



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **317757**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷

C 08 G 18/80, 18/42 , C 09 D 175/04

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19991457	(86)	Innt.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1999.03.25	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1999.03.25	(30)	Prioritet	1998.03.26, DE, 19813352
(41)	Alm.tilgj	1999.09.27			
(45)	Meddelt:	2004.12.13			
(71)	Søker	Bayer AG , 51368 LEVERKUSEN, DE			
(72)	Oppfinner	Eberhard König, , Leverkusen, DE Claus Kobusch, , Meerbusch, DE Wolfram Küttner, , Bergisch Gladbach, DE			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS , Postboks 765 Sentrum, 0106 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Malonesterblokkerte polyisocyanater som er stabiliserte mot termisk gulning med formaldehyd, fremgangsmåte for fremstilling derav og anvendelse derav.
(56)	Anførte publikasjoner	DE-A-196 37 334
(57)	Sammendrag	

Det er beskrevet malonesterblokkerte polyisocyanater som er stabiliserte mot termisk gulning med formaldehyd. Malonester som isocyanatblokkeringsmiddel har lenge vært kjent (Liebig's An. Chem. 562 (1949), s. 205 ff). En spesiell, ny variant av denne blokkeringstypen beskrives eksempelvis i EP-A 600314. Fordelene ved polyisocyanatverbindingsmidler som er blokkerte med CH-sure estere ligger i at det med disse oppnås tverrbindingstemperaturer på ca. 100°C og at disse blokkeringsmidlene er lett håndterbare i stor teknisk målestokk.

Foreliggende oppfinnelse vedrører malonesterblokkerte polyisocyanater som er stabiliserte mot termisk gulning med formaldehyd. Malonestere som isocyanat-blokkeringsmidler har lenge vært kjent (Liebigs An. Chem. 562 (1949), s. 205 ff.). En spesiell ny variant av denne blokkeringstypen beskrives eksempelvis i EP-A 600314.

- 5 Fordelene ved polyisocyanat-tverrbindingmidler som er blokkerte med CH-sure estere ligger i at det med disse oppnås tverrbindingstemperaturer på ca. 100°C og at disse blokkeringsmidlene er lett håndterbare i storteknisk målestokk. Oppfinnelsen vedrører videre en fremgangsmåte for fremstilling av de omtalte, stabiliserte, blokkerte polyisocyanatene. Endelig vedrører oppfinnelsen anvendelsen av de blokkerte polyiso-
- 10 cyanatene ved fremstillingen av lakk.

Blokkerte polyisocyanater med lave tverrbindingstemperaturer på ca. 100°C utgjør da et attraktivt teknisk alternativ til melamin-formaldehyd-harpikser, når disse ikke viser tendens til gulning, hvilket forårsakes av blokkeringsmidlet.

- 15 Det er kjent at énkomponent-PUR-innbrenningslakker, hvori polyisocyanater, som er blokkerte med malonestere og/eller aceteddikestere, ved anvendelsen, spesielt under overbrenningsbetingelser, viser sterk tendens til gulning. Fra DE-A 19637334 er det kjent at ved tilsats av hydrazider og på N-atom usubstituerte HALS-aminer til blokkerte isocyanater kan gulningstendensen forebygges. Imidlertid er disse blokkerte iso-
- 20 cyanatene heller ikke i dette tilfelle anvendbare for alle områder av billakking.

Oppgaven ved oppfinnelsen er å tilveiebringe polyisocyanater som er blokkerte med CH-sure estere, som ikke viser termisk gulning.

- 25 Gjenstand for oppfinnelsen er alifatiske og/eller cykloalifatiske polyisocyanater, hvis isocyanatgrupper er blokkerte med CH-sure estere og som oppviser et innhold av blokkerte isocyanatgrupper (beregnet som NCO) på totalt 5 til 20, fortrinnsvis 7 til 15 vekt-%, kjennetegnet ved at de blokkerte polyisocyanatene videre oppviser et innhold,
- 30 beregnet på basis av faststoff, av følgende stabiliserende forbindelser:

A) 0,1 til 5,0 vekt-% formaldehyd og eventuelt

B) inntil 10,0 vekt-% av en stabilisator (blanding) på 1:10 til 10:1 av

- 35 B1) hindrede-amin-lysstabilisator(HALS)-aminer, hvis piperidinylnitrogen er usubstituert og

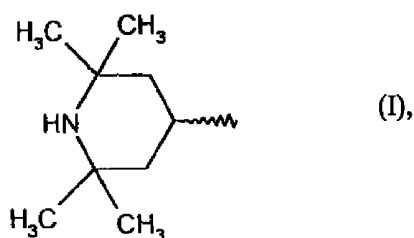
B2) hydrazidgruppelholdige forbindelser.

Gjenstand for oppfinnelsen er også en fremgangsmåte for fremstilling av de ifølge oppfinnelsen stabiliserte, blokkerte polyisocyanatene fra

5

- a) 100 ekvivalent-% av alifatiske og/eller cykloalifatiske polyisocyanat-komponenter,
- b) 85 til 100 ekvivalent-% av et blokkeringsmiddel fra gruppen av CH-sure estere,
- 10 c) 0 til 15 ekvivalent-% av innbyggbare hydrazidforbindelser,
- d) 0 til 5 vekt-%, beregnet på basis av blokkert polyisocyanat, av aminer med strukturenheten med formel (I)

15



20

og

- e) 0,1 til 5,0 vekt-%, beregnet på basis av blokkert polyisocyanat, av formaldehyd, kjennetegnet ved at formaldehydet e) tilsettes etter foregått blokkering av poly-
- 25 isocyanatkomponenten a).

Gjenstand for oppfinnelsen er endelig anvendelsen av de blokkerte polyisocyanatene ifølge oppfinnelsen som tverrbindingsmidler for oranske polyhydroksylforbindelser i PUR-1K-innbrenningslakker, spesielt for støtfangerlakkering, som gjennomføres ved

30 relativt lav innbrenningstemperatur på ca. 100°C.

Oppfinnelsesvesentlig for det krevde polyisocyanat-tverrbindingsmidlet er innholdet av formaldehyd. Til 100 ekvivalent-% blokkert polyisocyanat anvendes og innreageres som regel 0,05 til 0,2 mol paraformaldehyd. Dette er ca. 0,5 til 2,0 vekt-% formaldehyd,

35 beregnet på basis av blokkert polyisocyanat. Foretrukket er et formaldehydinnhold på 0,8 til 1,2 vekt-%, beregnet på basis av blokkert polyisocyanat.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres på følgende måte:

Polyisocyanatkomponentene fremlegges sammen med litt oppløsningsmiddel, f.eks. 1-metoksy-2-propylacetat, ved ca. 50°C, den CH-sure esteren, f.eks. malonester, tildoseres
5 som blanding med basen, ca. 2 % av en 30 %-ig Na-metylatoppløsning og omsettes ved forhøyet temperatur på 60 til 90°C inntil samtlige NCO-grupper er avreagert, dvs. blokkert. I én fremgangsmåtevariant, hvorved det i tillegg skal bygges inn en stabilisator som har hydrazidgrupper via OH-grupper, går man frem slik at f.eks. 90 ekvivalent-% av polyisocyanatkomponenten blokkeres med den CH-sure esteren og de resterende 10
10 NCO-ekvivalent-% avreageres med OH-gruppene av hydrazidstabilisatoren. Dersom ingen NCO-grupper lenger er tilstede, så tilsettes paraformaldehyd, oppløst i f.eks. isobutanol og en liten mengde av en base (ca. 3 %, beregnet på basis av paraformaldehyd) ved 40 til 50°C til det blokkerte polyisocyanatet. Det omrøres ca. 30 minutter ved 40°C og med ca. 3 g dibutylfosfat innstilles en pH-verdi på ca. 7,5 til 7,0. I denne
15 oppløsningen kan det i tillegg også tilsettes andre stabilisatorer, f.eks. HALS-aminer.

De blokkerte og stabiliserte polyisocyanatene ifølge oppfinnelsen utgjøre klare, blekt gule oppløsninger med god lagringsstabilitet. Det for disse polyisocyanatene oppfinnellesvesentlige formaldehydet befinner seg i bundet form til tverrbindingsmolekylet.
20 Ved hjelp av analyseteknikk kan det bare måles 0,001 % fritt formaldehyd.

Ved de polyisocyanatene som ligger til grunn for de blokkerte polyisocyanatene ifølge oppfinnelsen dreier det seg om kjente lakk-polyisocyanater med alifatisk og/eller sykloalifatisk bundede isocyanatgrupper og et isocyanatinnhold på 7 til 30, fortrinnsvis 12 til
25 25 vekt-%.

I betraktning kommer de i og for seg kjente biuret-, isocyanurat- og/eller uretdiongrupper oppvisende lakk-polyisocyanatene på basis av 1,6-diisocyanatoheksan (HDI), 1-isocyanato-3,3,5-trimetyl-5-isocyanatometyl-cykloheksan (IPDI) og/eller bis-(4-
30 isocyanatocykloheksyl)-metan (H₁₂MDI hhv. "Desmodur W"/Bayer AG). Dessuten kan som polyisocyanatkomponenter også anvendes de asymmetrisk trimeriserte, dvs. lakk-polyisocyanater på basis av 2,6-diisocyanatoheksan, som ved siden av isocyanurat også inneholder aminooksadiazindiongrupper, som f.eks. beskrevet i EP-A 798299.

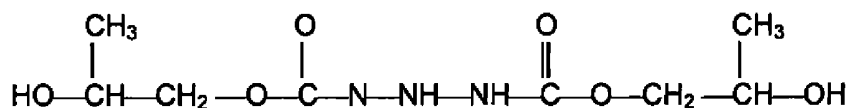
35 Spesielt foretrukket som polyisocyanatkomponenter er imidlertid blandpolyisocyanater inneholdende isocyanuratgrupper av overveiende "Desmodur W" og små andeler IPDI

og HDI, eksempelvis blandtrimerisater av "Desmodur W", IPDI og HDI i vektforhold 7:2:1.

Som blokkeringskomponenter kommer CH-sure ester, eksempelvis malonsyredietyler eller aceteddiksyredietyler og/eller deres metyl-, isopropyl-, isobutyl- eller tert.-butyl-derivater i betraktning. Foretrukket er malonsyredietyler og aceteddiksyredietyler.

Som stabiliseringskomponenter anvendes formaldehyd, fortrinnsvis i form av para-fomaldehyd.

Som ytterligere stabiliseringskomponenter anvendes de fra DE-A 19637334 kjente stabilisatorene. Foretrukket er i denne sammenhengen det ved addisjon av hydrazinhydrat til 2 mol propylenkarbonat godt tilgjengelige innbyggbare hydrazidet med formelen



(molekylvekt 236)

og det på N-atom usubstituerte HALS-aminet "Tinuvin 770 DF" (firma Novartis). Av førstnevnte stabilisator anvendes herved fortrinnsvis 3 til 6 vekt-%, av den sistnevnte fortrinnsvis 0,5 til 1,5 vekt-%, i hvert tilfelle beregnet på basis av blokkert polyisocyanat.

Som oppløsningsmiddel kan de i og for seg kjente, mot NCO-grupper inerte oppløsningsmidlene fra polyuretankjemien anvendes, eksempelvis 1-metoksy-2-propylacetat, "Solventnaphta 100" eller butylacetat. Dersom NCO-gruppene er blokkerte, så anvender man også foretrukket alkoholer, f.eks. isobutanol, for å muliggjøre en omestring med alkoholrestene av blokkeringsmidlet.

Fordelen med polyisocyanat-tverrbindingsmidlet ifølge oppfinnelsen, nemlig den tydelig forbedrede stabiliteten mot termisk gulning, belyses ved hjelp av de følgende eksemplene.

Eksempler

Eksempel 1 (ifølge oppfinnelsen)

- 5 Dette blokkerte polyisocyanatet er stabilisert med 0,9 % formaldehyd, beregnet på basis av faststoffet av det blokkerte polyisocyanatet. Dessuten befinner det seg to ytterligere stabilisatorer (kfr. DE-A 19637334) delvis innebygget hhv. tilblandet i den blokkerte polyisocyanatoppløsningen, nemlig 4,2 % av et nedenfor beskrevet hydrazid og 1,0 % av et HALS-amin.

10

A) Fremstilling av polyisocyanatkomponentene

Blanding:

700,0 g	(5,34 val)	“Desmodur W” (Bayer AG)
200,0 g	(1,80 val)	1-isocyanato-3,3,5-trimetyl-5-isocyanatometyl-cykloheksan (IPDI)
100,0 g	(1,19 val)	1,6-diisocyanatoheksan (HDI)
1000,0 g	(8,33 val)	diisocyanatblanding, NCO-innhold: beregnet 34,98 %
	-(2,92 val)	70 %-ig trimerisering av halvparten av tilstedeværende NCO-grupper med ca. 2,5 g 5 %-ig triton-B-oppløsning i n-butanol
1000,0 g	(5,41 val)	NCO-innhold: funnet 22,7 %
250,0 g		metoksypropylacetat
1250,0 g	(5,36 val)	NCO-innhold: funnet 18,0 %
		80 %-ig oppløsning av et blandpolymerisat inneholdene isocyanuratgrupper

15 Gjennomføring:

- Diisocyanatblandingen A avgasses ved romtemperatur under omrøring og vakuum (fjernelse av det oppløste, svakt sure karbondioksydet), “luftes” med nitrogen og oppvarmes til ca. 70°C. Man tilsetter, fint dosert, den ovenfor nevnte katalysator-
- 20 oppløsningen inntil trimeriseringsreaksjonen starter eksotermt. Derved holder man ved leilighetsvis ytterligere katalysatortilsetser omsetningen ved 80 til 86°C, inntil NCO-innholdet etter ca. 1,5 timer er sunket til den beregnede verdien på 22,7 %. Det fortynnes så med metoksypropylacetat og det oppnås en blekt gul, svakt uklar opp-

løsning av et bland-trimerisert lakk-polyisocyanat med en viskositet (23°C) på ca. 1000 mPa.s, et NCO-innhold på ca. 18,0 % og en NCO-ekvivalent på ca. 233,0 g.

B) Fremstilling av det blokkerte og stabiliserte polyisocyanatet

5

Blanding:

233,0 g	(1,0 val)	polyisocyanatopløsning ifølge 1A)
148,0 g	(0,925 mol)	malonsyredietylester, katalysert med 3 g 30 % Na-metylatopløsning i metanol
14,2 g	(0,12 val)	av det i teksten beskrevne hydrazinadduktet av 1 mol hydrazinhydrat og 2 mol propylenkarbonat med molekylvekt 236
3,5 g		“Tinuvin 770 DF” (Novartis AG)
71,8 g		Metoksypropylenacetat
3,0 g	(0,1 mol)	paraformaldehyd, oppløst i den nedenstående isobutanolmengden og 0,1 g Na-metylatopløsning (30 %)
118,4 g		Isobutanol
3,0 g		Dibutylfosfat
594,9 g	(0,925 val)	blokkerte NCO-grupper
		Faststoffinnhold: beregnet 60 %
		blokkert NCO-innhold 6,5 %
		viskositet (23°C): ca. 900 mPa.s
		utseende: klar, Hazen 55
		NCO-ekvivalent (blokkert): 645 g

Gjennomføring:

- Polyisocyanatopløsningen ifølge trinn 1A) oppvarmes under omrøring til ca. 50°C.
- 10 Hertil tilsetter man porsjonsvis blandingen av malonsyredietylester og Na-metylatopløsning. Blokkeringsreaksjonen er innledningsvis eksoterm. Man doserer tilsatsen slik at temperaturen øker til 70°C, deretter omrøres det ytterligere 3 timer ved ca. 70°C, inntil NCO-innholdet er falt til ca. 0,85 %, beregnet er 0,82 %. Deretter tilsetter man hydrazinadduktet i én porsjon og omrører i 10 timer ved 80°C, inntil intet NCO-innhold
- 15 kan påvises IR-spektroskopisk. Man lar avkjøle til ca. 50°C og tilsetter den klare oppløsningen av de ovenfor nevnte mengdene av paraformaldehydet, isobutanol og Na-metylatopløsning og omrører 30 minutter ved ca. 40°C. Deretter blandes med den ovenfor angitte mengden av dibutylfosforsyre. Det oppstår en pH-verdi på 7,6.

Man oppnår en klar oppløsning (hazenfargetall ca. 55) med en viskositet (23°C) på ca. 900 mPa.s, et beregnet faststoffinnhold på 60 % og en beregnet NCO-ekvivalent (blokkert) på ca. 645 g.

5

Eksempel 2 (sammenligningseksempel)

Dette blokkerte polyisocyanatet skiller seg fra det ifølge foreliggende oppfinnelse (eksempel 1) bare ved at paraformaldehyd mangler. Dets NCO-ekvivalent (blokkert)

10 utgjør 640 g.

Eksempel 3 (anvendelseseksempel, ifølge oppfinnelsen)

Dette eksempelet demonstrerer fremstillingen av klarlakker ved hjelp av polyisocyanat-
15 tverrbindingsmidlet ifølge eksemplene 1 og 2 samt forskjellen i termisk gulning.

Klarlakkreseptur (vekt-deler)	1	2
"Desmophen A 665", 65 %-ig lff. i butylacetat/xylen, Bayer AG,	82,61	82,61
hydroksyfunksjonelt kopolymerisat, 1 val OH=567 g		
"Baysilonöl OL 17", 10 %-ig lff. i xylen, Bayer AG	1,10	1,10
"DBTL", 10 %-ig lff. i metoksypropylacetat (Mpa), Chemische Werke München	5,48	5,48
"Tinuvin 1130", 10 %-ig i MPa	10,96	10,96
"Tinuvin 292", 10 %-ig i MPa, begge fra Novartis AG	10,96	10,96
MPa	22,81	22,16
butylacetat	22,81	22,76
tverrbindingsmiddel ifølge eksempel 2, 1 val bl. NCO = 640 g	93,25	-
tverrbindingsmiddel ifølge eksempel 1, 1 val bl. NC= = 645 g	-	93,97
vektdele, tverrbinding, blokkert NCO : OH = 1 : 1	250,00	250,00

Med en handelsvanlig lakk-manual påføres på en glassplate en våtfilm på ca. 90 µm og
20 etter en avluftning i 1 minutt/23°C i en omluftsovn innbrennes i 30 minutter ved 100°C
og man måler b-verdien (gulning) av lakken ved hjelp av CieLab-fremgangsmåten.
Deretter overbrennes den samme platen i 30 minutter ved 160°C og de tilsvarende b-
verdiene måles igjen med CieLab-fremgangsmåten. Forskjellen i b-verdi, dvs. Δ b-

verdien for lakkene 1 og 2 er som følger, hvor som kjent den høyere Δb -verdien tilsvaret en sterkere gulning:

Lakk	1 (sammenligning)	2 (ifølge oppfinnelsen)
Δb -verdi bestemt ifølge CieLab-fremgangsmåten mellom 30 min./100°C og 30 min./160°C	2,6	0,5

5

Det fremgår at lakk 2 med det formaldehydstabiliserte polyisocyanat-tverrbindingsmidlet oppviser en tydelig lavere Δb -verdi på bare 0,5.

Lakk 2 med tverrbindingsmidlet ifølge oppfinnelsen (eksempel 1) har samlet følgende
10 fordeler:

- lavere innbrenningstemperatur på 30 min./100°C
- god overbrenningsfasthet, Δb -verdi bare 0,5
- gode lakk-tekniske egenskaper (er ikke nærmere beskrevet).

15

P a t e n t k r a v

1.

Alifatiske og/eller cykloalifatiske polyisocyanater, hvis isocyanatgrupper er blokkerte med CH-sure estere og som oppviser et innhold av blokkerte isocyanatgrupper (beregnet som NCO) på totalt 5 til 20, fortrinnsvis 7 til 15 vekt-%, k a r a k t e r i - s e r t v e d a t de blokkerte polyisocyanatene videre oppviser et innhold, basert på faststoff, av de følgende stabiliserte forbindelsene:

10 A) 0,1 til 5,0 vekt-% formaldehyd og eventuelt

B) inntil 10,0 vekt-% av en stabilisator (blanding) på 1:10 til 10:1 av

15 B1) hindrede-amin-lysstabilisator(HALS)-aminer, hvis piperidinylnitrogen er usubstituert

og

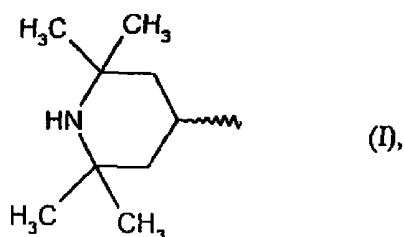
B2) hydrazidgruppeholdige forbindelser.

2.

20 Fremgangsmåte for fremstilling av de ifølge krav 1 stabiliserte, blokkerte polyisocyanatene fra

- a) 100 ekvivalent-% av alifatiske og/eller cykloalifatiske polyisocyanat-komponenter,
- 25 b) 85 til 100 ekvivalent-% av et blokkeringsmiddel fra gruppen av CH-sure estere,
- c) 0 til 15 ekvivalent-% av innbyggbare hydrazidforbindelser,
- d) 0 til 5 vekt-%, beregnet på basis av blokkert polyisocyanat, av aminer med struktureneheten med formel (I)

30



35

og

- e) 0,1 til 5,0 vekt-%, beregnet på basis av blokkert polyisocyanat, av formaldehyd, k a r a k t e r i s e r t v e d at formaldehydet e) tilsettes
5 etter foregått blokkering av polyisocyanatkomponenten a).

3.

Anvendelse av de blokkerte polyisocyanatene ifølge krav 1 ved fremstillingen av lakk.