisocyanaten nicht zu einem Schaum führen können, sondern zu stabilen modifizierten Polyisocyanaten, die eine cyclische Carbonatgruppe aufweisen, welche durch weitere Reaktion mit einer reaktiven Wasserstoffatom aufweisenden Verbindung zu nicht expandierten Überzügen für technische Konstruktionen führen, insbesondere Anstriche oder Lacke.

[0019] Weiterhin können die in dieser Weise modifizierten Polyisocyanate durch Reaktion mit einem reaktiven nucleophilen Molekül unter Verbrauch einer Alkoholfunktion zu Vernetzungsreaktionen führen.

[0020] Die in dieser Weise modifizierten Polyisocyanate sind während einer Zeitdauer von mehr als einem Tag, mit Vorteil mehr als einer Woche, und vorzugsweise mehr als einem Monat und noch bevorzugter mehr als drei Monaten bei den üblichen Lagerungsbedingungen und in Abwesenheit von reaktiven nucleophilen Verbindungen chemisch stabil.

[0021] Eine bevorzugte vernetzende Gruppe ist jene, die man durch Reaktion einer Isocyanatfunktion mit dem Carbonat von Glycerol erhält.

[0022] Eine weitere bevorzugte Gruppe ist jene, die man durch Reaktion einer Isocyanatfunktion mit Fettsäurecarbonaten oder deren Estern, wie dem 8,9-Carbonat der Ölsäure, erhält.

[0023] Die erfindungsgemäßen modifizierten Isocyanatderivate umfassen:

- Polyisocyanatverbindungen, die eine Isocyanuratgruppe aufweisen und auch als Trimere bezeichnet werden;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Uretidindiongruppe aufweisen und auch als Dimere bezeichnet werden;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Biuretgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Carbamatgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Allophanatgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Estergruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Amidgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Harnstofffunktion aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Imino-cyclo-oxa-diazin-dion-Funktion aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine Cyclo-oxa-diazin-trion-Funktion aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die mindestens eine maskierte Isocyanatgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivate, die eine Kombination aus einer oder mehreren der oben erwähnten Gruppen, insbesondere eine Isocyanuratgruppe, aufweisen.

[0024] Man spricht ganz allgemein von Trikondensaten von polyfunktionellen Isocyanaten zur Bezeichnung von Produkten, die man durch (Cyclo)kondensation, insbesondere Cyclo(trimerisierung) eines oder mehrerer gleichartiger oder verschiedener Isocyanat-Monomere und gegebenenfalls eines weiteren Monomeren erhält.

[0025] Im allgemeisten Fall umfassen diese Verbindungen eine Isocyanuratgruppe oder eine Biuretgruppe.

[0026] Ganz allgemein besitzen die erfindungsgemäßen Polyisocyanate ein Molekulargewicht von weniger als 7500, mit Vorteil weniger als 3500 und noch bevorzugter von weniger als 2500.

[0027] Die monomeren Isocyanate, die in der Zusammensetzung der verschiedenen angegebenen modifizierten Verbindungen eingesetzt werden, können aliphatisch, cycloaliphatisch und arylaliphatisch sein:

Die modifizierten Polyisocyanate, wie sie oben definiert worden sind, können aus den Produkten der Kondensation von gleichartigen oder verschiedenartigen Isocyanatmolekülen bestehen, wobei man dann von Homopolyisocyanaten bzw. Heteropolyisocyanaten spricht, oder aber auch aus Mischungen von verschiedenartigen Homopolyisocyanaten und/oder verschiedenen Heteropolyisocyanaten.

[0028] Die erfindungsgemäß bevorzugten Polyisocyanate sind jene, bei denen mindestens eine, mit Vorteil zwei, noch bevorzugter drei der nachfolgenden Bedingungen erfüllt sind:

- Mindestens eine, mit Vorteil zwei, der freien NCO-Gruppen, die mit der erfindungsgemäßen vernetzenden Gruppe reagiert haben, sind über ein gesättigtes Kohlenstoffatom (sp^3) mit einem Kohlenwasserstoffgerüst verbunden;
- mindestens ein, mit Vorteil zwei der genannten gesättigten Kohlenstoffatome (sp^3) ist Träger mindestens eines, mit Vorteil von zwei Wasserstoffatomen (mit anderen Worten hat es sich gezeigt, daß man bessere Ergebnisse erzielt, wenn das die Isocyanatfunktion tragende Kohlenstoffatom Träger eines Wasserstoffatoms ist, vorzugsweise von zwei Wasserstoffatomen); es ist weiterhin bevorzugt, daß die genannten gesättigten Kohlenstoffatome (sp^3) entweder zu einem Drittel, mit Vorteil zu mindestens der Hälfte, noch bevorzugter zu zwei Dritteln über ein Kohlenstoffatom, welches seinerseits mindestens ein Wasserstoffatom, vorzugsweise zwei, aufweist, an das Gerüst gebunden ist;

– sämtliche Kohlenstoffatome, über welche die Isocyanatfunktion an das Kohlenwasserstoffgerüst gebunden sind, sind entweder gesättigte Kohlenstoffatome (sp^3), welche mit Vorteil teilweise, vorzugsweise in der Gesamtheit Träger eines Wasserstoffatoms, vorzugsweise von zwei Wasserstoffatomen sind; wobei es weiterhin bevorzugt ist, daß die gesättigten Kohlenstoffatome (sp^3) entweder zu mindestens dem Drittel, mit Vorteil zu mindestens der Hälfte, und noch bevorzugter zu mindestens zwei Dritteln, über ein Kohlenstoffatom an das Gerüst gebunden sind, welches seinerseits mindestens ein Wasserstoffatom, vorzugsweise zwei aufweist.

[0029] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Polyisocyanate, deren NCO-Funktionen durch eine der definierten vernetzenden Gruppen modifiziert sind, aus Produkten der Homo- oder Hetero-Kondensation von Alkylendiisocyanat ausgewählt, die insbesondere Produkte vom Typ "BIURET" und vom Typ "TRIMERE" oder auch "PREPOLYMER" mit einer Isocyanatfunktion umfassen, die insbesondere Harnstoff-, Urethan-, Allophanat-, Ester- und Amidfunktionen aufweisen, und aus Mischungen ausgewählt, die diese enthalten.

[0030] Es kann sich beispielsweise um Polyisocyanate handeln, die von der Anmelderin unter der Bezeichnung "TOLONATE®" vertrieben werden.

[0031] Ganz allgemein sind die bevorzugten Polyisocyanate die Produkte der Homo- oder Hetero-Kondensation der folgenden monomeren Isocyanate:

- Polymethylendiisocyanate und insbesondere 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-1,5-pentamethylene-diisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylene-diisocyanat, 3,5,5-Trimethyl-1,6-hexamethylene-diisocyanat, 1,12-Dodecan-diisocyanat, Isocyanato-(4)-methyl-1,8-octylen-diisocyanat (TTI oder NTI);
- Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diisocyanat, 3,3,5-Trimethyl-1-isocyanato-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), IPDI), Bis-isocyanatomethylnorbornan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan (BIC), H₁₂-MDI und Cyclohexyl-1,4-diisocyanat;
- Arylendialkylendiisocyanate, wie OCN-CH₂- \varnothing -CH₂-NCO; oder aber auch aromatische Verbindungen, wie Toluulen-diisocyanat.

[0032] Die aromatischen Isocyanate sind nicht bevorzugt.

[0033] Wenn die Polyisocyanate relativ schwer sind, das heißt, wenn sie mindestens vier Isocyanatfunktionen aufweisen, ist mindestens eine Isocyanatfunktion mit Vorteil durch eine vernetzende Gruppe, wie sie oben definiert worden ist, modifiziert oder befindet sich in einer Mischung aus mehreren Verbindungen, welche Isocyanatfunktionen tragen, wobei die ersten Bedingungen die folgenden sind:

- Mindestens ein Drittel, mit Vorteil zwei Drittel, und noch bevorzugter vier Fünftel der freien NCO-Funktionen oder jener, die eine vernetzende Gruppe aufweisen, wie sie oben definiert worden ist, sind über ein gesättigtes Kohlenstoffatom (sp^3) an ein Kohlenwasserstoffgerüst gebunden.
- Mindestens ein Drittel, mit Vorteil zwei Drittel, noch bevorzugter vier Fünftel der genannten gesättigten Kohlenstoffatome (sp^3) sind Träger mindestens eines und mit Vorteil von zwei Wasserstoffatomen (mit anderen Worten hat es sich gezeigt, daß man die besten Ergebnisse erzielt, wenn das die Isocyanatfunktion tragende Kohlenstoffatom auch Träger eines Wasserstoffatoms, vorzugsweise von zwei Wasserstoffatomen ist).

[0034] Es ist weiterhin bevorzugt, daß die genannten gesättigten Kohlenstoffatome (sp^3) mindestens zu einem Drittel, mit Vorteil zu mindestens der Hälfte, und noch bevorzugter zu mindestens zwei Dritteln über ein Kohlenstoffatom an das Gerüst gebunden ist, welches seinerseits Träger mindestens eines Wasserstoffatoms, bevorzugter von zwei, ist.

[0035] Insbesondere werden Mischungen angestrebt, bei denen die (quasi)-Gesamtheit der freien Isocyanatfunktionen oder jene, die eine vernetzende Gruppe aufweisen, wie sie oben definiert worden ist, den oben angegebenen Kriterien entsprechen.

[0036] Die erfindungsgemäß nicht modifizierten Isocyanatfunktionen können entweder frei sein oder mit Hilfe einer üblichen thermolabilen maskierenden Gruppe maskiert sein.

[0037] Im Rahmen der Erfindung bezeichnet man ein Maskierungsmittel als eine Gruppe, die mit einer Isocyanatfunktion in der Weise reagiert, daß die maskierte Isocyanatverbindung bei einer Temperatur von mindestens 50°C, mit Vorteil von mindestens 60°C und noch bevorzugter von mindestens 70°C und im Höchstfall von 350°C, mit Vorteil bei weniger als 250°C und noch bevorzugter bei höchstens 200°C, wobei die höchsten Temperaturen für Flash-Vernetzungsverfahren zutreffen und nach einer Dauer des Erhitzens, die zwischen einigen Sekunden und einigen Stunden, vorteilhafterweise 10 Sekunden und 20 Minuten liegen, zu einer "Freisetzung" von mindestens 50% der maskierenden Gruppe führt, bei dem Octanol-Test, dessen Ausführung nachfolgend beschrieben wird.

[0038] Im allgemeinen betrachtet man als maskierte Isocyanatverbindungen sämtliche Verbindungen, die zu einer Freisetzung des Maskierungsmittels unter Wiederherstellung der Isocyanatbindung oder ihrer Umwand-

lung in eine Urethanbindung, wenn ein primärer oder sekundärer aliphatischer Alkohol vorhanden ist, oder zu einer Harnstoffbindung, wenn eine aliphatische primäre oder sekundäre Aminfunktion vorhanden ist, führt.

[0039] In Gegenwart von aktiven oder thermisch oder durch Oxidation aktivierbaren latenten Katalysatoren werden die Freisetzungskinetiken beschleunigt oder die Regenerierungstemperaturen der Isocyanatfunktion (durch Freisetzung der maskierenden Gruppe) abgesenkt.

[0040] Beispielsweise ergibt dann, wenn die maskierende Gruppe Imidazol ist, der Octanol-Test einen Freisetzungsgrad von 50% unter Bildung von entsprechend 50% Octylcarbamid bei 80°C und 100% bei 100°C, wobei 2-Hydroxy-pyridin entsprechende Ergebnisse von 90% bzw. 100% bei diesen Temperaturen ergibt.

[0041] In Gegenwart von 0,1% Dibutylzinn wird der Deblockierungsgrad des Imidazols bei 80°C um 90% erhöht.

[0042] Man kann insbesondere maskierende Gruppen vom heterocyclischen (Poly)-Stickstoff-haltigen Typ nennen, wie Imidazol, Pyrazol, 1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol, wobei die Heterocyclen gegebenenfalls Substituenten aufweisen; oder auch Lactame, Phenol, die gegebenenfalls substituiert sind, wie p-Hydroxybenzoate und Oxime, insbesondere das Oxim von Methylethylketoxim (MEKO), das Oxim von Methylpyruvat, das Oxim von Ethylpyruvat (POME) und Cyclohexanon-oxim.

[0043] Die maskierenden Gruppen umfassen gegebenenfalls ionische saure Funktionen, wie Carbonsäurefunktionen, Sulfonsäurefunktionen oder ionische basische Funktionen, wie tertiäre Aminfunktionen. Diese ionischen Gruppen sind besonders interessant, da sie die Realisierung bestimmter Arten von Formulierungen erleichtern, wie die Herstellung von Pulvern oder von wässrigen Dispersionen oder Lösungen.

[0044] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Polyisocyanate oder genauer die erfindungsgemäße Polyisocyanat-Zusammensetzung mindestens zwei unterschiedliche maskierende Gruppen, die in der Weise ausgewählt sind, daß bei dem Octanol-Test bei 100°C das nachfolgende Verhältnis:

$$D = \frac{\text{Prozentsatz des sich als erstes bei } 110^\circ\text{C abspaltenden Maskierungsmittels}}{\text{Prozentsatz des sich als letztes bei } 110^\circ\text{C abspaltenden Maskierungsmittels}}$$

größer ist als 4/3, mit Vorteil größer als 1,5 und noch bevorzugter größer als 2, beträgt.

[0045] Die maskierenden Gruppen können insbesondere ein Oxim und ein Triazol (1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol) sein, wobei das Oxim mit Vorteil Methylethylketoxim, Methylamylketoxim, das Oxim von Methylpyruvat oder das Oxim von Ethylpyruvat ist.

[0046] Die erfindungsgemäßen modifizierten Isocyanatderivate liegen in flüssiger Form oder in Form eines Pulvers vor.

[0047] Die erfindungsgemäßen modifizierten Isocyanatderivate können dadurch hergestellt werden, daß man dem Fachmann gut bekannte Verfahrensweisen anwendet zur Kondensation eines Polyisocyanats, welches eine Gruppe aufweist, ausgewählt aus Carbamat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan- und Allophanatgruppen, mit einer Verbindung ausgewählt aus vizinalen Diolen und aktivierten Carbonylierungsreagenzien, wobei die die Carbonylgruppe aktivierenden Moleküle, die nach der Reaktion der Carbonatbildungreaktion freigesetzt werden, gegebenenfalls als Maskierungsmittel für die Isocyanatfunktion dienen können. Man kann in dieser Weise als Beispiele von aktivierten Carbonylverbindungen solche nennen, wie Carbonyldiimidazol, Carbonyl-1,2,4-triazol, Carbonyl-di-methyl-ethyl-ketoxim und N,N'-Disuccinimidyl-carbonat. Die nach der Reaktion mit dem Diol und der Bildung des Carbonats freigesetzten Verbindungen, wie Imidazol, 1,2,4-Triazol, Methyl-ethyl-ketoxim sind als Maskierungsmittel für Isocyanatfunktionen bekannt.

[0048] Eine bevorzugte Gruppe von modifizierten erfindungsgemäßen Isocyanaten wird durch Diisocyanatderivate gebildet, wie sie oben definiert worden sind, die mindestens einen Teil der Isocyanatfunktionen tragen, vorzugsweise 100 bis 1 Gew.-%, mit Vorteil 100 bis 30 Gew.-%, die durch eine vernetzende Gruppe modifiziert sind, wie sie oben definiert worden ist, und die gegebenenfalls mindestens 1 Gew.-%, mit Vorteil mindestens 5 Gew.-%, bevorzugter 10 Gew.-% und bis zu 99 Gew.-%, mit Vorteil bis zu 95 Gew.-% und noch bevorzugter bis zu 70 Gew.-% mit Isocyanatfunktionen modifiziert sind, die durch eine maskierende Gruppe, wie sie oben definiert worden ist, modifiziert sind.

[0049] Diese Isocyanatderivate können insbesondere in Form von Pulvern oder in wässrigem Medium eingesetzt werden.

[0050] Die erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zusammensetzungen können aus einer Mischung gebildet sein, die mindestens 1% und höchstens 99%, vorzugsweise mindestens 10% und höchstens 90%, eines erfindungsgemäßen Polyisocyanats, welches überwiegend die vernetzende Gruppe trägt, und mindestens 1% und höchstens 99%, vorzugsweise mindestens 10% und höchstens 90% eines weiteren Polyisocyanats, welches überwiegend eine vernetzende Gruppe aufweist, und/oder ein weiteres Molekül, welches von einem Isocyanat abgeleitet ist, welches freie und/oder maskierte Isocyanatfunktionen aufweist und keine vernetzende Gruppe trägt, enthält.

[0051] In besonders vorteilhafter Weise werden die vernetzende Gruppe und die freie und/oder maskierte NCO-Gruppe durch das gleiche (Poly)isocyanatmolekül getragen.

[0052] Weiterhin können die maskierenden Mittel für die Isocyanatfunktionen ionische Gruppen tragen, und

insbesondere Carboxylgruppen oder tertiäre Aminogruppen, wobei diese ionischen Gruppen teilweise oder vollständig in die Salzform überführt sein können.

[0053] Die Verbindungen können freie Isocyanatgruppen aufweisen, insbesondere mindestens 1% und vorteilhafterweise mindestens 5% und noch bevorzugter mindestens 10% und bis zu 99%, vorzugsweise bis zu 70 Gew.-%.

[0054] Eine zweite Gruppe von erfindungsgemäß bevorzugten modifizierten Isocyanaten wird durch Trikondensat-Mischungen von polyfunktionellen Isocyanaten gebildet, vorzugsweise echten (die durch die theoretische (Cyclo)trimerisierung von drei monomeren Isocyanatmolekülen und gegebenenfalls anderen Monomeren, die einen Isocyanurat- und/oder Biuret-Ring aufweisen, gebildet worden sind) und durch Allophanate und/oder Dimere und/oder Harnstoffe, Urethane, Biuretverbindungen, Carbamate, die mindestens einen Teil von vorzugsweise 1 bis 100%, vorteilhafterweise 30 bis 100 Gew.-%, von Isocyanatfunktionen tragen, die durch eine vernetzende Gruppe modifiziert worden sind, wie es oben definiert worden ist.

[0055] Die Verbindungen können freie Isocyanatfunktionen aufweisen, insbesondere 1 bis 99 Gew.-%, mit Vorteil 5 bis 70 Gew.-%.

[0056] Eine dritte Gruppe von bevorzugten Verbindungen wird durch die physikalischen Mischungen von mehreren polyfunktionellen Isocyanat-Trikondensaten mit Allophanaten, Uretindionen, Dimeren gebildet, die 100 bis 1 Gew.-%, vorteilhaft 70 bis 1 Gew.-% Isocyanatgruppen aufweisen, die durch eine erfindungsgemäße vernetzende Gruppe modifiziert worden sind, und 1 bis 99 Gew.-%, vorteilhaft 5 bis 70 Gew.-% Isocyanatfunktionen, die durch eine maskierende Gruppe, wie sie oben definiert worden ist, maskiert sind.

[0057] Eine vierte Gruppe von erfindungsgemäß modifizierten Isocyanatderivaten wird durch die modifizierten Isocyanate gebildet, die freie Isocyanatgruppen und/oder maskierte Isocyanatgruppen sowie Allophanat- und/oder Uretindiongruppen tragen.

[0058] Die Verbindungen können insbesondere 1 bis 99 Gew.-%, mit Vorteil 5 bis 70 Gew.-%, freie Isocyanatfunktionen aufweisen.

[0059] In den oben erwähnten Mischungen können die verschiedenen polyfunktionellen Verbindungen durch die Polykondensation von mehreren identischen oder unterschiedlichen Monomeren gebildet sein.

[0060] Im Fall von Mischungen von polyfunktionellen Isocyanaten können die verschiedenen polyfunktionellen Isocyanate erhalten werden ausgehend von unterschiedlichen Isocyanaten oder von Mischungen von unterschiedlichen Isocyanaten.

[0061] Man kann beispielsweise eine Mischung aus HDI-Isocyanaten und Butyl-allophanaten und HMDI verwenden.

[0062] Man kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen auch rohe Mischungen der (Cyclo)kondensation von Ausgangs-Isocyanaten mit sich selbst (Dimerisierung, Trimerisierung) vor der Eliminierung oder nach der teilweisen Eliminierung des oder der nicht umgesetzten Ausgangs-Isocyanatmonomeren verwenden. Diese rohen Mischungen sind durch die Tatsache gekennzeichnet, daß der gewichtsmäßige Prozentsatz des oder der Ausgangs-Isocyanatmonomeren, bezogen auf die Gesamtheit der Produkte der Mischung zwischen 1 und 95%, vorzugsweise zwischen 5 und 80% liegt.

[0063] In gleicher Weise kann man Mischungen verwenden, die von diesen rohen Mischungen der (Cyclo)kondensation von Isocyanaten erhalten worden sind. Unter einer abgeleiteten Mischung versteht man das Produkt der Reaktion der Verbindungen der rohen Mischung mit nucleophilen Verbindungen oder Verbindungen, die Hydroxyl-, Sulfhydryl- oder Amino-Funktionen tragen, die dazu in der Lage sind, mit den Isocyanatfunktionen der Verbindungen der Mischung zu reagieren.

[0064] Im allgemeinen sind die verwendeten Isocyanat-Zusammensetzungen Mischungen verschiedener Moleküle, die durch Polymerisation oder durch Polykondensation erhalten worden sind, was oben als bevorzugt beschrieben worden ist, und sich auf die Bruchwerte und statistischen Werte bezieht.

[0065] Die freien Isocyanatfunktionen oder jene, die ausgehend von der Gruppe freigesetzt worden sind, können durch Kondensation mit Verbindungen mit Gruppen mit mobilem Wasserstoff, insbesondere Polyolen oder Polyaminen oder Polysulfhydrinen, Präpolymere bilden, mit seitenständigen Carbonatfunktionen und endständigen freien Isocyanatfunktionen oder Alkoholen oder Aminen und Sulfhydrinen entsprechend dem NCO/XH-Verhältnis, wobei X die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

[0066] Nach der Öffnung der vernetzenden Gruppe mit einem geeigneten Reagens kann das in dieser Weise erhaltene Präpolymere anschließend vernetzt werden.

[0067] Die Funktionen, die mit der erfindungsgemäß vernetzenden Gruppe reagieren, sind Alkoholfunktionen, primäre oder sekundäre Aminfunktionen, Stickstoff-haltige heterocyclische Verbindungen, die ein reaktives Wasserstoffatom aufweisen, Oxime oder Phenole, vorzugsweise Phenate oder Carboxylate. Vorzugsweise verwendet man Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine, Stickstoffhaltige Heterocyclen, beispielsweise die Guanidine oder deren Salze, die durch Ringöffnung reagieren.

[0068] Zur Bildung von Polyurethan-Netzen oder -Filmen kann man diese Präpolymere mit vorzugsweise insbesondere primären oder sekundären Di- oder Polyaminen umsetzen. Man erhält in dieser Weise ein Netzwerk mit seitenständigen Hydroxylfunktionen, welche entweder mit sich selbst mit den in dem Medium vorhandenen

NCO-Gruppen vernetzen können oder eine Aufpropfung ermöglichen oder eine Vernetzungsreaktion mit reaktiven Mischungen mit solchen Funktionen.

[0069] In gleicher Weise kann man diese Produkte, die freie Isocyanatfunktionen und Carbonatfunktionen aufweisen, mit Aminen umsetzen zur Bildung von Polyharnstoff-Urethannetzen mit seitenständigen Hydroxylfunktionen und/oder Carbonatresten. Wenn die Menge der Isocyanatfunktionen größer ist als die Menge der Amine, können die durch Öffnung des Carbonatrings freigesetzten Alkoholfunktionen mit überschüssigen Isocyanatfunktionen reagieren. Die Geschwindigkeit der Öffnung des Carbonatrings ist eine Funktion des Amins und der Reaktivität des Isocyanats mit diesem Amin.

[0070] In bestimmten Fällen reagiert das Amin bevorzugt mit der Carbonatfunktion vor der Reaktion mit der Isocyanatfunktion. Es ergibt sich daher die Möglichkeit, eine Reaktion der Isocyanatfunktion mit den freigesetzten Alkoholfunktionen zu erreichen.

[0071] Die Ringöffnungsreaktion mit einem Amin führt zur Bildung einer Carbamat-Bindung unter Freisetzung einer freien OH-Funktion.

[0072] In bestimmten Fällen kann die freigesetzte Alkoholfunktion tertiär sein, wobei in diesem Fall ihre Reaktivität gering ist und sie nicht bevorzugt ist.

[0073] Die freie OH-Funktion kann ihrerseits bei einer gegebenen Temperatur mit einer Isocyanatfunktion, die gegebenenfalls blockiert ist, unter Austreten der blockierenden Gruppe reagieren unter schneller Bildung eines Netzwerks, insbesondere wenn die freien oder blockierten Isocyanatgruppen durch ein polyfunktionelles Isocyanat, ein Trimeres, ein Dimeres oder ein Präpolymeres getragen werden.

[0074] Die freigesetzte Hydroxylfunktion kann auch mit anderen Verbindungen reagieren, die in der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendenden Formulierung enthalten sein können. Man kann in dieser Weise beispielsweise Säureanhydride oder saure Verbindungen nennen, die mit der freigesetzten Hydroxylfunktion unter Bildung eines Esters oder eines sauren Esters reagieren können.

[0075] Die freien Isocyanatgruppen oder jene, die durch Austreten der blockierenden Gruppe freigesetzt worden sind, können mit jeder Art von Verbindungen mit mobilem Wasserstoff reagieren, insbesondere Alkoholen, Thiolen, Urethanen, was in Abhängigkeit von der angewandten Vernetzungstemperatur erfolgt.

[0076] Eine weitere interessante Möglichkeit besteht darin, den Ring der vernetzenden Gruppe mit einem polyalkoxylierten Amin, insbesondere einem polyethoxylierten Amin, zu öffnen, in der Weise, daß man ein Kondensationsprodukt erhält, welches gute emulgierende Wirkungen besitzt. Diese Art von Verbindung ist besonders interessant im Rahmen von nachfolgenden Reaktionen einer Emulsionspolymerisation, insbesondere durch Reaktion mit einer freien Isocyanatgruppe oder einer Isocyanatgruppe, die ausgehend von einer blockierenden Gruppe freigesetzt worden ist.

[0077] Die Salze, vorzugsweise des Amins, vorzugsweise der schwachen Säuren reagieren ebenfalls mit den Isocyanat- und/oder Carbamatfunktionen in Abhängigkeit von der bei der Vernetzung angewandten Temperatur.

[0078] Was die Salze betrifft, verwendet man vorzugsweise ein Salze einer schwachen Säure mit einem pKa-Wert von mehr als 2,5, wenn die Vernetzungstemperatur unterhalb 80°C liegt. Bei höheren Vernetzungstemperaturen können die Salze von Säuren mit pKa-Werten unterhalb von 3 verwendet werden. Man kann auch eine Verbindung einführen, die dazu in der Lage ist, das Salz des reaktiven Amins mit einer Base zu neutralisieren, die dazu in der Lage ist, einen Ionenaustausch zu bewirken und das Amin freizusetzen, da das Nucleophil in der Lage ist, den Ring zu öffnen. Als Base kann man Metallhydroxide (Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid), tertiäre Amine (5-Triethylamin-triocylamin, N,N-Dimethylaminoethanol), Metallalkoholate (Natriummethylat), Alkalosalze von schwachen Säuren (Natriumacetat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat) nennen.

[0079] Die Salze der Amin besitzen aufgrund der Verringerung der Reaktivität des entsprechenden Amins eine verlängerte "Topf-Zeit".

[0080] Wenn man die modifizierten Isocyanatverbindungen der Erfindung, die auch freie Isocyanatgruppen aufweisen, umsetzt, muß man darauf achten, Isocyanate auszuwählen, welche entweder die Reaktion des Amins mit dem Isocyanat oder die Reaktion des Amins mit dem Carbonat begünstigen. Man kann diese Selektivität dadurch steigern, daß man die Temperatur, den Katalysator oder die sterische Hinderung des Amins und/oder des Isocyanats variiert.

[0081] Es ist weiterhin von Vorteil, Vorläuferverbindungen für Amine zu verwenden, welche das Amin durch einen chemischen oder physikalischen Prozeß bilden, wie beispielsweise Imine, Oxazoline, Oxazolidine, welche durch Hydrolyse das Amin freisetzen, welches anschließend den Carbonatring öffnen kann.

[0082] Insbesondere sei der besondere Fall genannt der Isocyanatmoleküle, welche auch maskierte Formen von Aminen bilden und die durch Hydrolyse die Aminfunktion wiederherstellen können. Diese Isocyanate können einfache Isocyanate sein (eine einzige Isocyanatfunktion pro Molekül).

[0083] Man wählt mit Vorteil IPDI aus.

[0084] Die erfindungsgemäßen Produkte, die gegebenenfalls maskierte Isocyanatfunktionen und Carbonatfunktionen aufweisen, können ebenfalls als solche verwendet werden.

[0085] In Abhängigkeit von dem CO₂-Gehalt und der Kinetik der Vernetzung erhält man in überraschender Weise nichtexpandierte Überzüge, insbesondere Überzüge vom Typ eines Anstrichs oder eines Lackes mit einer Filmdicke, die nicht größer als 100 µm und die in Abhängigkeit von den angewandten Bedingungen ein mattes, satiniertes oder glänzendes Aussehen besitzen können.

[0086] Die erfindungsgemäß modifizierten Polyisocyanate führen bei einer erhöhten Temperatur von oberhalb 100°C unter Freisetzung von CO₂ zu Oxetan-Verbindungen. Diese Oxetan-Verbindungen können zusammen mit Polyolen oder Polyaminen, vorzugsweise Polyolen, in situ in dem Film als Vernetzungsmittel verwendet werden.

[0087] Nach der Öffnung des Carbonats mit einem Amin erhält man Derivate, die mindestens zwei Alkoholfunktionen aufweisen und die zur Bildung von Polymeren oder zur Ausbildung von besonderen Eigenschaften eines Polymeren verwendet werden können, indem sie es beispielsweise autoemulgierbar machen, wenn man die Carbonatfunktionen mit einem polyolxyethylierten Amin öffnet, oder die zu einem "anti-Graffiti"- oder "Verschmierungs-beständigen" Überzug führen, wenn man die Carbonatfunktionen mit einem Siliconamin oder einem perfluorierten Amin öffnet.

[0088] Nach der Öffnung des Carbonatrings mit Wasser oder mit basischen wässrigen Lösungen können die erfindungsgemäßen Isocyanatderivate ebenfalls zu tetrafunktionellen Polyolen führen, welche als Vernetzungsmittel verwendet werden können, insbesondere aufgrund ihrer doppelten Reaktivität als Folge der Anwesenheit von primären und sekundären Alkoholfunktionen.

[0089] Ganz allgemein besitzen die erfindungsgemäß modifizierten Isocyanatderivate den Vorteil einer erhöhten und gesteuerten Reaktivität und eines erhöhten Vernetzungsvermögens, Eigenschaften, die man durch Addition eines Zweiges erzielt, der nur eine geringe Erhöhung des Molekulargewichts des Ausgangs-Isocyanats zur Folge hat.

[0090] In gleicher Weise können die Polyisocyanatderivate mit seitenständigen Urethan-carbonat-Funktionen zur Bildung von Allophanaten mit seitenständigen Carbonatfunktionen führen.

[0091] Einer der vielen Vorteile der neuen erfindungsgemäßen Polyisocyanate besteht darin, daß sie als Grundlage dienen können für die Herstellung von Polymeren und/oder vernetzten Produkten, die beispielsweise nützlich sind als Hauptbestandteile für Überzüge beliebiger Art, wie Anstriche. Bei dieser Anwendung sind die Härte-Eigenschaften der vernetzbaren Polymere all jene Eigenschaften, die technisch und funktionell angestrebt werden.

[0092] Im Fall von wässrigen Formulierungen können die erfindungsgemäßen vernetzenden Polyisocyanatfunktionen mit Hilfe von verschiedenen Verbindungen emulgiert werden, wie oberflächenaktiven Mitteln oder Polyolen mit emulgierbarem Charakter, oder können durch Aufpropfen von nichtionischen Funktionen wasserlöslich gemacht werden, wie beispielsweise Alkylen-polyoxiden oder ionischen sauren Funktionen, wie jene die man mit p-Hydroxybenzoësäure (PHBA), Dimethylolpropionsäure, Sulfamidsäure und Phosphorderivaten erhält, oder mit ionischen basischen Funktionen, wie N,N-Dialkyl-hydroxylalkylaminen, insbesondere N,N-Dimethyl-ethanolamin oder Guanidinderivaten.

[0093] Das Aufpropfen kann in reversibler Weise (PHBA) oder in irreversibler Weise erfolgen.

[0094] Die Erfindung, seinen Varianten sowie andere Vorteil ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen.

OCTANOL-TEST

Verfahrensweise

[0095] Man beschickt ein Röhrchen des Schott-Typs mit Magnetrührer mit etwa 5 mMol des zu bestimmenden geschützten, maskierten NCO-Äquivalents.

[0096] Man gibt 2,5 bis 3 ml Dichlor-1,2-benzol (Lösungsmittel), das Äquivalent von Octanol-1 (5 mMol, d. h. 0,61 g, und gegebenenfalls den zu untersuchenden Katalysator mit der maskierenden Gruppe) zu.

[0097] Anschließend erhitzt man das Reaktionsmedium auf die zu untersuchende Temperatur. Dann erhitzt man während einer gegebenen Zeitdauer, im allgemeinen sechs Stunden, wenn nichts anderes angegeben ist, auf die Untersuchungstemperatur, um in dieser Weise die Blockierungsgruppen abzuspalten und die Isocyanatgruppen reaktiv zu machen. Nach Beendigung der Reaktion vertreibt man das Lösungsmittel durch Destillation im Vakuum und analysiert den Rückstand durch NMR-Spektrum, Massenspektrum und Infrarotspektrum.

[0098] Ausgehend von diesen Ergebnissen bewertet man den Prozentsatz der maskierten Isocyanatfunktion, die mit Octanol-1 kondensiert worden ist, und damit den Prozentsatz an dem freigesetzten Maskierungsmittel.

BEISPIELE

BEISPIEL 1: Synthese des HDI- und des Butyl-allophanats

[0099] Man beschickt einen 6 l-Dreihalskolben mit 4787 g HDI. Dann gibt man 527,1 g Butanol-1 im Verlaufe von 45 Minuten zu, erhitzt das Reaktionsmedium in der Weise, daß die nach 45 Minuten nach der Beendigung der Zugabe des Butanols erzielte Temperatur 125°C beträgt. Man gibt dann etwa 1,3 g Dibutylzinndilaurat zu, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf 140°C ansteigt.

[0100] Nach einer Reaktionsdauer von 5 Stunden beträgt der gemessene NCO-Titer 0,786 gegenüber 1,19 bei dem als Ausgangsmaterial eingesetzten HDI. Man beseitigt das überschüssige HDI durch zwei aufeinanderfolgende Destillationen im Vakuum bei 0,5 mmHg und 140°C bei einem Durchsatz zwischen 400 und 1000 g/Stunde.

[0101] Das destillierte Produkt besitzt einen NCO-Gehalt von 0,405, d. h. 17 Gew.-%, eine Viskosität bei 25°C von 140 mPa·s⁻¹ und einen HDI-Gehalt von 0,4%.

BEISPIEL 2: Synthese eines durch Triazol und Glycerolcarbonat maskierten HDI- und n-Butyl-allophanats

[0102] Man beschickt einen Reaktor mit doppeltem Mantel nacheinander mit:

- 350 g Hexamethylendiisocyanat- und Butyl-allophanat von Beispiel 1, dessen Gehalt an Isocyanatfunktion 0,405, d. h. 17 Gew.-% der NCO-Funktion pro 100 g des Produkts beträgt; und
- 51,4 g 1,2,4-Triazol.

[0103] Man erhitzt die Reaktionsmischung in der Weise, daß ihre Temperatur im Verlaufe von 20 Minuten 113°C erreicht. Das 1,2,4-Triazol wird in dieser Weise vollständig verbraucht.

[0104] Zu diesem Zeitpunkt gibt man 83,6 g Glycerolcarbonat und 3 g Triethylamin zu. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, welche die Temperatur auf 131°C ansteigen lässt. Man hält die Reaktion dann während etwa 3 Stunden bei 110°C.

[0105] Mit Hilfe der Infrarotanalyse beobachtet man, daß die freien Isocyanatfunktionen praktisch zu vernachlässigen sind, was darauf hinweist, daß eine praktisch vollständige Reaktion dieser Funktionen erfolgt ist.

[0106] Anschließend gießt man das Produkt in einen Behälter und läßt abkühlen (488 g).

[0107] Das kalte Produkt ist eine viskose Flüssigkeit, die nicht mehr fließt, und eine Viskosität von mehr als 10000 mPa·s⁻¹ bei 25°C aufweist.

BEISPIEL 3: Synthese eines Polyisocyanats mit Isocyanuratfunktionen, bei dem ein Teil der Isocyanatfunktionen mit dem Triazol maskiert ist und ein anderer Teil der Isocyanatfunktionen mit Glycerolcarbonat modifiziert ist

[0108] Man beschickt einen Dreihalskolben nacheinander mit:

- 350 g HDT (Trimes von HDI), dessen Gehalt an Isocyanatfunktion 0,525, d. h. 22 Gew.-% beträgt;
- 63,2 g 1,2,4-Triazol; und
- nach einer Reaktionsdauer von 25 Minuten 1,5 g Triethylamin.

[0109] Man erhitzt die Mischung nach der Zugabe von 1,2,4-Triazol, wobei die Temperatur der Mischung nach 45 Minuten 99°C erreicht.

[0110] Zu diesem Zeitpunkt gibt man 108 g Glycerolcarbonat und 1,5 g Triethylamin zu.

[0111] Man erhöht die Temperatur der Mischung auf 123 g°C und läßt bei dieser Temperatur während etwa einer Stunde reagieren, bis der Titer der freien Isocyanatfunktionen (NCO) praktisch Null beträgt.

[0112] Man zieht das Produkt ab und läßt es abkühlen (erhaltenes Produkt: 524,2 theoretisch, 517 g gemessen). Das kalte Produkt ist ein Feststoff, der anschließend vermahlen wird und der einen Gehalt an potentiellen Isocyanatfunktionen von 7,35 Gew.-% und von Carbonatfunktionen (-O-C(O)-O) von 10,48 Gew.-% aufweist. Das Molverhältnis von modifiziertem NCO zu O-C(O)-O beträgt 1.

BEISPIEL 4: Synthese eines Polyisocyanats mit Isocyanuratfunktionen, bei dem die Isocyanatfunktionen durch Glycerolcarbonat modifiziert sind

[0113] Man beschickt einen 500 ml-Kolben mit 300 g Tolonate® HDT, 184,4 g Glycerolcarbonat und erhitzt dann das Reaktionsmedium auf 86°C. Anschließend zieht man das Produkt ab, vermahlt es nach dem Abkühlen und erhält ein Pulver, dessen NCO-Gehalt 0,001 und dessen Gehalt an Carbonatfunktionen (-O-C(O)-O) 19,3 Gew.-% beträgt, was 0,3 Mol Carbonatfunktionen (-O-C(O)-O) pro 100 g des Produkts entspricht.

[0114] Die ¹H-NMR-Analyse weist auf die Anwesenheit von 54% des modifizierten Trimeren (einschließlich

des Dimeren), 8,5 g modifizierten Biurets und 0,39 g freien Glycerolcarbonats hin.

[0115] Die charakteristischen Infrarot-Banden der Produkte sind die folgenden:

CO-Carbonat: 1789 cm^{-1}

CO-Carbamat: 1271 cm^{-1}

CO des trimeren Isocyanurats: 1685 cm^{-1}

Isocyanuratring: 1468 cm^{-1}

CO-NH-Carbamat: 1531 cm^{-1}

NH-Carbamat: 3362 cm^{-1}

Man beobachtet in einem CH_2Cl_2 -Medium Allophanatbanden: NH-Allophanat: 3369 cm^{-1} /NH-Carbamat: 3444 cm^{-1} .

BEISPIEL 5: Synthese von durch Glycerolcarbonat modifiziertem HDI

[0116] Man verfährt nach der in Beispiel 3 beschriebenen Weise. Die HDI-Menge beträgt 168 g und die Menge des Glycerolcarbonats 236 g.

[0117] Nach fünf Stunden bei 80°C beträgt der Gehalt an restlichem NCO 0,011. Eine weitere Reaktionsdauer während 2 Stunden bei 100°C ergibt nach dem Abziehen und dem Abkühlen eine pulverförmige Verbindung, deren Gehalt an freien NCO-Funktionen 0,001 und der Gehalt an Carbonatfunktionen 44,5% beträgt.

BEISPIEL 6

Synthese des Monoesters des Glycerolcarbonats der Bernsteinsäure

[0118] Man beschickt einen Rührreaktor unter einer inerten Atmosphäre (Stickstoffstrom) nacheinander mit 30 ml Toluol, 60,6 g Glycerolcarbonat und 51,3 g Bernsteinsäureanhydrid.

[0119] Man erhitzt das Reaktionsmedium während 6 Stunen auf 90°C und während 2 Stunden auf 120°C und röhrt dann während 2 Stunden.

[0120] Anschließend bewirkt man eine flüssige Extraktion des kalten Reaktionsmediums in einem Dekantiergefäß. Man gibt 500 ml einer kalten (10°C) wäßrigen 0,5 M Bicarbonatlösung und dann 200 ml Ethylacetat zu. Man zieht die organische Phase ab und wäscht sie zweimal mit einer wäßrigen kalten (10°C) 0,5 M Bicarbonatlösung.

[0121] Man vereinigt die wäßrigen Phasen und säuert sie mit einer wäßrigen 1 M HCl-Lösung bis zu einem sauren pH-Wert der Lösung ($\text{pH} = 2$) an. Anschließend extrahiert man die wäßrige Phase dreimal mit 500 ml Ethylacetat. Man trocknet dann die organischen Phasen über trockenem Natriumsulfat. Nach dem Filtrieren zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und erhält einen weißen Feststoff.

[0122] Die Ausbeute der Reaktion beträgt 27% (nicht optimierte Ausbeute).

[0123] Die NMR-Analyse des Produkts weist darauf hin, daß das Produkt die folgenden charakteristischen Banden aufweist:

– $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): CH_2 des Bernsteinsäurerests bei 2,43 und 2,65/ CH_2 der Esterfunktion in der alpha-Stellung zum Sauerstoff 4,16–4,34/ CH_2 des Carbonats in der alpha-Stellung 4,16–4,34/ CH des Carbonats in der alpha-Stellung 5,01.

– $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): CH_2 des Bernsteinsäurerests bei 28,7/ C=O der Säurefunktion bei 173,4/ C=O der Esterfunktion bei 172,0/ C=O der Carbonatfunktion bei 154,8/ CH_2 der Esterfunktion in der alpha-Stellung zum Sauerstoff 63,4/ CH_2 des Carbonats in der alpha-Stellung 66,0/ CH des Carbonats in der alpha-Stellung 74,4.

[0124] Die Struktur des Produkts wird auch durch die Infrarotspektroskopie bestätigt.

[0125] Der Schmelzpunkt des Produkts beträgt 102–103°C (Kofler-Bank).

BEISPIEL 7

Synthese eines Harzes mit seitenständigen Carbonatfunktionen und mit im wesentlichen Isocyanuratresten, die durch Reaktion der Verbindung des Beispiels 6 mit HDT erhalten worden ist

[0126] Das verwendete HDT ist TOLONATE® HDT, welches von der Firma RHODIA vertrieben wird und welches eine Mischung aus den Cyclopolykondensationsverbindungen von Hexamethylendiisocyanat (HDI mit sich selbst gebildet worden ist und welches die folgende Zusammensetzung aufweist:

Produkte	TOLONATE® HDT	TOLONATE® HDT LV2
HDI	0,2 %	0,24 %
Butylmonocarbamat	0,5 %	0,5 %
Echtes Dimeres von HDI	2,5 %	14,2 %
Echtes Trimeres von HDI	50,1 %	56 %
Bis-trimeres + dimeres Trimeres	24 %	20,6 %
Schwere Bestandteile	18,7 %	7,6 %
Biuret	4,0 %	0,86 %

[0127] Die echten Trimere sind aus drei mit sich selbst cyclokondensierten HDI-Ketten und einem Isocyanuratring gebildet.

[0128] Die echten Dimeren sind durch zwei cyclokondensierte HDI-Ketten und einen Uretidin-dion-Ring gebildet.

[0129] Die schwereren trimeren Oligomere sind durch drei cyclokondensierte HDI-Ketten und einen Isocyanuratring gebildet. TOLONATE® HDT besitzt 22 Gew.-% freie Isocyanatfunktionen, im allgemeinen NCO-Funktionen pro 100 g des Produkts.

[0130] Man verfährt wie folgt:

[0131] Man beschickt ein mit einem Rührer ausgerüstetes Reaktionsgefäß unter einer inerten Stickstoffatmosphäre mit 14,77 g TOLONATE® HDT, dessen nach der Methode der Rückdosierung von Dibutylamin bestimmter Titer 0,518 Mol der NCO-Funktion pro 100 g des Produkts beträgt. Mangibt eine, gleich große molare Menge (Molverhältnis NCO/COOH = 1) des Monoesters des Glycerolcarbonats der Bernsteinsäure (erhalten gemäß dem oben beschriebenen Beispiel) zu der Reaktionsmischung. Dann gibt man Triethylamin (NEt_3) in einer Menge von 1 Mol%, bezogen auf die Carboxylfunktionen des Monoesters (Molverhältnis $\text{NEt}_3/\text{COOH} = 0,01$) zu. Anschließend erhitzt man die Mischung und röhrt sie während fünf Stunden bei 110°C. Man beobachtet eine Freisetzung von gasförmigem Kohlendioxid.

[0132] Man gewinnt das Produkt.

[0133] Das erhaltene Produkt ist das erwartete Reaktionsprodukt und besitzt die folgenden stärksten Infrarotbanden:

Sehr schwache NCO-Bande bei 2257 cm^{-1}

C=O-Carbonatbande bei 1795 cm^{-1}

C=O-Bande des Succinatesters bei 1739 cm^{-1}

Isocyanuratbanden des HDT bei 1685 und 1466 cm^{-1}

-C=O-NH-Bande des Amids bei 1546 cm^{-1} und C=O-Bande des sekundären

Amids bei 1640 cm^{-1}

NH-Bande bei $3350\text{--}3250 \text{ cm}^{-1}$

BEISPIEL 8

Synthese eines Harzes mit seitenständigen Carbonatfunktionen und im wesentlichen Isocyanurat- und Uretidinresten, welches erhalten wurde durch Reaktion der Verbindung des Beispiels 6 mit einer HDT-Zusammensetzung, welche das HDI-Dimere (TONOLATE® HDT) enthält

[0134] Die Zusammensetzung des TOLONATE® HDT ist jene, die in der Tabelle des Beispiels 7 angegeben ist. Man erhält das Produkt wie folgt:

[0135] Man beschickt ein 1-Liter-Reaktionsgefäß, welches mit einem Kühler versehen ist und mit Hilfe eines Ölbadts erhitzt wird, unter Röhren mit 1000 g HDI.

[0136] Man erhitzt das Reaktionsmedium während 1 Stunde und 30 Minuten auf 160°C. Dann gibt man 10 g (1 Gew.-%) HMDZ (Hexamethyldisilazan) zu. Man erhitzt das Reaktionsmedium während 30 Minuten auf 140°C und kühl dann ab. Nachdem die Temperatur 88°C erreicht hat, gibt man 5,5 g n-Butanol zu. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde reinigt man das Produkt durch Destillation im Vakuum.

[0137] Die schweren Bestandteile sind mit dem Tris-trimeren verträglich. Das massive Bis-trimere (Hauptverbindung) umfällt Tetramere (Trimere-Dimere) und das Imino-trimere.

[0138] Die erhaltene Zusammensetzung besitzt eine Viskosität bei 25°C von 509 cPs (509 mPa·s).

[0139] TOLONATE® HDT LV2 besitzt 0,544 Mol freie Isocyanatfunktionen NCO pro 100 g des Produkts TOLONATE® HDT LV2.

[0140] Man verfährt anschließend wie in dem vorhergehenden Beispiel beschrieben unter Verwendung von 14,8 g TOLONATE® HDT LV2.

[0141] Man wendet die gleichen Molverhältnisse an, das heißt ein Verhältnis von NCO-Funktionen zu COOH-Funktionen des Monoesters von 1 und einem Molverhältnis der NEt_3 -Funktionen zu den COOH-Funktionen von 0,01.

[0142] Das erhaltene Produkt ist das erwartete Reaktionsprodukt und besitzt die folgenden charakteristischen Hauptbanden:

Abwesenheit der NCO-Bande bei 2257 cm^{-1}

C=O-Bande des Carbonats bei 1798 cm^{-1}

C=O-Bande des Succinatesters bei 1743 cm^{-1}

Isocyanuratbanden des HDT bei 1687 und 1468 cm^{-1}

-C=O-NH-Bande des Amids bei 1546 cm^{-1} und der C=O-Bande des sekundären Amids bei 1640 cm^{-1}

NH-Bande bei 3350 – 3250 cm^{-1}

BEISPIEL 9

Synthese eines Harzes mit seitenständigen Carbonatfunktionen und im wesentlichen Isocyanatresten, erhalten durch Reaktion der Verbindung des Beispiels 6 mit dem trimeren Isocyanurat des Isophorondiisocyanats (IPDT)

[0143] IPDT ist ein festes Produkt (Schmelzpunkt: 100 – 115°C), welches man Cyclopolykondensation von Isophorondiisocyanat (IPDI) mit sich selbst erhält und welches Isocyanatreste und freie Isocyanatfunktionen aufweist. Der Gehalt an Isocyanatfunktionen beträgt 0,409 Mol NCO-Funktionen pro 100 g des Produkts.

[0144] Man verfährt wie in dem vorhergehenden Beispiel unter Anwendung von 15,1 g festen IPDT der Firma Creanova Hüls.

[0145] Man wendet die gleichen Molverhältnisse an, das heißt, ein Molverhältnis von NCO-Funktionen zu COOH-Funktionen des Monoesters von 1 und ein Molverhältnis der NEt_3 -Funktionen zu den COOH-Funktionen von 0,01.

[0146] Das erhaltene Produkt ist das erwartete Reaktionsprodukt, besitzt jedoch noch nicht umgesetzte Isocyanatfunktionen und freie Säurefunktionen in einer Menge von 20 Mol-% der ursprünglichen Funktionen und besitzt die nachfolgenden charakteristischen Hauptbanden:

NCO-Bande bei 2257 cm^{-1}

C=O-Bande des Carbonats bei 1788 cm^{-1}

C=O-Bande des Succinatesters bei 1735 cm^{-1}

Isocyanuratbanden des IPDT bei 1693 und 1446 cm^{-1}

-C=ONH-Bande des Amids bei 1546 cm^{-1} und C=O-Bande des sekundären Amids bei 1640 cm^{-1}

NH-Bande bei 3350 – 3250 cm^{-1}

OH-Funktion der Säure bei 3200 – 2500 cm^{-1}

BEISPIEL 10

Synthese eines Harzes mit seitenständigen Carbonatfunktionen, mit Isocyanatfunktionen, die mit 1,2,4-Triazol maskiert sind, und mit im wesentlichen Isocyanatresten, erhalten durch Umsetzung der Verbindung des Beispiels 6 mit 1,2,4-Triazol und mit TOLONATE® HDT

[0147] Man verfährt wie in dem vorhergehenden Beispiel unter Verwendung von 15 g TOLONATE® HDT (siehe Beispiel 6), 2,797 g 1,2,4-Triazol und 8,77 g des Glycerolcarbonatmonoesters der Bernsteinsäure. Das Molverhältnis der COOH-Funktionen zu den NCO-Funktionen beträgt 0,5, das Molverhältnis der Triazolfunktionen zu den NCO-Funktionen beträgt 0,5 und das Molverhältnis der NEt_3 -Funktionen zu den COOH-Funktionen beträgt 1.

[0148] Das erhaltene Produkt ist das erwartete Reaktionsprodukt und besitzt die folgenden charakteristischen Hauptbanden:

Abwesenheit der NCO-Bande bei 2257 cm^{-1}

C=O-Bande des Carbonats bei 1788 cm^{-1}

C=O-Bande des Succinatesters und des durch Triazol blockierten C=O bei 1739 cm^{-1}

Isocyanuratbanden des HDT bei 1684 und 1467 cm^{-1}

Schwer zu beobachtende Amidbanden -C=O-NH- des Amids bei 1546 cm^{-1} und C=O-Bande des sekundären Amids bei 1640 cm^{-1}

Blockierungsbanden des Triazols bei 3337, 3126, 1531 und 1506 cm^{-1}

[0149] Das erhaltene Produkt weist somit 50% Isocyanatbanden auf, die temporär durch 1,2,4-Triazol mas-

kert sind und die durch einen thermischen Effekt bei der Temperatur im Bereich von 130–140°C wiederhergestellt werden können. Die 50 Mol-% der verbleibenden Isocyanatfunktionen sind durch Reaktion mit den Säurefunktionen in Amidbindungen umgewandelt worden und bilden die Bindung zwischen der aliphatischen Kette ($(\text{CH}_2)_6$), die von dem Isocyanuratrest und der Succinylcarbonatkette getragen wird.

[0150] Diese Verbindung ist gekennzeichnet durch ein Molverhältnis von durch 1,2,4-Triazol maskiertem NCO zu den Carbonatfunktionen von 1.

BEISPIEL 11

Synthese des Glycerolmonoesters der Glutarsäure

[0151] Man verfährt wie in Beispiel 6 unter Ersatz des Bernsteinsäureanhydrids durch Glutarsäureanhydrid unter Einhaltung der Molverhältnisse.

[0152] Man erhält den Monoester des Glycerolcarbonats und der Glutarsäure in Form einer festen Verbindung mit einer Ausbeute von 52%. Dieses Produkt besitzt charakteristische Infrarotbanden, die identisch sind mit jenen des Derivats der Verbindung des Beispiels 6.

BEISPIELE 12–15

Synthese eines Harzes mit seitenständigen Carbonatfunktionen und im wesentlichen Isocyanatresten, erhalten durch die Umsetzung der Verbindung des Beispiels 6 mit Isocyanat-polyisocyanaten

[0153] Man erfährt wie in den Beispielen 7 bis 10 unter Ersatz der Verbindung des Beispiels 6 durch die Verbindung des Beispiels 11 (Monoester des Glycerolcarbonats und der Glutarsäure) unter Einhaltung der Molverhältnisse.

[0154] Die erhaltenen Produkte stehen im Einklang mit den erwarteten Produkten und werden durch die Infrarotanalyse bestätigt.

[0155] Die charakteristischen Infrarot-Hauptbanden sind jene, die oben für die Verbindungen der Beispiele 7–10 angegeben sind.

Beispiel 16

Synthese eines Harzes mit seitenständigen Carbonatfunktionen und im wesentlichen Isocyanatresten, erhalten durch Reaktion von TOLONATE® HDT, Trimethylolpropan und Carbonyldiimidazol

[0156] Man beschickt ein Reaktionsgefäß unter einer inerten Stickstoffatmosphäre mit 1 Mol Trimethylolpropan (134 g), 1 Mol Carbonyldiimidazol (165 g) und 100 g Solvesso® 100. Man erhitzt das Reaktionsmedium unter Rühren während 5 Stunden auf 90°C.

[0157] Man gibt zu der warmen Reaktionsmischung 600 g TOLONATE® HDT und röhrt das Reaktionsmedium über Nacht bei 75°C. Eine Infrarotanalyse des Reaktionsmediums zeigt, daß die Isocyanatbande praktisch verschwunden ist.

[0158] Die Analyse des Produkts durch Infrarotspektrum weist darauf hin, daß man das erwartete Produkt erhalten hat, das heißt, ein Polyisocyanuratharz, bei dem etwa 2/3 der Isocyanatfunktionen durch Imidazol blockiert sind und etwa 1/3 der Isocyanatfunktionen in Form des Carbamats des Trimethylolpropancarbonats blockiert sind.

[0159] In dieser Weise zeigt sich, daß man ein thermisch vernetzbares Harz in einer Stufe erhalten kann unter Verwendung einer mit austretenden Gruppen aktivierten Carbonylverbindung, welche als temporäre Schutzgruppen der Isocyanatfunktionen verwendet werden können.

BEISPIEL 17

Synthese des Carbonats der 9,10-Dihydroxystearinsäure

[0160] Man beschickt ein Reaktionsgefäß mit 10 g 9,10-Dihydroxystearinsäure. Dann gibt man eine molare Menge einer einnormalen (1 N) Natriumhydroxidlösung zu zur Neutralisation der Gesamtheit der Carboxytfunktionen in Form des Natriumsalzes. Dann gibt man 100 ml N,N-Dimethylformamid zu und röhrt während einer Stunde bei 80°C. Dann verdampft man 90% des Lösungsmittels im Vakuum, um in dieser Weise das gesamte Wasser zu beseitigen.

[0161] Anschließend gibt man 100 ml trockenes N,N-Dimethylformamid und 5,22 g Carbonyldiimidazol zu und röhrt unter einem Stickstoffstrom über Nacht bei 80°C.

- [0162] Anschließend engt man das Produkt in einem Rotationsverdampfer im Vakuum ein zur Entfernung von 95% des N,N-Dimethylformamids.
- [0163] Man gibt zu dem Produkt eine wäßrige saure Lösung zur Umwandlung des Natriumsalzes in die entsprechende Säure in der Weise, daß der mit einem pH-Papier gemessene pH-Wert 2 beträgt. Anschließend extrahiert man das Carbonat der Säure dreimal mit 180 ml Toluol.
- [0164] Man vereinigt die organischen Toluolphasen, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum und erhält 12,3 g eines pastenförmigen Produkts.
- [0165] Die Struktur des Produkts wird durch die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (DMSO) bestätigt.
- [0166] Die Anwesenheit der Carbonatfunktion und der Carbonsäurefunktion wird ebenfalls bestätigt.

BEISPIEL 18

Synthese eines Harzes mit seitenständigen Carbonatfunktionen und Isocyanuratresten

- [0167] Man beschickt ein Reaktionsgefäß mit TOLONATE® HDT (0,518 Mol NCO-Funktion pro 100 g des Produkts) und 12 g des Carbonats der 9,10-Dihydroxystearinsäure in der Weise, daß das Molverhältnis der NCO-Funktionen zu den COOH-Funktionen 1 beträgt. Man gibt 1 Mol-% Triethylamin, bezogen auf die Carbonylfunktionen COOH zu. Man röhrt unter einem Stickstoffstrom während 8 Stunden bei 95°C.
- [0168] Das erhaltene Produkt entspricht dem erwarteten Produkt. Es besitzt die folgenden charakteristischen Banden:
 - Keine NCO-Bande bei 2257 cm^{-1}
 - C=O-Bande des Carbonats bei 1788 cm^{-1}
 - C=O-Bande des Succinatesters bei 1739 cm^{-1}
 - Isocyanuratbanden des HDT bei 1685 und 1466 cm^{-1}
 - C=O-NH-Bande des Amids bei 1546 cm^{-1} und C=O-Bande des sekundären Amids bei 1640 cm^{-1}
 - NH-Bande bei 3350 – 3250 cm^{-1}

BEISPIEL 19

Synthese von 1,9,10-Trihydroxy-octadecan

- [0169] Man wendet das Verfahren an, das in dem US-Patent 2 443 280 vom 15. Juni 1948 beschrieben ist unter Verwendung von 100 g Oleylalkohol als Ausgangsverbindung.
- [0170] Man gewinnt das Produkt mit einer Ausbeute von 25%.

BEISPIEL 20

Synthese eines hitzhärtbaren Urethanharzes mit maskierten Isocyanatfunktionen und seitenständigen Carbonatfunktionen

- [0171] Man beschickt ein Reaktionsgefäß, welches mit einem Rührer ausgerüstet ist, unter einer Stickstoffatmosphäre mit 0,1 Mol 1,9,10-Trihydroxyoctadecan von Beispiel 19 und 100 ml 2-(1-Methoxypropyl)-acetat. Dann gibt man 0,1 Mol TOLONATE® HDT, dessen NCO-Gehalt 0,518 Mol pro 100 g beträgt, zu dem Reaktionsmedium und bringt die Temperatur des Reaktionsmediums auf eine Temperatur zwischen 45 und 50°C. Nach dem Röhren während einer Stunde gibt man 0,12 Mol Carbonyldimidazol zu und röhrt das Reaktionsmedium während 4 Stunden bei 50°C und erhöht dann die Temperatur des Reaktionsmediums auf etwa 85°C und röhrt über Nacht.
- [0172] Anschließend läßt man das Reaktionsmedium abkühlen und erhält eine viskose Masse aus einem Urethanharz, welches gekennzeichnet ist durch die Abwesenheit von freien Isocyanatfunktionen und die Anwesenheit von mit Imidazol maskierten Isocyanatfunktionen, von Carbonatfunktionen und von überwiegend cyclischen Carbonatfunktionen.
- [0173] Die Infrarotanalyse weist auf die Anwesenheit der folgenden charakteristischen Banden hin:
 - Abwesenheit der NCO-Bande bei 2257 cm^{-1}
 - C=O-Bande des Carbonats bei 1785 cm^{-1}
 - Carbamatbanden (1720 cm^{-1}) und Imidazol-Blockierungsbanden bei etwa 1735 cm^{-1}
 - Isocyanuratbanden des HDT bei 1691 und 1467 cm^{-1}

BEISPIEL 21

Herstellung eines Präpolymeren mit freien endständigen Isocyanatfunktionen

- [0174] Man beschickt ein Dreihals-Reaktionsgefäß nacheinander mit:
- 100 g aliphatischem Polyol K-Flex® 188 (Polyester der Firma King Industries) (6,97% OH/100 g, das heißt, 0,41 Mol OH/100 g);
 - 1 680 g HDI (5 Mol).
- [0175] Man erhitzt das Reaktionsmedium auf 80°C, röhrt während fünf Stunden unter Stickstoff bei 80°C und entfernt dann das überschüssige HDI durch Destillation unter Hochvakuum.
- [0176] Das erhaltene Produkt ist ein Urethan-Präpolymeres mit endständigen Isocyanatfunktionen mit einem NCO-Titer von 0,22 Mol NCO pro 100 g, d. h., 9,24% NCO pro 100 g des Produkts.

BEISPIEL 22

Synthese eines Präpolymeren mit endständigen Aminofunktionen

- [0177] Man beschickt ein Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer ausgerüstet ist, unter einer inerten Stickstoffatmosphäre mit 150 g des Präpolymeren mit endständigen NCO-Funktionen von Beispiel 21.
- [0178] Man gibt 0,33 Mol 5-Amino-1-pentanol-Hydrochlorid und 600 g Toluol zu.
- [0179] Man erhitzt das Reaktionsmedium in Gegenwart von 0,1% Dibutylzinnidlaurat auf 60°C, bis der NCO-Gehalt weniger als 1% beträgt (Bestimmung der NCO-Funktionen durch Reaktion mit Dibutylamin und Bestimmung des restlichen Amins mit HCl).
- [0180] Man erhält eine viskose Lösung des Polymeren mit Aminfunktionen in Form des Hydrochlorids in Toluol, dessen NH₂-Gehalt etwa 0,04 Mol NH₂/100 g beträgt.

BEISPIEL 23

Bildung eines Überzugs

- [0181] Man beschickt ein mit einem Rührer ausgerüstetes Reaktionsgefäß mit 100 g der Lösung des Polymeren von Beispiel 22 (0,04 Mol Aminfunktionen in Form des Hydrochlorids). Dann gibt man 20 g des Produkts des Beispiels 3 in der Weise zu, daß das Molverhältnis von Aminfunktionen zu O-C(=O)-O-Funktionen 1 beträgt. Dann gibt man 0,04 Mol Triethylamin und 200 g Toluol zu.
- [0182] Man röhrt die Mischung während 30 Minuten bei Raumtemperatur.
- [0183] Man trägt die erhaltene Mischung auf eine Glasplatte in der Weise auf, daß man einen Film mit einer Dicke von 50 µm erhält, und behandelt das Produkt im Ofen während 30 Minuten bei 50°C und dann während 20 Minuten bei 100°C und schließlich während 30 Minuten bei 140°C.
- [0184] Man erhält nach dem Erhitzen einen vernetzten transparenten Überzug, der sehr gute mechanische Eigenschaften aufweist.
- [0185] Dieses Beispiel zeigt, daß die erfundungsgemäßen Produkte die Bildung von Überzügen ermöglichen.
- [0186] Eine Optimierung der Bedingungen der Formulierung (Auswahl des Lösungsmittels, Mischung mit anderen Polyolen oder anderen Aminen, Optimierung der (NCO/OH)-Verhältnisse, der (Amin/O-C(=O)-O-Funktionen)-Verhältnisse, der Art des Acrylpolyols, des Polyesters und der Art der eingesetzten Isocyanate) ermöglicht die Anpassung der Eigenschaften der Überzüge an die angestrebten Erfordernisse.

BEISPIEL 24

Synthese eines mit Imidazol und Trimethylpropancarbonat geschützten HDT

- [0187] Man beschickt einen Reaktor mit:
- 134 g Trimethylopropan (1 Mol);
 - 1 Mol Carbonyldiimidazol (165 g)
- und erhitzt die Reaktionsmischung dann während fünf Stunden auf 80°C.
- [0188] Zu der warmen Mischung gibt man 600 g HDT und röhrt während fünf Stunden bei 80°C, bis die NCO-Bande verschwindet.
- [0189] Man erhält in dieser Weise direkt und in einer einzigen Maßnahme 900 g eines TOLONATE® HDT-De-

rivats, bei dem 2/3 der NCO-Funktionen durch Imidazol geschützt sind und 1/3 durch Glycerolcarbonat geschützt ist.

[0190] Es zeigt sich, daß man in dieser Weise dieses Derivat in einem einzigen Schritt erhalten kann unter Verwendung eines Carbonylderivats, welches durch austretende Gruppen (Imidazol, Triazol, Phenyl) aktiviert ist, welche anschließend als Maskierungsmittel der NCO-Funktion dienen können.

Patentansprüche

1. Stabile, modifizierte Polyisocyanate, bei denen mindestens eine der Isocyanatfunktionen durch einen vernetzenden funktionellen Zweig oder Gruppe mit vernetzender Funktionalität modifiziert ist, welche vernetzende Funktionalität eine cyclische Carbonatgruppe ist, wobei die genannten stabilen, modifizierten Polyisocyanate aus Polyisocyanaten gebildet sind, die ausgewählt sind aus:

- Polyisocyanatverbindungen, die eine Isocyanuratgruppe aufweisen und auch als Trimere bezeichnet werden;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine Biuretgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine Carbamatgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine Allophanatgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine Estergruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine Amidgruppe aufweisen;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine Imino-cyclo-oxa-diazin-dion-Funktion aufweisen;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine Cyclo-oxa-diazin-trion-Funktion aufweisen;
- Polyisocyanatderivaten, die mindestens eine maskierte Isocyanatgruppe aufweisen; und
- Polyisocyanatderivaten, die eine Kombination aus einer oder mehreren der oben erwähnten Gruppen, insbesondere eine Isocyanuratgruppe aufweisen.

2. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzende cyclische Carbonatfunktionalität erhältlich ist durch Umsetzung von vicinalen Diolen oder Trimethylolpropan mit aktivierten Carbonylierungsmitteln.

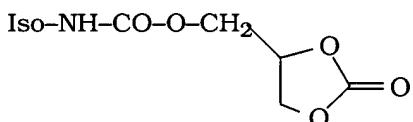
3. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die vicinalen Diole ausgewählt sind aus Glycerol, 9,10-Dihydroxy-stearinsäure und 1,9,10-Trihydroxy-octadecan.

4. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aktivierten Carbonylierungsmittel ausgewählt sind aus Carbonyldiimidazol, Carbonyldi-1,2,4-triazol, Carbonyldimethylethylketoxim und N,N'-Disuccinimidylcarbonat.

5. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzende cyclische Carbonatfunktionalität ausgewählt ist aus Glycerolcarbonat, dem Monoester von Glycerolcarbonat und Bernsteinsäure, dem Monoester aus Glycerolcarbonat und Glutarsäure, Trimethylolpropancarbonat, 9,10-Dihydroxystearinsäurecarbonat und 1,9,10-Trihydroxyoctadecan-carbonat.

6. Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe mit vernetzender Funktionalität durch Reaktion einer Isocyanatfunktion mit Glycerolcarbonat gebildet worden ist.

7. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 6 der Formel:



in der Iso den Rest eines Polyisocyanats nach der Umwandlung einer Isocyanatfunktion darstellt.

8. Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe mit vernetzender Funktionalität durch die Reaktion einer Isocyanatfunktion mit Carbonaten von Fettsäuren oder deren Estern gebildet worden ist.

9. Polyisocyanate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe mit vernetzender Funktionalität durch die Reaktion einer Isocyanatfunktion mit Ölsäure-8,9-carbonat gebildet worden ist.

10. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Molekulargewicht von weniger als 7500, vorzugsweise weniger als 3500, und noch bevorzugter von weniger 2500, aufweisen.

11. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens eine weitere freie Isocyanatfunktion und/oder mindestens eine weitere durch ein Maskierungsmittel oder eine Mischung von thermolabilen Maskierungsmitteln maskierte Isocyanatgruppe aufweisen.

12. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Maskierungsmittel ausgewählt ist aus Imidazol, Pyrazol, 1,2,3-Triazol und 1,2,4-Triazol, die substituiert oder nicht substituiert sind, Lactamen, gegebenenfalls substituierten Phenolen und Oximen.

13. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht modifizierten Isocyanatfunktionen durch mindestens zwei unterschiedliche maskierende Gruppen maskiert sein können.

14. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei verschiedene Maskierungsmittel umfassen, die in der Weise ausgewählt sind, daß bei dem Octanol-Test bei 110°C das Verhältnis:

$$D = \frac{\text{Prozentsatz des Maskierungsmittels, das als erstes bei } 110^\circ\text{C abgespalten wird}}{\text{Prozentsatz des Maskierungsmittels, das als letztes bei } 110^\circ\text{C abgespalten wird}}$$

größer ist als 4/3, vorteilhafter größer als 1,5 und noch bevorzugter größer als 2.

15. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die maskierenden Gruppen ein Oxim beziehungsweise ein Triazol (1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol) sind, wobei das Oxim vorzugsweise Methyl-ethylketoxim, Methylamylketoxim, das Oxim von Methylpyruvat oder das Oxim von Ethylpyruvat ist.

16. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate, deren NCO-Funktionen durch die genannte vernetzende Gruppe modifiziert sind, ausgewählt sind aus Produkten der Homo- oder Heterokondensation von Alkylendiisocyanat, welche insbesondere die Produkte des Typs "BIURET" und des Typs "TRIMERE", das heißt "PREPOLYMER" mit Isocyanatfunktionen, die insbesondere Harnstoff-, Urethan-, Allophanat-, Ester-, Amid-Gruppen tragen, und sie umfassenden Mischungen umfaßt.

17. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Produkte der Homo- oder Heterokondensation von monomeren Isocyanaten darstellen, ausgewählt aus:

- Polymethylenendiisocyanaten und insbesondere 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-1,5-pentamethylen-diisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 3,5,5-Trimethylen-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Isocyanato-(4)-methyl-1,8-octylen-diisocyanat;
- Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diisocyanat, 3,3,5-Trimethyl-1-isocyanato-5-isocyanatomethylcyclohexan, Bis-isocyanatomethylnorbornan, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan, H₁₂-MDI, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat; und
- Arylendialkylendiisocyanate und Toluol-diisocyanat.

18. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Produkte der Homo- oder Hetero-Kondensation von monomeren Isocyanaten sind, ausgewählt aus:

- 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-1,5-pentamethylen-diisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 3,5,5-Trimethylen-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecan-diisocyanat, Isocyanato-(4)-methyl-1,8-octylen-diisocyanat;
- Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diisocyanat, 3,3,5-Trimethyl-1-isocyanato-5-isocyanatomethylcyclohexan, Bis-isocyanatomethylnorbornan, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan, H₁₂-MDI, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat; und
- OCN-CH₂-o-CH₂-NCO.

19. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie gebildet sind durch Mischungen von vorzugsweise echten Trikondensaten von polyfunktio-

nellen Isocyanaten, die durch die theoretische (Cyclo)-Trimerisation von drei monomeren Isocyanat-Molekülen und gegebenenfalls anderen Monomeren gebildet sind und einen Isocyanurat- und/oder Biuret-Ring aufweisen; und Allophanaten und/oder Dimeren und/oder Harnstoffen, Urethanen, Biureten, Carbamat, wobei die genannten modifizierten Polyisocyanate mindestens einen Teil, vorzugsweise mindestens 1 bis 100 Gew.-%, vorteilhafterweise 30 bis 100 Gew.-%, der Isocyanatfunktionen aufweisen, die durch eine vernetzende Gruppe im Form einer cyclischen Carbonatgruppe modifiziert sind.

20. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie freie Isocyanatfunktionen aufweisen, insbesondere 1 bis 99 Gew.-% und vorteilhafterweise 5 bis 70 Gew.-%.

21. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch physikalische Mischungen aus mehreren Trikondensaten von polyfunktionellen Polyisocyanaten mit Allophanaten, Uretidionen oder Dimeren gebildet sind, wobei die Polyisocyanate 100 bis 1 Gew.-%, mit Vorteil 70 bis 1 Gew.-%, Isocyanatgruppen aufweisen, die durch eine vernetzende Gruppe in Form der cyclischen Carbonatgruppe modifiziert sind und gegebenenfalls 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, Isocyanatfunktionen, die durch eine maskierende Gruppe maskiert sind.

22. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Polyisocyanate gebildet sind, die durch eine Gruppe modifiziert sind, die eine vernetzende Funktionalität in Form einer cyclischen Carbonatgruppe aufweist, und freie Isocyanatgruppen aufweisen und/oder maskierte Isocyanatgruppen sowie Allophanatgruppen und/oder Uretidiongruppen.

23. Stabile, modifizierte Polyisocyanate nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie freie Isocyanatfunktionen aufweisen, insbesondere 1 bis 99 Gew.-%, vorteilhafterweise 5 bis 70 Gew.-%.

24. Verfahren zur Herstellung der stabilen, modifizierten Polyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die folgenden Stufen:

- a) Umsetzung eines Polyisocyanats, welches mindestens eine Gruppe aufweist, ausgewählt aus Carbamat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan- und Allophanat-Gruppen, mit einer Verbindung ausgewählt aus vicinalen Diolen und aktivierten Carbonylierungsmitteln; und
- b) Isolierung des erhaltenen Produkts.

25. Verfahren zur Herstellung der stabilen, modifizierten Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 23, welche maskierte Isocyanatfunktionen aufweisen, umfassend die folgenden Stufen: entweder in beliebiger Reihenfolge:

- a₁) Umsetzung eines Polyisocyanats, welches mindestens eine Gruppe aufweist, ausgewählt aus Carbamat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan- und Allophanat-Gruppen, mit einer Verbindung ausgewählt aus vicinalen Diolen und aktivierten Carbonylierungsmitteln; und
- b) gleichzeitige oder aufeinander folgende Umsetzung mit mindestens einer maskierenden Verbindung; oder
- a₂) gleichzeitige Umsetzung eines Polyisocyanats mit einer Verbindung ausgewählt aus vicinalen Diolen und aktivierten Carbonylierungsmitteln und mindestens einer maskierenden Verbindung; und
- b) Isolierung des erhaltenen Produkts.

26. Polyisocyanat-Zusammensetzungen gebildet durch eine Mischung, die mindestens ein 1%, und höchstens 99%, vorzugsweise mindestens 10% und höchstens 90% eines stabilen, modifizierten Polyisocyanats nach einem der Ansprüche 1 bis 23, welches überwiegend die in einem der Ansprüche 1 bis 23 definierte vernetzende Gruppe aufweist, und mindestens 1% und höchstens 99%, vorzugsweise mindestens 10% und höchstens 90%, eines weiteren stabilen, modifizierten Polyisocyanats nach einem der Ansprüche 1 bis 23, welches überwiegend eine vernetzende Gruppe und/oder ein anderes von einem Diisocyanat abgeleitetes Molekül, welches freie und/oder maskierte Isocyanatfunktion, jedoch keine vernetzende Gruppe aufweist, umfaßt.

27. Verwendung der stabilen, modifizierten Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 23 für die Herstellung von dünnen, nicht expandierten Überzügen, insbesondere Anstrichen oder Lacken.

28. Verwendung der stabilen, modifizierten Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 23, nach der Öffnung der vernetzenden Gruppe mit einem geeigneten reaktiven Mittel, zur Bildung von vernetzbaren Vorpolymeren, für die Herstellung von dünnen, nicht expandierten Überzügen, insbesondere Anstrichen oder Lacken.

29. Verwendung nach Anspruch 28, worin das geeignete reaktive Mittel ausgewählt ist aus Verbindungen

mit Alkoholfunktionen oder primären oder sekundären Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, die ein reaktives Wasserstoffatom aufweisen, Oximen und Phenolen.

30. Verwendung nach Anspruch 28 oder Anspruch 29, worin das geeignete reaktive Mittel ausgewählt ist aus Ammoniak, primären oder sekundären Aminen und stickstoffhaltigen Heterocyclen und deren Salzen.

31. Polymere und/oder vernetzte Produkte auf der Grundlage von stabilen, modifizierten Polyisocyanaten, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 23 definiert sind.

32. Verwendung der stabilen, modifizierten Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 23 für die Herstellung von Polykondensaten und vernetzten Produkten, die anwendbar sind als Überzüge, durch Umsetzung der stabilen, modifizierten Polymeren mit nucleophilen Co-Reagenzien.

33. Verwendung nach Anspruch 32, worin das nucleophile Co-Reagens aus Aminen ausgewählt ist.

34. Verwendung nach Anspruch 33, worin die Amine Di- oder Polyamine sind, vorzugsweise primäre oder sekundäre.

35. Zusammensetzung umfassend stabile, modifizierte Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 23 und beliebige Verbindungen mit mobilem Wasserstoff, insbesondere Alkohole, Thiole und Urethane.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen