



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 698 T2 2004.08.19**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 208 135 B1**

(51) Int Cl.7: **C08G 73/10**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 698.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/19808**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 948 828.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/007504**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.08.2004**

(30) Unionspriorität:
145451 P 23.07.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., US

(72) Erfinder:
ROESLER, R., Richard, Wexford, US

(74) Vertreter:
**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
51467 Bergisch Gladbach**

(54) Bezeichnung: **IN-SITU HERSTELLUNG VON POLYASPARAGINESTERMISCHUNGEN**

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 eingelegt, 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

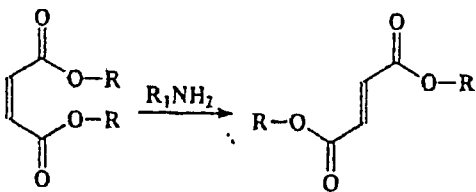
Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäureestern.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzungen, die eine Polyisocyanat-Komponente und eine Isocyanat-reaktive Komponente (eine Polyhydroxyl-Komponente) aufweisen, sind bekannt. Diese Zusammensetzungen sind zur Herstellung hochqualitativer Beschichtungen geeignet, die steif, elastisch, abriebbeständig und lösungsmittelbeständig und vor allem witterungsbeständig gemacht werden können. Polyasparaginsäureester werden als Isocyanat-reaktive Komponenten in solchen Zweikomponenten-Zusammensetzungen verwendet. Ein Polyasparaginsäureester kann einzeln mit einem Polyisocyanat oder möglicherweise in Kombination mit Polyolen oder Polyaminen verwendet werden. Alternativ dazu können Polyasparaginsäureester mit blockierten Polyaminen, wie Ketiminen, Aldiminen oder Oxizolidinen, verwendet werden.

[0003] Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäureestern sind bekannt. Es ist z. B. bekannt, dass während der Michael-Additionsreaktion eines Fumar- oder Maleinsäureesters und des primären Amins z. B. der Malein- oder Fumarsäureester in Gegenwart von Aminen zu Dialkylfumarat isomerisiert, und zwar gemäß der folgenden chemischen Reaktion:



[0004] Das Dialkylfumarat wird dann in Polyasparaginsäureester umgewandelt. Mischungen von Polyasparaginsäureestern, die auf cyclischen und acyclischen Aminen basieren, haben sich als wertvolle Isocyanatreaktive Komponenten von Polyhamstoff-Zusammensetzungen erwiesen, die bei der Formulierung von Beschichtungen mit hohem Feststoffgehalt eine Anwendung gefunden haben, bei denen, der Lösungsmittelgehalt sehr gering oder Null ist. Diese Formulierungen werden bei Gebäudeanstrich- und Autoreparaturlack-Anwendungen verwendet. Bekannte Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäureester-Mischungen umfassen typischerweise die separate Herstellung von Polyasparaginsäureestern auf der Basis von acyclischen Aminen und Polypropylenoxidaminen und die anschließende Kombination jeder Polyasparaginsäureester-Mischung. Polyasparaginsäureester, die auf acyclischen Aminen basieren, die Amine enthalten, welche an primäre Kohlenstoffatome gebunden sind, reagieren im allgemeinen mit einem Isocyanat schneller als Polyasparaginsäureester, die auf Polypropylenoxidaminen basieren, die eine Aminogruppe haben, die an ein sekundäres Ringkohlenstoffatom gebunden ist. Zusätzlich dazu haben Polyasparaginsäureester, die auf acyclischen Aminen basieren, eine geringere Viskosität als Polyasparaginsäureester, die auf Polypropylenoxidaminen basieren. Es ist oft erwünscht, diese Typen von Aminen zu vermischen, um Formulierungen mit unterschiedlichen Viskositäten und mit intermediären Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten.

[0005] US Patent Nr. 5,236,741 und US Patent Nr. 5,623,045 offenbaren jeweils ein Einstufenverfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäureestern. In jedem Verfahren wird ein Malein- oder Fumarsäureester mit einem primären Polyamin auf derartige Weise umgesetzt, dass vorzugsweise eine olefinische Doppelbindung auf jede primäre Aminogruppe vorliegt. Die Patente lehren, dass überschüssige Ausgangsmaterialien nach der Umsetzung durch Destillation entfernt werden. In keinem dieser Patente wird diskutiert, wie viel Zeit bis zur Vervollständigung der Umsetzung des Malein- oder Fumarsäureesters notwendig ist, d. h. um eine Ausbeute von etwa 100% des Polyasparaginsäureesters zu erhalten. Keines der Patente widmet sich dem wichtigen Punkt, ein Verfahren zu entwickeln, das eine 100%ige Ausbeute einer Mischung von (1) eines Polyasparaginsäureesters auf der Basis eines Polypropylenoxidamins und (2) eines Polyasparaginsäureesters auf der Basis eines acyclischen Amins in einigen Tagen ergibt.

[0006] Unglücklicherweise wird durch solche Verfahren verhindert, dass Polyasparaginsäureester-Hersteller Kunden so schnell mit Warensendungen beliefern können, wie es erwünscht wäre. Ich habe gefunden, dass beim Befolgen der Lehren der oben beschriebenen bekannten Verfahren und unter Verwendung eines stöchiometrischen Verhältnisses von 1 : 1 mehrere Monate notwendig sind, um eine vollständige oder nahezu vollständige Umwandlung der Reaktion eines Polypropylenoxidamins und eines Malein- oder Fumarsäureesters zu erhalten. Z. B. ist es bei der Verwendung von Bis(4-aminocyclohexyl)methan notwendig, dass der Polyasparaginsäureester mehr als 6 Wochen gelagert wird, um eine 95%ige Umsetzung zu erreichen, und 6 bis 12 Monate, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen; und bei der Verwendung von Bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methan notwendig, dass der Polyasparaginsäureester mehr als 6 Wochen gelagert wird, um eine 95%ige Umsetzung zu erreichen, und 6 bis 12 Monate, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen.

clohexyl)methan [im Handel als Lamorin C-260 bekannt] ist es notwendig, den Polyasparaginsäureester mehr als 8 Wochen zu lagern, um eine 95%ige Umsetzung zu erreichen, und 12 bis 18 Monate, um eine 100%ige Umsetzung zu erreichen. Das Entfernen von überschüssigem Malein- oder Fumarsäureester, wie es in den US Patenten Nr. 5,236,741 und 5,623,045 vorgeschlagen wird, ist eine zeitraubende und kostspielige Prozedur.

[0007] Das Problem langer Wartezeiten konnte nicht gelöst werden, indem man vorher große Mengen der Mischungen herstellte, weil es äußerst schwierig ist, den Bedarf des Kunden an diesen Mischungen vorherzusagen. Weiterhin wurde man durch die kostspielige Lagerung und die Lagerbestandskosten davon abgehalten, große Mengen der Mischungen herzustellen und zu lagern. Somit ist es für einen Kunden nicht unüblich, dass er mehrere Monate warten muss, um eine Warenbestellung von Polyasparaginsäureester-Mischungen zu erhalten.

[0008] Es wäre vorteilhaft, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Polyasparaginsäureestern auf der Basis von Polypropylenoxidaminen und Polyasparaginsäureestern auf der Basis von acyclischen Aminen zu entwickeln, das die oben erwähnten Nachteile beseitigt.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0009] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur in situ Herstellung einer Polyasparaginsäureester-Mischung, das die nachstehenden, aufeinanderfolgenden Schritte umfasst: (a) die Umsetzung eines Polypropylenoxidamins mit einer überschüssigen Menge eines Fumar- oder Maleinsäureesters, um eine Mischung zu bilden, die eine erste Polyasparaginsäureester-Komponente und überschüssigen, nicht umgesetzten Fumar- oder Maleinsäureester enthält, und (b) die Zugabe eines acyclischen Amins zu der aus dem Schritt (a) resultierenden Mischung und die Umsetzung des acyclischen Amins mit dem überschüssigen Fumar- oder Maleinsäureester, um eine zweite Polyasparaginsäureester-Komponente zu bilden. Die Erfindung bezieht sich auch auf die in situ Mischung der während des Verfahrens gebildeten Polyasparaginsäureester vor der Beendigung des Verfahrens, die die ersten Polyasparaginsäureester-Komponente und die zweite Polyasparaginsäureester-Komponente enthält. Das Verfahren ermöglicht es den Kunden, Mischungen der Polyasparaginsäureester in einem Bruchteil der Zeit zu erhalten, die üblicherweise notwendig war. Diese und andere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind unter Bezugnahme auf die folgende Beschreibung und die beigefügten Ansprüche besser verständlich.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0010] Der in der Patentschrift verwendete Ausdruck "acyclischen Amin" bezieht sich auf ein Amin, das (i) keine Polypropylenoxid-Gruppe und (ii) keine primäre Amingruppe an eine cyclische Gruppe gebunden hat.

[0011] Die Erfindung basiert auf dem Ergebnis, dass Mischungen von Polyasparaginsäureester, die auf Polypropylenoxidaminen basieren, und Polyasparaginsäureestern, die auf acyclischen Aminen basieren, in situ (unter bestimmten Bedingungen) in einem Bruchteil der Zeit hergestellt werden können, die üblicherweise zur Herstellung derselben notwendig ist. Es ist entscheidend, dass das Polypropylenoxidamin zuerst mit einem Überschuss an Malein- oder Fumarsäureester reagiert. Wenn – wie nachstehend diskutiert wird – die Reihenfolge der Schritte variiert, z. B. wenn die Schritte umgekehrt werden oder wenn die cyclischen und acyclischen Amine gleichzeitig zugegeben werden, verläuft die Umsetzung im Wesentlichen langsamer und ist außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung.

[0012] Die erste Ester-Komponente und die zweite Ester-Komponente werden aus Malein- und Fumarsäureestern ausgewählt. Malein- und Fumarsäureester schließen geeignete Dialkylmaleate oder Dialkylfumarate ein. Geeignete Dialkylmaleate schließen Diethylmaleat, Dipropylmaleat, Dibutylmaleat, McWylpropylmaleat, Ethylpropylmaleat und dergleichen ein. Geeignete Dialkylfumarate schließen Diethylfumarat, Dipropylfumarat, Dibutylfumarat, Methylpropylfumarat, Ethylpropylfumarat und dergleichen ein. Im allgemeinen werden Dimethylmaleat oder Dimethylfumarat nicht in einer wesentlichen Menge verwendet, weil gefunden wurde, dass diese Ester die Ausfällung langer nadelartiger Kristalle bewirken, die nicht mehr an der Michael-Additionsreaktion teilnehmen und ein vollständiges Stoppen der Umsetzung bewirken. Es wird angenommen, dass Cinnamateser nicht unter den gleichen Bedingungen reagieren wie Malein- oder Fumarsäureester.

[0013] Die Amin-Komponente wird im allgemeinen aus difunktionellen oder trifunktionellen cyclischen und acyclischen Aminen ausgewählt, die die Ziele der Erfindung erreichen können. Geeignete Amine können aus den folgenden ausgewählt werden. Geeignete acyclische difunktionelle Amine schließen die folgenden ein, ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein: Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1,11-Diaminoundecan, 1,12-Diaminododecan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydrotolylendiamin, 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan. Geeignete trifunktionelle Amine schließen 4-Aminomethyl-1,8-diaminooctan (auch als Triaminononan bekannt, das von Monsanto Company bereitgestellt wird) und Tris-(2-aminoethyl)amin ein. Es wird an-

genommen, dass tetrafunktionelle Amine wie z. B. N,N,N',N'-Tetrakis-(2-aminoethyl)-1,2-ethandiamin auch geeignet sind.

[0014] Geeignete Polypropylenoxidamine schließen im allgemeinen difunktionelle und multifunktionelle Amine mit Polypropylenoxidgruppen ein. Diese Amine sind in der Technik wohlbekannt und können durch Verfahren hergestellt werden, wie solche, die in der Deutschen Offenlegungsschrift Nr. 1,193,671, dem US Patent Nr. 3,236,895 und dem Französischen Patent Nr. 1,466,708 beschrieben werden. Geeignete Beispiele solcher difunktionellen Amine schließen Polypropylenoxididiamin ein, das von Huntsman Corporation unter dem Warenzeichen Jeffamine D-2000 erhalten werden kann. Beispiele geeigneter trifunktioneller Polypropylenoxidamine schließen Polyoxypropylentriamin (Jeffamine T-403), Jeffamine T-3000 und Jeffamine T 5000 ein, die auch von Huntsman erhältlich sind.

[0015] Die Polyisocyanat-Komponente, die zur Umsetzung mit den Polyasparaginsäureester-Mischungen verwendet wird, schließt jedes Polyisocyanat ein, das, wenn es gemäß der Erfindung verwendet wird, den Zweck der Erfindung erfüllt. Geeignete Polyisocyanate zur Verwendung als Polyisocyanat-Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung schließen die aus der Polyurethan-Chemie bekannten Polyisocyanate ein. Beispiele geeigneter niedermolekularer Polyisocyanate mit einer Molmasse von 168 bis 300 schließen die folgenden ein:

1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanaiomethylcyclohexan (IPDI), 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4- und/oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und Mischungen dieser Isomere mit ihren höheren Homologen, die auf bekannte Weise durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatoluol und beliebige Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte cyclische Isocyanate schließen Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatoluol ein. Bevorzugte aliphatische Isocyanate schließen Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan ein.

[0016] Zusätzliche geeignete Polyisocyanat-Komponenten schließen Derivate der oben erwähnten monomeren Polyisocyanate ein, wie sie in der Beschichtungstechnologie üblich sind. Diese Derivate schließen folgendes ein:

Polyisocyanate, die Biuretgruppen enthalten, wie z. B. in den US Patenten Nr. 3,124,605 und 3,201,372 und DE-OS 1,101,394 beschrieben wird; Polyisocyanate, die Isocyanuratgruppen enthalten, wie in dem US Patent Nr. 3,001,973, DE-PS 1,022,789, 1,222,067 und 1,027,394 und DE-OS 1,929,034 und 2,004,048 beschrieben wird; Polyisocyanate, die Urethaugruppen enthalten, wie z. B. in DE-OS 953,012, BE-PS 752,261 und den US Patenten Nr. 3,394,164 und 3,644,457 beschrieben wird; Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen enthalten, wie in DE-PS 1,092,007, dem US Patent Nr. 3,152,162 und DE-OS 2,544,400, 2,537,685 und 2,552,350 beschrieben wird; und Polyisocyanate, die Allophanatgruppen erhalten, wie z. B. in GB-PS 994,890, BE-PS 761,626 und NL-OS 7,102,524 beschrieben wird. Geeignete Polyisocyanate schließen auch Polyisocyanate ein, die Urediongruppen enthalten. In einer Ausführungsform können auch asymmetrische Trimere, wie solche, die im US Patent Nr. 5,717,091 beschrieben werden, verwendet werden. Isocyanatgruppen-enthaltende Prepolymere und Halbprepolymere, die auf Polyisocyanaten basieren, können auch als Polyisocyanat-Komponente verwendet werden. Diese Prepolymere und Halbprepolymere haben im allgemeinen einen Isocyanatgehalt im Bereich von etwa 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1 bis 20 Gew.-% und werden auf bekannte Weise durch die Umsetzung von Ausgangsmaterialien, z. B. Isocyanat-reaktiven Verbindungen wie Polyolen bei einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von etwa 1,05 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise von etwa 1,1 : 1 bis 3 : 1, hergestellt.

[0017] Der erste Schritt des Verfahrens beinhaltet die Umsetzung eines Polypropylenoxidamins mit einer überschüssigen Menge eines Fumar- oder Maleinsäureesters, um eine Mischung zu bilden, die eine erste Polyasparaginsäureester-Komponente und überschüssigen, nicht umgesetzten Fumar- oder Maleinsäureester enthält. Das Äquivalentverhältnis des Malein- oder Fumarsäureesters zum Polypropylenoxidamin ist größer als 1 : 1, vorzugsweise 1,2 : 1 bis 5 : 1 und mehr bevorzugt 1,4 : 1 bis 3 : 1. Im allgemeinen gilt, dass die anfängliche Reaktion umso schneller erfolgt, je größer der verwendete Überschuss an Malein- oder Fumarsäureester ist. Um bei einem Äquivalentverhältnis von Malein- oder Fumarsäureester zu Polypropylenoxidamin von z. B. 2 : 1 eine Ausbeute zu erreichen, die etwa 100% beträgt, dauert die Umsetzung weniger als 24 Stunden. Wenn das Äquivalentverhältnis von Malein- oder Fumarsäureester zu Polypropylenoxidamin z. B. 5 : 1 beträgt, dauert die Umsetzung weniger als 8 Stunden. Es wird im allgemeinen bevorzugt, dass die anfängliche Reaktion in etwa 8 Stunden vervollständigt ist. Tatsächliche Verhältnisse für eine spezielle Anwendung können durch Routineversuche bestimmt werden.

[0018] Der zweite Schritt des Verfahrens beinhaltet die Zugabe eines acyclischen Amins zu der Mischung und die Umsetzung des acyclischen Amins mit dem überschüssigen Fumar- oder Maleinsäureester, um eine zweite Polyasparaginsäureester-Komponente zu bilden. Das acyclische Amin wird vorzugsweise in einer Menge verwendet, die derjenigen des überschüssigen, nicht umgesetzten Fumar- oder Maleinsäureesters entspricht.

Demgemäß ist das Äquivalentverhältnis von acyclischem Amin zu cyclischem Amin vorzugsweise 0,2 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise 0,4 : 1 bis 2 : 1. Die Umsetzung des überschüssigen Malein- oder Fumarsäureesters und des acyclischenamins dauert im allgemeinen weniger als 2 Wochen.

[0019] Die Reaktionsbedingungen, unter denen das Verfahren durchgeführt wird, werden nachstehend diskutiert. Im allgemeinen erfolgt die Reaktion bei einer Temperatur von 0 bis 100°C. Die Reaktion kann in Abwesenheit oder in Anwesenheit geeigneter Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Ethyl- oder Butylacetat und Mischungen dieser Lösungsmittel stattfinden. Der Druck der Reaktion ist im allgemeinen Atmosphärendruck. Da die Umsetzung des cyclischen Polyamins und des Malein- oder Fumarsäureesters als solche Stunden dauert und nicht Monate, können Umwandlungen von etwa 100% von Mischungen des Polyasparaginsäureesters auf der Basis des Polypropylenoxidamins und des Polyasparaginsäureesters auf der Basis des acyclischenamins in Tagen und nicht in Monaten erhalten werden. Im allgemeinen wird eine Umwandlung von etwa 100% in weniger als 2 bis 3 Tagen erhalten.

[0020] Die Polyasparaginsäureester-Mischungen können bei Anwendungen wie Beschichtungen verwendet werden. Die niedrige Viskosität ermöglicht die Formulierung eines Lacks mit hohem oder sogar sehr hohem Feststoffgehalt oder sogar eines Lacks ohne Lösungsmittel. Beschichtungsanwendungen, bei denen Polyharnstoff-Beschichtungen auf der Basis von Polyasparaginsäureestern und Polyisocyanaten verwendet werden können, schließen eine allgemein in der Fabrik aufgetragene Beschichtung und im Anwendungsbereich aufgetragene Anstriche für Gebäude oder Autoreparaturlacke ein.

[0021] Die Erfindung wird nun im Folgenden in Form erläuternder Beispiele beschrieben. Alle Prozente sind in Gew.-% angegeben, falls nichts Anderweitiges angegeben ist.

Beispiel 1

[0022] Ein Rundkolben wurde mit einem Rührer, einem Thermolement, einem Zugabetrichter und einer Stickstoffzuführung versehen. 48,6 g (0,048 Äquivalente) Jeffamine D-2000 (Polypropylenoxiddiamin eines Äquivalentgewichts von 1000, erhältlich von Huntsman) wurden in den Kolben gegeben und mit einem Eisbad bei 25°C gehalten, 152,7 g (0,887 Äquivalente) Diethylmaleat wurden während einer Zeitspanne von 2 Stunden über den Zugabetrichter in den Kolben gegeben. Ein Kühlbad wurde verwendet, um die Reaktionstemperatur bei 25 °C zu halten. Am Ende der Zugabe wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf 60°C erhöht, und dieselbe wurde weitere 1½ Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Nichtsättigungszahl war 47,7 mg Maleinsäure pro g Harz, was anzeigte, dass 100% des Jeffamine D-2000 in Aspartat überführt wurden. 48,6 g (0,838 Äquivalente) 1,6-Hexandiamin (HDA) wurden während einer Zeitspanne von 1½ Stunden zu der Umsetzung gegeben. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Nichtsättigungszahl 4,88, was anzeigte, dass die Umsetzung zu 90% vervollständigt war. Die Reaktionsmischung wurde in ein Gefäß abdekantiert, das bei Umgebungsbedingungen gelagert wurde.

[0023] Um den Umsetzungsgrad zu bestimmen, wurde die Nichtsättigungszahl gemäß der folgenden Thiol-Iod-Titrationsmethode bestimmt. Gemäß dieser Methode werden alle Doppelbindungen titriert, so dass die Summe von sowohl Malein- als auch Fumarsäureestern in der sich ergebenden Nichtsättigungszahl eingeschlossen ist. Die Einheit der Nichtsättigungszahl wird in mg Maleinsäure pro g Harz angegeben. 24 Stunden später betrug die Nichtsättigungszahl 0,66, was anzeigte, dass die Umsetzung zu 98% vervollständigt war.

[0024] Die Thiol-Iod-Titrationsmethode umfasste die folgenden Schritte: (1) das Lösen einer Probe in 10 ml Pyridin in einem 100 ml Kolben; (2) die Zugabe von 5 Tropfen einer 1%igen Phenolphthalein-Indikatorlösung in Ethanol; (3) die Zugabe von 8 ml einer 1 N 1-Dodecanthiol-Lösung in Ethanol; (4) das Titrieren mit einer 0,5 N Natriumhydroxid-Lösung in Ethanol, bis eine tiefpurpurrote Färbung erreicht wird (der Zeitmesser wurde exakt 2 Minuten lang beim ersten Kontakt mit der NaOH/Ethanol-Lösung eingestellt); (5) die Zugabe von 2 ml Eisessig nach 2 Minuten; (6) die Zugabe von 60 ml Ethanol; (7) die Titration mit 0,1 N wässriger Iodlösung, bis eine dauerhafte gelbe Färbung beobachtet wurde, und (8) die Ermittlung von Blindwerten bei jeder Titrationsreilie, und (9) das Berechnen der Maleinsäurezahl. Bei den Schritten 2 bis 4 wurde ein Stickstoffschutzgas verwendet.

[0025] Berechnungen erfolgten gemäß der folgenden Formel:

$$\text{Maleinsäurezahl (mg/g Harz)} = \frac{(\text{Blindvolumen} - \text{Probenvolumen}) \cdot 1,161}{\text{Probengewicht}}$$

Beispiel 2

[0026] Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde befolgt, außer dass 100,2 g (0,100 Äquivalente) eines difunktionellen Polypropylenoxiddiamins (Jeffamine D-2000, Äquivalentgewicht 1000, erhältlich von Huntsman) in den Kolben gegeben wurden und mit einem Eisbad bei 25°C gehalten wurden. 116,4 g (0,676 Äquivalente) Diethylmaleat wurden während einer Zeitspanne von 2 Stunden über einen Zugabetrichter in den Kolben ge-

geben. Ein Kühlbad wurde verwendet, um die Reaktionstemperatur bei 25°C zu halten. Am Ende der Zugabe wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf 60°C erhöht und weitere 3½ Stunden dabei gehalten. Die Nichtsättigungszahl war 32,0 mg Maleinsäure pro g Harz, was anzeigte, dass 79% des Jeffamine D-2000 in Aspartat überführt wurden. Die Umsetzung wurde weitere 140 Stunden auf 60°C erwärmt. Die Nichtsättigungszahl war 30,5 mg Maleinsäure pro g Harz, was anzeigte, dass 100% des Jeffamine D-2000 in Aspartat überführt wurden.

[0027] 33,4 g (0,576 Äquivalente) 1,6-Hexandiamin (HDA) wurden während einer Zeitspanne von 1½ Stunden zu der Umsetzung gegeben. Die Umsetzung wurde weitere 2 Stunden erwähnt. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Nichtsättigungszahl 4,88, was anzeigte, dass die Umsetzung zu 89,9% vervollständigt war. Die Reaktionsmischung wurde in ein Gefäß abdekantiert, das bei Umgebungsbedingungen gelagert wurde. 24 Stunden später betrug die Nichtsättigungszahl 0,4, was anzeigte, dass die Umsetzung zu 99% vervollständigt war.

Vergleichsbeispiel A

[0028] Dieses Beispiel zeigt, dass Mischungen von Polyasparaginsäureestern nicht gemäß der Erfindung erhalten wurden, wenn Polypropylenoxidamin nicht in einem Überschuss an Diethylmaleat umgesetzt wurde. Ein Rundkolben wurde mit einem Rührer, einem Thermoelement, einem Zugabetrichter und einer Stickstoffzuführung versehen. 853,1 g (0,853 Äquivalente) Jeffamine D-2000 (Polypropylenoxiddiamin eines Äquivalentgewichts von 1000, erhältlich von Huntsman) wurden in den Kolben gegeben. 146,9 g (0,853 Äquivalente) Diethylmaleat wurden während einer Zeitspanne von 2 Stunden über den Zugabetrichter in den Kolben gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg als Ergebnis der exothermen Reaktion auf 60°C. Die Umsetzung wurde weitere 4½ Stunden bei 60°C gehalten. Die Nichtsättigungszahl war 5,06 mg Maleinsäure pro g Harz, was anzeigte, dass 48% des Jeffamine D-2000 in Aspartat überführt wurden. Nach 21 Tagen betrug die Nichtsättigungszahl 3,75, was eine Umsetzung von 62% anzeigte; und nach 73 Tagen betrug die Nichtsättigungszahl 2,18, was eine Umsetzung von 78% anzeigte.

Vergleichsbeispiel B

[0029] Dieses Beispiel zeigt die wesentlich geringere Umwandlungsrate von Polyasparaginsäureester-Mischungen, die beobachtet wurde, wenn 1 Äquivalent Jeffamine 2000 und 1 Äquivalent HDA gleichzeitig vermischt wurden. Ein Rundkolben wurde mit einem Rührer, einem Thermoelement, einem Zugabetrichter und einer Stickstoffzuführung versehen. 48,6 g (0,049 Äquivalente) Jeffamine D-2000 (Polypropylenoxiddiamin eines Äquivalentgewichts von 1000, erhältlich von Huntsman) und 48,6 g (0,838 Äquivalente) 1,6-Hexandiamin wurden in den Kolben gegeben und 5 Minuten lang vermischt. 152,7 g (0,887 Äquivalente) Diethylmaleat wurden während einer Zeitspanne von 2½ Stunden über den Zugabetrichter in den Kolben gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg als Ergebnis der exothermen Reaktion auf 60°C. Die Umsetzung wurde weitere 3 Stunden bei 60°C gehalten. Die Nichtsättigungszahl war 3,52 mg Maleinsäure pro g Harz, was anzeigte, dass 91,4% des Maleats in Aspartat überführt wurden. Wenn angenommen wird, dass 90% des Hexandiamins umgewandelt wurden, bedeutet dies, dass nur 67% des Jeffamine 2000 umgewandelt wurden. Nach 17 Tagen betrug die Nichtsättigungszahl 0,63, was anzeigte, dass 98% des Maleats in Aspartat umgewandelt wurden. Wenn angenommen wird, dass 100% des Hexandiamins umgewandelt wurden, bedeutet dies, dass nur 63% des Jeffamine 2000 nach 17 Tagen umgewandelt wurden.

Vergleichsbeispiel C

[0030] Dieses Beispiel zeigt auch die wesentlich geringere Umwandlungsrate von Polyasparaginsäureester-Mischungen, die beobachtet wurde, wenn 1 Äquivalent Jeffamine 2000 und 1 Äquivalent HDA gleichzeitig vermischt wurden. Ein Rundkolben wurde mit einem Rührer, einem Thermoelement, einem Zugabetrichter und einer Stickstoffzuführung versehen. 100,2 g (0,100 Äquivalente) Jeffamine D-2000 (Polypropylenoxiddiamin eines Äquivalentgewichts von 1000, erhältlich von Huntsman) und 33,4 g (0,576 Äquivalente) 1,6-Hexandiamin wurden in den Kolben gegeben und 5 Minuten lang vermischt. 116,4 g (0,676 Äquivalente) Diethylmaleat wurden während einer Zeitspanne von 1 Stunde über den Zugabetrichter in den Kolben gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg als Ergebnis der exothermen Reaktion auf 60°C. Die Umsetzung wurde weitere 5½ Stunden bei 60°C gehalten. Die Nichtsättigungszahl war 5,02 mg Maleinsäure pro g Harz, was anzeigte, dass 84% des Maleats in Aspartat überführt wurden. Wenn angenommen wird, dass 90% des Hexandiamins umgewandelt wurden, bedeutet dies, dass nur 49% des Jeffamine 2000 umgewandelt wurden. Nach 17 Tagen betrug die Nichtsättigungszahl 1,59, was anzeigte, dass 94% des Maleats in Aspartat umgewandelt wurden. Wenn angenommen wird, dass 100% des Hexandiamins umgewandelt wurden, bedeutet dies, dass nur 66% des Jeffamine 2000 nach 17 Tagen umgewandelt wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur in situ Herstellung einer Polyasparaginsäureester-Mischung, das die nachstehenden, aufeinanderfolgenden Schritte umfasst:

(a) die Umsetzung eines Polypropylenoxidamins mit einer überschüssigen Menge eines Fumar- oder Maleinsäureesters, um eine Mischung zu bilden, die eine erste Polyasparaginsäureester-Komponente und überschüssigen, nicht umgesetzten Fumar- oder Maleinsäureester enthält, und

(b) die Zugabe eines acyclischenamins zu der aus dem Schritt (a) resultierenden Mischung in einer Menge, die ausreichend ist, um das acyclische Amin mit dem überschüssigen Fumar- oder Maleinsäureester umzusetzen und eine zweite Polyasparaginsäureester-Komponente zu bilden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem das Polypropylenoxidamin eine Komponente umfasst, die aus der aus Polypropylenoxididiamin und Polyoxypropylentriamin bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem das acyclische Amin eine Komponente umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, 2,2,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1,11-Diaminoundecan und 1,12-Diamindodecan.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem der Fumar- oder Maleinsäureester einen Ester umfasst, der aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Diethylmaleat, Dipropylmaleat, Dibutylmaleat, Methylpropylmaleat, Ethylpropylmaleat, Diethylfumarat, Dipropylfumarat, Dibutylfumarat, Methylpropylfumarat und Ethylpropylfumarat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen