

(11) Nummer: **390 788 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2401/88

(51) Int.Cl.⁵ : C07C 127/00
C08G 18/80

(22) Anmeldetag: 29. 9.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1989

(45) Ausgabetag: 25. 6.1990

(56) **Entgegenhaltungen:**

DE-053636531 EP-OS 84261

(73) Patentinhaber:

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

PAAR WILLIBALD DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) NEUE DIBLOCKIERTE TRIISOCYANATVERBINDUNGEN, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

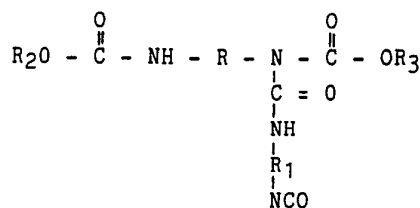
(57) Die Erfindung betrifft neue diblockierte Triisocyanatverbindungen (I) wobei

R₁ ein von einem Diisocyanat stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest, R₂ ein von einem Diisocyanat, dessen NCO-Gruppen in einem Anteil von mindestens 75 % eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest ist und

R_2 und R_3 gleiche oder verschiedene Reste von

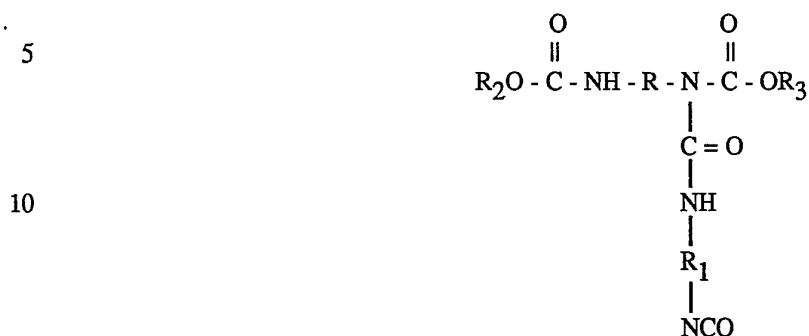
NCO-Blockierungsmitteln darstellen.

und ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen diblockierten Triisocyanatverbindungen, wobei man ein Mol eines vollblockierten Diisocyanates mit einem Mol eines nichtblockierten Diisocyanates, dessen NCO-Gruppen in einem Anteil von mindestens 75 % eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, bei 70 bis 120 ° C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, bis zu einem der Monoisocyanatverbindung entsprechenden NCO-Wert reagieren läßt. Die weitgehend einheitlichen Produkte können insbesondere zur Einführung von Urethanvernetzungsgruppen in Lackbindemittel verwendet werden.



AT 390 788 B

Die Erfindung betrifft neue diblockierte Triisocyanatverbindungen der allgemeinen Formel



wobei

R ein von einem Diisocyanat stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest,

R₁ ein von einem Diisocyanat, dessen NCO-Gruppen in einem Anteil von mindestens 75 % eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest ist und

R₂ und R₃ gleiche oder verschiedene Reste von NCO-Blockierungsmitteln darstellen, ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen diblockierten Triisocyanatverbindungen und ihre Verwendung zur Einführung von Urethanvernetzungsgruppen in Lackbindemittel.

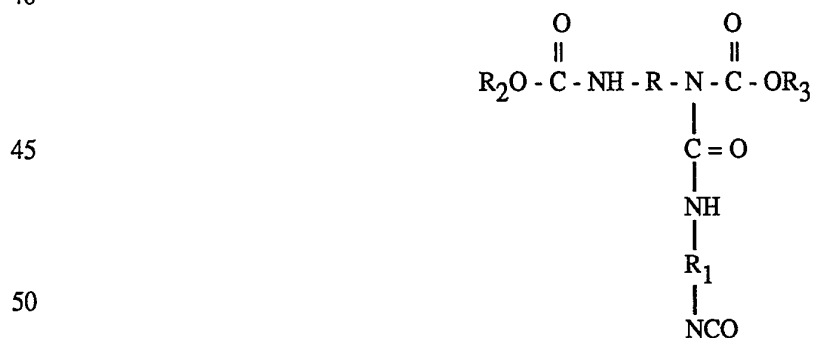
Es ist bekannt, Diisocyanate mit geeigneten Blockierungsmitteln vollständig oder halbseitig zu blockieren. Die Bildung der Monoisocyanatverbindung, d. h. die Halbblockierung im nichtstatistischen Ausmaß ist nur bei Diisocyanaten möglich, deren NCO-Gruppen unterschiedliche Reaktivität gegenüber dem Blockierungsmittel aufweisen. Bei der partiellen Blockierung von Triisocyanatverbindungen, wie z. B. den bekannten, aus 1 Mol Trimethylolpropan und 3 Mol Diisocyanat hergestellten Prepolymeren, kann nur eine statistische Verteilung der verschiedenen Blockierungsgrade erwartet werden.

Die erwähnten halbblockierten Diisocyanate werden, wie in vielen Literaturstellen beschrieben, zur Einführung von reaktionsfähigen Gruppen in Polymere benutzt, die als selbstvernetzende, wärmehärtende Lackbindemittel, besonders in wasserverdünnbaren Elektrottauchlacken, Verwendung finden.

Da bei Verwendung der üblichen halbblockierten Diisocyanate nur jeweils eine vernetzende Gruppe eingeführt wird, ist auf diese Weise eine ausreichende Vernetzung der Polymeren kaum zu erzielen.

Es besteht daher der Wunsch nach mono-NCO-funktionellen Verbindungen, die zwei weitere blockierte Isocyanatfunktionen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß neue diblockierte Triisocyanatverbindungen der allgemeinen Formel



wobei

R ein von einem Diisocyanat stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest,

R₁ ein von einem Diisocyanat, dessen NCO-Gruppen in einem Anteil von mindestens 75 % eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest ist und

R₂ und R₃ gleiche oder verschiedene Reste von NCO-Blockierungsmitteln darstellen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von neuen diblockierten Triisocyanatverbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Mol eines vollblockierten

Diisocyanates mit einem Mol eines nichtblockierten Diisocyanates, dessen NCO-Gruppen in einem Anteil von mindestens 75 % eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, vorzugsweise Isophorondiisocyanat oder 2,4-Toluylendiisocyanat, bei 70 bis 120 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines tertiärenamins als Katalysator, bis zu einem der Monoisocyanatverbindung entsprechenden NCO-Wert umsetzt, wobei man die maximale

Reaktionstemperatur so wählt, daß noch keine wesentliche Reaktion der freien NCO-Gruppe und/oder noch keine wesentliche Abspaltung des Blockierungsmittels erfolgt.

Weiters betrifft die Erfindung die Verwendung der neuen diblockierten Triisocyanate als Vernetzungskomponente für Hydroxylgruppen und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Lackbindemittel. Eine bevorzugte Verwendung betrifft die Einführung blockierter Urethanvernetzungsgruppen in selbstvernetzende Lackbindemittel. Gegebenenfalls kann auf diesem Wege auch die Einführung protonierbarer Gruppen erfolgen.

Es war überraschend und nicht vorherzusehen, daß nach dem beanspruchten Verfahren weitgehend einheitliche Produkte hergestellt werden können. Es hat sich gezeigt, daß die Reaktivität der zweiten NCO-Gruppe so wesentlich geringer ist, daß bei richtiger Reaktionsführung der NCO-Wert der Monoisocyanatverbindung auch bei verlängerter Reaktionszeit oder Lagerung des Produktes nicht wesentlich weiter absinkt.

Die Auswahl der eingesetzten Diisocyanatverbindungen ist durch den Verfahrensanspruch bereits festgelegt. Für die Vollblockierung kann jedes Diisocyanat herangezogen werden, sofern seine NCO-Gruppen einer Blockierung, sowie der Entblockierung bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C, zugänglich sind.

Als Diisocyanate für die Reaktion mit dem vollblockierten Diisocyanat müssen zur Erzielung einheitlicher Produkte Verbindungen eingesetzt werden, deren NCO-Gruppen unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Beispiele für handelsübliche Produkte dieser Art sind das Isophorondiisocyanat oder das 2,4-Toluylendiisocyanat. Beim Einsatz technischer Isomerengemische, wie sie bei vielen Handelsprodukten des Toluylendiisocyanats vorliegen (80 % 2,4- und 20 % 2,6-TDI) ist mit Abweichungen zu rechnen, die jedoch für die weitere Verwendung meist ohne wesentliche Bedeutung sind.

Als Blockierungsmittel werden die aus der Literatur bekannten, ein reaktives Wasserstoffatom aufweisenden, Verbindungen eingesetzt (siehe z. B. "Methoden der Organischen Chemie", (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Seiten 61 - 70, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963). Definitionsgemäß müssen die Blockierungsmittel bei einer für die Praxis brauchbaren Temperatur unter intermediärer Rückbildung der Isocyanatgruppe abgespalten werden.

Beispiele für Blockierungsmittel sind

Monohydroxylverbindungen, wie Alkanole, Glykolmonoether, Hydroxyalkylacrylate, Dialkylalkanolamine, Ketoxime, Lactame, wie epsilon-Caprolactam oder delta-Valerolactam, CH-aktive Verbindungen wie Acetylaceton, Acetessigester oder Malonesterderivate, aliphatische Amine, wie 2-Ethylhexylamin, Dibutylamin, Dimethyl- oder Diethylaminopropylamin.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Blockierungsmittel eingesetzt werden. Bei Verwendung geeigneter Aminoalkohole, wie der genannten Dialkylalkanolamine, oder von prim.-tert. Aminen wird durch das Blockierungsmittel gleichzeitig eine protonierbare, bei der Härtung sich abspaltende Gruppe eingeführt.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Isocyanatverbindungen wird das Diisocyanat bei 30 bis 50 °C mit dem Blockierungsmittel in einem solchen Mengenverhältnis umgesetzt, daß beide NCO-Gruppen blockiert werden. Das vollblockierte Diisocyanat wird dann mit einer äquimolaren Menge eines Diisocyanates, welches unterschiedlich reaktive NCO-Gruppen aufweist, bei 70 bis 120 °C zum Monoisocyanat umgesetzt. Gegebenenfalls kann die Reaktion durch basische Katalysatoren, wie Triethylamin oder auch ein basisches Blockierungsmittel, beschleunigt werden. Vorteilhafterweise wird die Zugabe des Diisocyanats bei ca. 70 °C begonnen und die Temperatur nach Maßgabe des Reaktionsablaufes gesteigert. Bei der angewandten Maximaltemperatur darf weder eine Reaktion der zweiten NCO-Gruppe noch eine Abspaltung des Blockierungsmittels eintreten. Unter den gegebenen Bedingungen kommt die Reaktion bei halbseitiger Umsetzung des Diisocyanats zum Stillstand.

Die erfindungsgemäßen Isocyanatverbindungen dienen als Härtungskomponenten für NCO-reaktive Harzsysteme, die bei erhöhter Temperatur vernetzt werden. Insbesondere können sie durch Reaktion ihrer freien NCO-Gruppe mit einer NCO-reaktiven Gruppe des Bindemittels zur Herstellung selbstvernetzender Systeme dienen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten. Der NCO-Wert gibt die Menge der freien Isocyanatgruppen in Gew.-% an.

Beispiele 1 bis 8

Das für die Vollblockierung vorgesehene Diisocyanat (I) (1 Mol) wird in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und das Blockierungsmittel (2 Mol) bei 30 bis 40 °C unter Kühlung kontinuierlich zugegeben. Anschließend wird die Temperatur weiter bis zum vollständigen Umsatz aller NCO-Gruppen gehalten. Nach

Erwärmen auf 70 °C wird, gegebenenfalls nach Zusatz eines Katalysators, das für die weitere Reaktion vorgesehene Diisocyanat (II) (1 Mol) langsam zugegeben. Die Temperatur wird dabei langsam auf die vorgesehene Maximaltemperatur gesteigert. Wenn der theoretische NCO-Wert für das Monoisocyanat erreicht ist, wird die Temperatur noch 15 Minuten gehalten. Das Produkt kann unmittelbar weiterverarbeitet oder bei

Beim Einsatz von Isocyanaten mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen als Diisocyanat (I) und als Diisocyanat (II) kann die Reaktion auch in der Weise erfolgen, daß das Blockierungsmittel (2 Mol) im Reaktionsgefäß vorgelegt wird, die erste Hälfte (1 Mol) des Diisocyanats bei 30 bis 40 °C zugegeben und bis zur Vollblockierung reagiert wird. Anschließend wird unter Temperaturerhöhung die zweite Hälfte (1 Mol) des Diisocyanates zugegeben und reagiert.

Die Mengenverhältnisse, Reaktionsbedingungen und Kennwerte für die Beispiele sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, wobei folgende Abkürzungen benutzt werden:

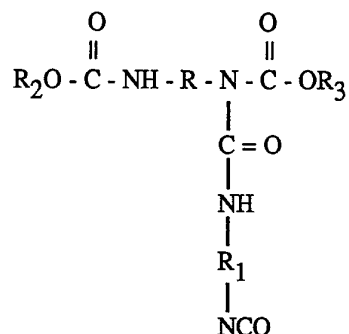
TDI/80	Toluylendiisocyanat (handelsübliches Isomerengemisch; 80 % 2,4-; 20 % 2,6-TDI)
2,4-TDI	2,4-Toluylendiisocyanat (techn.)
TMHMDI	Trimethylhexamethylenendiisocyanat
IPDI	Isophorondiisocyanat
EH	2-Ethylhexanol
BG	Monoethylenglykolmonobutylether
DEOLA	Diethylethanolamin
BOX	Butanonoxim
DEAPA	Diethylaminopropylamin
AC	Acetylaceton
TEA	Triethylamin
CL	epsilon-Caprolactam
DMBA	Dimethylbenzylamin

Tabelle 1

Bei- spiel	Diisocyanat (I) Tle (jeweils 1 Mol)	Blockierungsmittel Tle (Mol)	Diisocyanat (II) Tle (jeweils 1 Mol)	Kataly- sator Gew.-%	Max. Reak- tionstemp. °C	Mol- masse	NCO theor.	Wert gef.
1	174 TDI/80	260 (2,0) EH	222 IPDI	0,5 TEA	120	656	6,4	6,35
2	210 TMHMDI	177 (1,5) BG 59 (0,5) DEOLA	174 2,4-TD	--	105	620	6,8	6,7
3	222 IPDI	174 (2,0) BOX	222 IPDI	--	110	618	6,8	6,8
4	174 TDI/80	234 (1,8) EH 26 (0,2) DEAPA	174 2,4-TDI	--	105	608	6,9	6,9
5	210 TMHMDI	118 (1,0) BG 113 (1,0) CL	222 IPDI	0,8 TEA	120	663	6,3	6,2
6	174 TDI/80	130 (1,0) EH 117 (1,0) DEOLA	222 IPDI	--	110	643	6,5	6,5
7	174 TDI/80	200 (2,0) AC	174 2,4-TDI	0,5 DMBA	120	548	7,7	7,6
8	210 TMHMDI	177 (1,5) BG 59 (0,5) DEOLA	174 TDI/80	--	110	620	6,1	5,4

PATENTANSPRÜCHE

1. Neue diblockierte Triisocyanatverbindungen der allgemeinen Formel



wobei

R ein von einem Diisocyanat stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest,

R₁ ein von einem Diisocyanat, dessen NCO-Gruppen in einem Anteil von mindestens 75 % eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, stammender aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Rest ist undR₂ und R₃ gleiche oder verschiedene Reste von NCO-Blockierungsmitteln darstellen.2. Neue diblockierte Triisocyanatverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Rest R von Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen stammt.

3. Verfahren zur Herstellung von neuen diblockierten Triisocyanatverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Mol eines vollblockierten Diisocyanates mit einem Mol eines nichtblockierten Diisocyanates, dessen NCO-Gruppen in einem Anteil von mindestens 75 % eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, vorzugsweise Isophorondiisocyanat oder 2,4-Tolylendiisocyanat, bei 70 bis 120 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines tertiärenamins als Katalysator, bis zu einem der Monoisocyanatverbindung entsprechenden NCO-Wert umsetzt, wobei man die maximale Reaktionstemperatur so wählt, daß noch keine wesentliche Reaktion der freien NCO-Gruppe und/oder noch keine wesentliche Abspaltung des Blockierungsmittels erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Zugabe des nichtblockierten Diisocyanates bei steigender Temperatur, beginnend bei 70 °C, durchführt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als nichtblockiertes Diisocyanat ein technisches 2,4-Tolylendiisocyanat mit bis zu 20 Gew.-% 2,6-Isomerenanteil einsetzt.

6. Verwendung der neuen diblockierten Triisocyanatverbindungen nach Anspruch 1 als Vernetzungskomponenten für Hydroxylgruppen und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Lackbindemittel, vorzugsweise zur Einführung blockierter Urethanvernetzungsgruppen in solche Lackbindemittel.