



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) **DE 103 54 544 A1 2005.06.23**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 54 544.1**

(22) Anmeldetag: **21.11.2003**

(43) Offenlegungstag: **23.06.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 229/00**

C08G 18/02, C09D 175/04, C09J 175/04,
C09K 3/10

(71) Anmelder:

Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

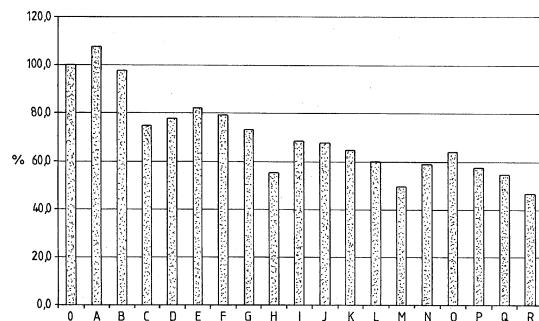
(72) Erfinder:

Richter, Frank, Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Halpaap, Reinhard, Dr., 51519 Odenthal, DE; Laas,
Hans-Josef, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE;
Hecking, Andreas, 40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Herstellung uretdiongruppenhaltiger Polyisocyanate**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Cycloalkylphosphinen als Katalysatoren für die Isocyanatdimerisierung (Uretdionbildung) und ein Verfahren zur Herstellung hoch uretdiongruppenhaltiger Polyisocyanate.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von speziellen Cycloalkylphosphinen als Katalysatoren für die Isocyanatdimerisierung (Uretdionbildung) und ein Verfahren zur Herstellung hoch uretdiongruppenhaltiger Polyisocyanate.

[0002] Uretdiongruppen aufweisende aliphatische Isocyanate auf Basis gegebenenfalls verzweigter, linear-aliphatischer Diisocyanate zeichnen sich durch eine besonders niedrige Viskosität aus. Produkte auf Basis cycloaliphatischer Diisocyanate sind in der Regel hochviskose bis feste Substanzen, die als abspalterfreie, intern blockierte Vernetzer in Beschichtungssystemen eingesetzt werden können.

[0003] Eine Übersicht zur Isocyanat-Oligomerisierung wird in J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200 gegeben.

[0004] Tris(dialkylamino)phosphine (DE-A 3 030 513) gegebenenfalls in Verbindung mit Cokatalysatoren (DE-A 3 437 635) weisen eine gute Selektivität für die Bildung von Uretdiongruppen (Uretdionselektivität) auf. Ihrer technischen Einsetzbarkeit steht allerdings der schwerwiegende Makel des hohen krebszeugenden Potenzials ihrer Phosphoroxide, z.B. Hexamethylphosphorsäuretriamid, entgegen.

[0005] DE-A 3 739 549 offenbart die katalytische NCO-Dimerisierung mit 4-Dialkylaminopyridinen, wie z.B. 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), wobei allerdings nur im Fall spezieller cycloaliphatischer Isocyanate wie Iso-phorondiisocyanat (IPDI) die Uretdionbildung selektiv verläuft. Linearaliphatische Isocyanate wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) sowie verzweigte, linearaliphatische Isocyanate wie Trimethylhexandiisocyanat (TMDI) und Methylpentandiisocyanat (MPDI) liefern mit DMAP und verwandten Verbindungen hauptsächlich stark gefärbte, heterogene Reaktionsprodukte.

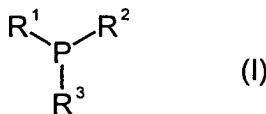
[0006] DE-A 1 670 720 offenbart die Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden aliphatischen Polyisocyanaten, wobei als Katalysatoren tertiäre Phosphine mit mindestens einem aliphatischen Substituenten sowie Bortrifluorid und seine Addukte eingesetzt werden. Es wird darauf hingewiesen, dass nur bei niedrigen Umsätzen und Reaktionstemperaturen zwischen 50 und 80°C hohe Anteile an Uretdiongruppen im Produkt erhalten werden können, wobei gleichzeitig Isocyanat-Trimere (Isocyanurate und Iminooxadiazindione) und, insbesondere bei höherer Temperatur, auch andere Nebenprodukte wie Carbodiimide oder Uretonimine gebildet werden. Uretonimine sind ganz besonders störend, da sie bei Lagerung zur Freisetzung von monomerem Isocyanat neigen.

[0007] Die bisher nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung mit der Anmeldenummer DE-1 025 487 8 beschreibt die Verwendung von Phosphinen, die mindestens einen cycloaliphatischen, P-gebundenen Rest aufweisen als Katalysatoren für die NCO-Dimerisierung. Diese Katalysatoren zeichnen sich durch eine wesentlich höhere Uretdionselektivität verglichen mit anderen Trialkylphosphinen des Standes der Technik aus.

[0008] Es wurde nun gefunden, dass Phosphine, die mindestens einen direkt Phosphor-gebundenen bicyclischen, cycloaliphatischen Rest aufweisen, ebenfalls als Katalysatoren für die selektive Uretdion-Bildung (Isocyanat-Dimerisierung) gut geeignet sind. Darüber hinaus weisen die erfindungswesentlichen Phosphine bei gleicher Anzahl cyclischer P-gebundener Substituenten eine höhere Selektivität und Katalysatorstandzeit auf als ihre Analoga mit monocyclischen Substituenten.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Phosphinen, die mindestens einen, direkt Phosphor-gebundenen bicyclischen, cycloaliphatischen Rest aufweisen, bei der Dimerisierung von Isocyanaten.

[0010] Bevorzugte Phosphine zur Isocyanat-Dimerisierung entsprechen der Formel I



wobei

R¹ ein gegebenenfalls ein oder mehrfach C₁-C₁₂ Alkyl- oder Alkoxy-substituierter, bicyclischer, cycloaliphatischer C₄-C₂₀-Rest ist und

R², R³ unabhängig voneinander ein gegebenenfalls ein oder mehrfach C₁-C₁₂ Alkyl- oder Alkoxy-substituierter mono- oder bicyclischer, cycloaliphatischer C₄-C₂₀-Rest oder ein linear oder verzweigt aliphatischer

C_1-C_{20} -Rest ist.

[0011] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I bei denen R¹ für einen ein- oder mehrfach C_1-C_{12} Alkyl-substituierten Norbornylrest (= 2,2,1-Bicycloheptylrest) steht und R² wahlweise identisch zu R¹ oder zu R³ ist und wobei R³ für einen ein- oder mehrfach C_1-C_8 Alkyl-substituierten, aliphatischen C_1-C_{12} -Alkylrest steht.

[0012] Beispiele erfindungsgemäß einzusetzender Phosphine sind: Norbornyl-dimethylphosphin, Norbornyl-diethylphosphin, Norbornyl-di-n-propylphosphin, Norbornyl-di-isopropylphosphin, Norbornyl-dibutylphosphin wobei 'Butyl' für alle Isomeren, d.h. n-Butyl, iso-Butyl, 2-Butyl, tert.-Butyl sowie cyclo-Butyl stehen kann, Norbornyl-dihexylphosphin (alle isomeren Hexylreste), Norbornyl-dioctylphosphin (alle isomeren Octylreste), Dinorbornyl-methylphosphin, Dinorbornyl-ethylphosphin, Dinorbornyl-n-propylphosphin, Dinorbornyl-isopropylphosphin, Dinorbornyl-butylphosphin (alle isomeren Butylreste), Dinorbornyl-hexylphosphin (alle isomeren Hexylreste), Dinorbornyl-octylphosphin (alle isomeren Octylreste), Trinorbornylphosphin, Dimethyl-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, Diethyl-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, Di-n-propyl-(1,7,7-timethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, Di-iso-propyl-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, Dibutyl-(1,7,7-timethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin (alle isomeren Butylreste), Dihexyl-(1,7,7-timethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin (alle isomeren Hexylreste), Dioctyl-(1,7,7-timethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin (alle isomeren Octylreste), Methyl-bis-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, Ethyl-bis-(1,7,7-timethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, n-Propyl-bis-(1,7,7-timethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, iso-Propyl-bis-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin, Butyl-bis-(1,7,7-timethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin (alle isomeren Butylreste), Hexyl-bis-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin (alle isomeren Hexylreste), Octyl-bis-(1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-phosphin (alle isomeren Octylreste), Dimethyl-(2,6,6-timethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin, Diethyl-(2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin, Di-iso-propyl-(2,6,6-timethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin, Di-butyl-(2,6,6-timethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin (alle isomeren Butylreste), Dihexyl-(2,6,6-timethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin (alle isomeren Hexylreste), Dioctyl-(2,6,6-timethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin (alle isomeren Octylreste), Methyl-bis-(2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin, Ethyl-bis-(2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin, n-Propyl-bis-(2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin, Bu-tyl-bis-(2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin (alle isomeren Butylreste), Hexyl-bis-(2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin (alle isomeren Hexylreste), sowie Octyl-bis-(2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-yl)-phosphin (alle isomeren Octylreste).

[0013] Diese können als Katalysator für die Uretdionbildung einzeln, in beliebigen Mischungen untereinander oder in Mischungen mit anderen primären, sekundären und/oder tertiären Alkyl-, Aralkyl- und/oder Arylphosphinen verwendet werden.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung uretdiongruppenhaltiger Polyisocyanate, bei dem

- a) mindestens ein organisches Isocyanat einer NCO-Funktionalität ≥ 2 ,
- b) ein Katalysator enthaltend mindestens ein erfindungsgemäß einzusetzendes Phosphin,
- c) optional Lösemittel und
- d) optional Additive

zur Reaktion gebracht werden.

[0015] Die Menge des im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Katalysators richtet sich in erster Linie nach der angestrebten Reaktionsgeschwindigkeit und liegt im Bereich 0,01 bis 5 mol %, bezogen auf die Summe der Stoffmengen des eingesetzten Isocyanates und des Katalysators. Bevorzugt werden 0,05 bis 3 mol % Katalysator eingesetzt.

[0016] Der Katalysator b) kann im erfindungsgemäßen Verfahren unverdünnt oder in Lösungsmitteln gelöst eingesetzt werden. Als Lösungsmittel kommen dabei alle Verbindungen in Frage, die nicht mit Phosphinen reagieren wie z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester sowie Ether. Bevorzugt werden die Phosphine im erfindungsgemäßen Verfahren unverdünnt eingesetzt.

[0017] Als in a) erfindungsgemäß einzusetzende Isocyanate können prinzipiell alle bekannten, durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren hergestellten organischen Isocyanate einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander verwendet werden.

[0018] Bevorzugt ist die Verwendung von aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Di- oder Polyisocyanaten einer NCO-Funktionalität ≥ 2 .

[0019] Besonders bevorzugt ist die Verwendung gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls cyclische Reste enthaltender aliphatischer Diisocyanate mit an ein primäres Kohlenstoffatom gebundenen Isocyanatgruppen. Beispiele hierfür sind Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, Dekandiisocyanat, Undekandiisocyanat und Dodecandiisocyanat, wobei beliebige Isomere der vorstehend genannten Verbindungen zum Einsatz kommen können.

[0020] Ganz besonders bevorzugt werden Hexamethylendiisocyanat (HDI), Methylpentandiisocyanat (MPDI), Trimethylhexandiisocyanat (TMDI), Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (H_6 XDI) sowie Norbornandiisocyanat (NBDI) einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt.

[0021] Darüber hinaus können Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Bis(isocyanatomethyl)benzol (Xylylendiisocyanat, XDI) und Bis(2-isocyantoprop-2-yl)benzol (Tetramethylxylylendiisocyanat, TMXDI) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren wird so geführt, dass der Umsatz der NCO-Gruppen von 5 bis 90 %, bevorzugt von 10 bis 60 %, besonders bevorzugt von 10 bis 50 % beträgt.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Temperaturbereich 0°C bis 150°C, bevorzugt 0°C bis 80°C, besonders bevorzugt 0°C bis 60°C, insbesondere 0°C bis 40°C durchgeführt.

[0024] Um Umsätze der NCO-Gruppen gemäß der vorstehenden Bereiche zu realisieren, wird die Reaktion bei dem gewünschten Umsetzungsgrad abgebrochen.

[0025] Zum Abbruch der Reaktion nach Erreichen des gewünschten Umsetzungsgrades eignen sich prinzipiell alle vorbeschriebenen Katalysatorgifte (DE-A 1670667, 1670720, 1934763, 1954093, 3437635, US 4614785) wie Alkylierungsmittel (z.B. Dimethylsulfat, Toluolsulfonsäuremethylester), organische oder anorganische Peroxide, Säurechloride sowie Schwefel, die mit dem Katalysator gegebenenfalls unter Temperaturerhöhung zur Reaktion gebracht werden (Variante A, vgl. auch Beispiele 1 bis 6).

[0026] Nach der Desaktivierung der Reaktionsmischung nach Variante A kann nicht umgesetztes Monomer und/oder der deaktivierte Katalysator abgetrennt werden.

[0027] Das Verfahren kann auch ohne chemische Deaktivierung des Katalysators durchgeführt werden. Dazu wird unmittelbar nach Erreichen des gewünschten Umsatzes der aktive Katalysator aus der Reaktionsmischung abgetrennt, um eine Weiterreaktion gegebenenfalls unter Nebenproduktbildung zu unterbinden. (Variante B).

[0028] Gleichzeitig mit oder auch nach der Katalysatorabtrennung kann nicht umgesetztes Restmonomer aus der nach Variante B behandelten Reaktionsmischung abgetrennt werden.

[0029] Im erfindungsgemäßen Verfahren können zur Abtrennung nicht umgesetzter Monomere, des Katalysators und/oder anderer unerwünschter Bestandteile aus der Reaktionsmischung alle bekannten Separationstechniken wie z.B. Destillation, Extraktion oder Kristallisation/Filtration verwendet werden. Bevorzugt ist die Destillation, gegebenenfalls in der speziellen Ausführungsform der Dünnschichtdestillation. Selbstverständlich können auch Kombinationen zweier oder mehrerer dieser Techniken angewendet werden.

[0030] Bevorzugt wird zum Reaktionsabbruch nach Variante B der Katalysator destillativ entfernt, wobei gleichzeitig gegebenenfalls nicht umgesetztes Monomer mit entfernt wird.

[0031] Bevorzugt wird bei der Aufarbeitung einer nach Variante A oder B abgebrochenen Reaktion das enthaltene Restmonomer destillativ entfernt.

[0032] Soll das erfindungsgemäß hergestellte Polyisocyanat noch freies, nicht umgesetztes Monomer enthalten, wie es z.B. für die Weiterverarbeitung zu NCO-blockierten Produkten oder NCO-armen bzw. -freien Polyuretdionährern z.B. für den Pulverlackbereich von Interesse ist, so kann nach Reaktionsabbruch (Varianten A und B) auf die Monomerentrennung verzichtet werden.

[0033] Es ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unerheblich, ob das Verfahren ganz oder teilweise diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird.

[0034] Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren zu einem beliebigen Zeitpunkt, in der Polyisocyanatchemie übliche Additive und Stabilisatoren zugesetzt werden. Beispiele sind Antioxidanzien, wie z.B. sterisch gehinderte Phenole (2,6-Di-tert-butylphenol, 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol), Lichtschutzmittel, wie z.B. HALS-Amine, Triazole etc., schwache Säuren oder Katalysatoren für die NCO-OH-Reaktion wie z.B. Dibutylzinnlaurat (DBTL).

[0035] Des weiteren kann es sinnvoll sein, einem nach Variante B aufgearbeiteten Produkt, geringe Mengen eines in Variante A zu verwendenden Katalysatorgiftes zuzusetzen, um die Rückspaltstabilität zu erhöhen und die Neigung zur Nebenproduktbildung, zur Verfärbung bzw. zur Weiterreaktion der freien NCO-Gruppen untereinander, z.B. bei Produktlagerung, zu unterdrücken.

[0036] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Produkte auf Basis gegebenenfalls verzweigter, linearaliphatischer Di- oder Polyisocyanate, die keine Cycloalkylsubstituenten aufweisen, sind farbhell und haben eine Viskosität < 1000 mPas/23°C. Werden cycloaliphatische und/oder araliphatische Di- oder Polyisocyanate eingesetzt, werden hochviskose bis feste Harze erhalten (Viskosität > 10000 mPas/23°C).

[0037] In monomerenarmer Form, d.h. nach Abtrennung von nicht umgesetztem Monomer, weisen die erfindungsgemäßen Produkte einen NCO-Gehalt < 27,3 Gew. %, bevorzugt < 25 Gew. %, auf.

[0038] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisocyanate dienen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von z.B. Formkörpern (gegebenenfalls geschäumt), Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Dichtmassen oder Zuschlagstoffen, wobei die enthaltenen freien, nicht uretdionisierten NCO-Gruppen auch gegebenenfalls blockiert sein können.

[0039] Zur Blockierung der freien, nicht uretdionisierten NCO-Gruppen eignen sich alle dem Fachmann, bekannten Methoden. Als Blockierungsmittel können insbesondere Phenole (z.B. Phenol, Nonylphenol, Kresol), Oxime (z.B. Butanonoxim, Cyclohexanonoim), Lactame (z.B. ε-Caprolactam), sekundäre Amine (z.B. Diisopropylamin), Pyrazole (z.B. Dimethylpyrazol), Imidazole, Triazole) oder Malon- und Essigsäureester verwendet werden.

[0040] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, weitgehend nebenproduktfreien, Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanate können insbesondere zur Herstellung von Ein- und Zweikomponenten-Polyurethanlacken gegebenenfalls in Mischungen mit anderen Di- oder Polyisocyanaten des Standes der Technik, wie Biuret-, Urethan-, Allophanat-, Isocyanurat-, sowie Iminoxydiazindiongruppen enthaltenden Di- oder Polyisocyanaten eingesetzt werden.

[0041] Ebenfalls besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanate auf Basis gegebenenfalls verzweigter, linearaliphatischer Isocyanate als Reaktivverdünnner zur Viskositätserniedrigung höherviskoser Polyisocyanat-Harze.

[0042] Zur Umsetzung der erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanate zum Polyurethan können alle Verbindungen mit mindestens zwei Isocyanat-reaktiven Funktionalitäten einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander (Isocyanat-reaktives Bindemittel) eingesetzt werden.

[0043] Bevorzugt ist die Verwendung eines oder mehrerer, in der Polyurethanchemie an sich bekannter, isocyanatreaktiver Bindemittel wie Polyhydroxyverbindungen oder Polyamine. Als Polyhydroxyverbindungen werden besonders bevorzugt Polyester-, Polyether-, Polyacrylat- und/oder Polycarbonsäure-Polyole, gegebenenfalls auch unter Zusatz niedermolekularer, mehrwertiger Alkohole eingesetzt.

[0044] Das Äquivalentverhältnis zwischen nicht uretdionisierter Isocyanatgruppe, die gegebenenfalls auch blockiert sein kann, und isocyanatreaktiver Funktionalität des Isocyanat-reaktiven Bindemittels, wie z.B. OH-, NH- oder COOH, liegt von 0,8 bis 3, vorzugsweise 0,8 bis 2.

[0045] Möglich ist der Einsatz eines Überschusses an isocyanatreaktivem Bindemittel, da die Spaltung des Uretdionringes gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und/oder Katalysatorzusatz zur Freisetzung weiterer NCO-Gruppen führt, die mit dem Überschuss an isocyanatreaktiven Funktionalitäten reagieren können. Dadurch erhöht sich die Netzwerkdichte des gebildeten Polymers und dessen Eigenschaften werden vorteilhaft.

beeinflusst.

[0046] Für die Beschleunigung der Vernetzungsreaktion der erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanate mit dem Isocyanat-reaktiven Bindemittel können alle aus der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren verwendet werden. Beispielweise können Metallsalze wie Dibutylzinn-IV-dilaurat, Zinn-II-bis(2-ethylhexanoat), Wismut-III-tris(2-ethylhexanoat), Zink-II-bis(2-ethylhexanoat) oder Zinkchlorid sowie tertiäre Amine wie 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan, Triethylamin oder Benzyldimethylamin verwendet werden.

[0047] Bei der Formulierung werden das erfindungsgemäß hergestellte, gegebenenfalls blockierte Polyisocyanat, das Isocyanat-reaktive Bindemittel, Katalysatoren) und gegebenenfalls die üblichen Zusätze wie Pigmente, Füllstoffe, Additive, Verlaufshilfsmittel, Entschäumer und/oder Mattierungsmittel miteinander auf einem üblichen Mischaggregat wie z.B. einer Sandmühle, gegebenenfalls unter Verwendung von Lösungsmitteln, vermischt und homogenisiert.

[0048] Als Lösungsmittel geeignet sind alle an sich bekannten üblichen Lacklösemittel wie z.B. Ethyl- und Butylacetat, Ethylen- oder Propylenglykolmono-methyl-, -ethyl- oder -propyletheracetat, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pantan, Cyclohexanon, Toluol, Xylool, Solventnaphtha, N-Methylpynolidon etc.

[0049] Die Beschichtungsmittel können in Lösung oder aus der Schmelze sowie gegebenenfalls in fester Form (Pulverlacke) nach den üblichen Methoden wie z.B. Streichen, Rollen, Gießen, Spritzen, Tauchen, dem Wirbelsinterverfahren oder durch elektrostatische Sprühverfahren auf dem zu beschichtenden Gegenstand appliziert werden.

[0050] Als Substrate eignen sich sämtliche bekannten Werkstoffe, insbesondere Metalle, Holz, Kunststoffe und Keramik.

Beispiele

[0051] Alle Prozentangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozente zu verstehen.

[0052] Die Ermittlung des NCO-Gehaltes der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Harze erfolgte durch Titration gemäß DIN 53 185.

[0053] Die dynamischen Viskositäten wurden bei 23°C mit dem Viskosimeter VT 550, Fa. Haake, Karlsruhe, DE bestimmt. Durch Messungen bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten wurde sichergestellt, dass das Fließverhalten der beschriebenen erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanate wie auch das der Vergleichsprodukte dem idealer Newtonscher Flüssigkeiten entspricht. Die Angabe der Schergeschwindigkeit kann deshalb entfallen.

[0054] Die Angaben 'mol-%' bzw. 'molares Verhältnis unterschiedlicher Strukturtypen zueinander' basieren auf NMR-spektroskopischen Messungen. Sie beziehen sich immer, wenn nicht anders angegeben, auf die Summe der durch die Modifizierungsreaktion (Oligomerisierung) aus den vorher freien NCO-Gruppen des zu modifizierenden Isocyanates gebildeten Strukturtypen.

[0055] ^{13}C -NMR-Messungen erfolgten auf den Geräten DPX 400, AVC 400 bzw. DRX 700 der Fa. Bruker, Karlsruhe, DE an ca. 50 %-igen Proben in trockenem CDCl_3 bzw. an ca. 80 %-igen Proben in $\text{D}_6\text{-DMSO}$ (^{13}C -NMR: 100 bzw 176 MHz, relaxation delay: 4 sec, mind. 2000 scans). Als Referenz für die ppm-Skala wurden geringe Mengen Tetramethylsilan im entsprechenden Lösungsmittel ($\delta = 0$ ppm) oder das Lösungsmittel selbst ($\delta = 77,0$ ppm (CDCl_3) bzw. $\delta = 43,5$ ppm ($\text{D}_6\text{-DMSO}$)) gewählt.

[0056] Soweit nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen mit frisch entgastem HDI als Edukt durchgeführt. Die Bezeichnung ‚frisch entgast‘ bedeutet dabei, dass das eingesetzte HDI unmittelbar vor der katalytischen Umsetzung durch mindestens 30-minütiges Röhren im Vakuum (< 1 mbar) von gelösten Gasen befreit und anschließend mit Stickstoff belüftet wurde.

[0057] Alle Reaktionen wurden unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt.

[0058] Norbornyl- bzw. Di-norbornylsubstituierte Phosphine wurden nach literaturbekannten Methoden (J. Org. Chem., 1961, 26, 5138 – 5145) durch radikalische Addition von 1-Oleinen an Norbornylphosphin (Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-phosphan; nbPH₂) bzw. Di-norbornylphosphin (Bis-bicyclo-[2.2.1]hept-2-yl-phosphan;

nb_2PH) hergestellt. Es kann selbstverständlich auch von Alkyl- bzw. Dialkylphosphinen und Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) ausgegangen werden.

Herstellung von Norbornyl-diethylphosphin (nbPEt_2)

[0059] In einen 1,5 l Rührautoklaven wurden bei Zimmertemperatur unter Stickstoff 108 g einer 50 %igen Lösung von Norbornylphosphin in Toluol (Cytec Canada Inc., Ontario, CA), 3,2 g Azo-bis-isobuttersäurenitril (AIBN) und 25 ml Toluol gegeben. Anschließend wurden 32 g Ethylen zudosiert und unter Röhren auf 80°C erwärmt. Nachdem der Druck von anfangs 30 bar innerhalb von 3 h auf 13 bar gefallen ist, wurde auf Zimmertemperatur abgekühl und entspannt. Anschließend wurden weitere 1,6 g AIBN, gelöst in 40 ml Toluol, und 32 g Ethylen zugefügt und es wurde unter Röhren 5 h auf 70°C erwärmt. Anschließend wurde destillativ im Hochvakuum aufgearbeitet wobei 52 g (95 % d. Theorie; Sdp: 52–54°C bei 0,006 mbar) nbPEt_2 erhalten wurden.

[0060] Analog wurden Norbornyl-dibutylphosphin (nbPBu_2 , Sdp.: 95°C bei 0,01 mbar) und Dinorbornylethylphosphin (nb_2PEt , Sdp.: 125°C bei 0,1 mbar) erhalten. Bei den höheren Homologen Norbornyl-dihexylphosphin (nbPHex_2 , Sdp.: 150°C bei 0,01 mbar), Norbornyl-didecylphosphin (nbPDec_2 , Sdp.: 200°C (Badtemperatur bei Kugelrohrdestillation) bei 0,003 mbar) und Dinorbornyl-decylphosphin (nb_2PDec , Sdp.: 190°C (Badtemperatur bei Kugelrohrdestillation) bei 0,03 mbar) konnte drucklos gearbeitet werden, da die Siedepunkte der entsprechenden Olefine (1-Hexen bzw. 1-Decen) bei Normaldruck hoch genug liegen, um eine ausreichend zügige Zersetzung des AIBN zum Start der Radikalkettenreaktion zu bewirken.

Beispiele 1 bis 6, erfindungegemäß

[0061] Jeweils 10 g frisch entgastes HDI wurden in mit Septen verschlossenen Glasgefäßen unter Stickstoff in Gegenwart der in Tabellen 1 bis 6 angegebenen Mengen des dort angegebenen Katalysators bei den angegebenen Temperaturen mit einem Magnetrührkern gerührt, wobei in regelmäßigen Abständen der Fortgang der Reaktion durch Messung des Brechungsindex' (bei 20°C und der Frequenz des Lichtes der D-Linie des Natriumspektrums, n_D^{20}) der Reaktionsmischung überprüft wurde (Start = kein Umsatz = n_D^{20} des reinen HDI = 1,4523).

[0062] Zwischen den Größen Umsatz (Ausbeute) und n_D^{20} der Reaktionsmischung besteht im Ausbeutebereich bis ca. 60 % Uretdion-Polyisocyanatharz in der Reaktionsmischung ein nahezu linearer Zusammenhang (vgl. Beispiel 7 und [Fig. 2](#)). Die in Beispiel 7 dargestellte Abhängigkeit des Umsatzes vom n_D^{20} der Reaktionsmischung wurde bei den hier diskutierten Proben zur Berechnung des Umsatzes herangezogen; dazu wurde der gemessene Brechungsindex in die Formel

$$\text{Umsatz}[\%] = 19,849 \cdot n_D^{20} - 28,742$$

eingesetzt und der Umsatz berechnet.

[0063] Vor der Selektivitäts-Bestimmung wurden die Umsatzproben zur Unterbindung der Weiterreaktion mit der ihrem Phosphingehalt entsprechenden Menge elementaren Schwefels versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Zur besseren Übersichtlichkeit der Selektivitäten wurde die Größe U/T als das molare Verhältnis der Uretdionstrukturen zur Summe der beiden Trimerstrukturen (Isocyanurat und Iminooxadiazindion) definiert.

Tabelle 1:

Katalysator: nbPHex_2 (0,3 mol-%, bezogen auf HDI)
Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionszeit [hh:mm]	n_D^{20}	HDI-Umsatz [%]	U/T
01:02	1,4528	9%	14,2
03:28	1,4539	12%	9,9
07:38	1,4554	15%	8,8
23:08	1,4589	22%	7,6
32:00	1,4599	24%	7,7

Tabelle 2:

Katalysator: nbPHex₂ (0,3 mol %, bezogen auf HDI)

Reaktionstemperatur: 60°C

Reaktionszeit [hh:mm]	n_D^{20}	HDI-Umsatz [%]	U/T
01:45	1,4536	11%	14,6
03:45	1,4548	13%	13,1
05:45	1,4562	16%	12,1
21:10	1,4632	30%	7,8
29:25	1,4655	35%	6,8
45:40	1,4688	41%	5,5
69:35	1,4706	45%	5,0

Tabelle 3:

Katalysator: nbPHex₂ (0,3 mol-%, bezogen auf HDI)

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionszeit [hh:mm]	n_D^{20}	HDI-Umsatz [%]	U/T
01:49	1,4542	12%	19,3
03:49	1,4559	16%	15,2
05:48	1,4579	20%	12,6
21:14	1,4648	33%	5,9
29:27	1,4665	37%	4,9
45:29	1,4684	40%	4,1

Tabelle 4:

Katalysator: nbPBu₂ (0,6 mol-%, bezogen auf HDI)

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionszeit [hh:mm]	n_D^{20}	HDI-Umsatz [%]	U/T
00:59	1,4533	10%	14,7
02:08	1,4542	12%	11,2
04:56	1,4559	16%	10,7
21:41	1,4634	31%	7,4
29:56	1,4656	35%	6,2
72:11	1,4697	43%	4,8

Tabelle 5:

Katalysator: nbPDec₂ (0,6 mol%, bezogen auf HDI)

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionszeit [hh:mm]	n_D^{20}	HDI-Umsatz [%]	U/T
00:58	1,4533	10%	11,0
03:53	1,4550	14%	9,5
07:47	1,4569	18%	8,5
23:03	1,4639	31%	6,3
30:43	1,4668	37%	5,8
47:13	1,4722	48%	4,7
71:23	1,4776	59%	3,9

Tabelle 6:

Katalysator: nb₂PDec (0,9/1,4 mol-%, bezogen auf HDI)

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionszeit [hh:mm]	n_D^{20}	HDI-Umsatz [%]	U/T
01:06*	1,4537	11%	27,9
06:16	1,4557	15%	20,6
21:31	1,4591	22%	17,9
46:16	1,4636	31%	11,6
69:46	1,4660	36%	9,4
93:46	1,4674	38%	8,7

* bis hier 0,9 mol-% Katalysator, anschließend weitere 0,5 mol-% zugegeben

Beispiel 7, erfindungsgemäß

Katalysator: nbPEt₂ (1 mol-%, bezogen auf HDI);

Reaktionstemperatur: 30°C

[0064] In einem doppelwandigen, durch einen externen Kreislauf auf 30°C temperierten Planschliffgefäß mit Rührer, an eine Inertgasanlage (Stickstoff/Vakuum) angeschlossenen Rückflusskühler und Thermometer wurden 1050 g HDI vorgelegt und entgast. Nach Belüften mit Stickstoff wurden 11,6 g nbPEt₂ zudosiert und die in Tabelle 7 angegebene Zeit bei 30°C gerührt. Der Brechungsindex der Mischung (n_D^{20}) stieg dabei auf 1,4671. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch ohne vorherige Desaktivierung des Phosphins aufgearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgte durch Vakuumdestillation in einem Dünnschichtverdampfer, Typ Kurzwegverdampfer (KVV), mit vorgesetztem Vorverdampfer (W) (Destillationsdaten: Druck: 0,08 mbar, VV-Temperatur: 120°C, HV-Temp.: 150°C, Destillationsdauer: 1 h), wobei nicht umgesetztes Monomer gemeinsam mit dem aktiven Katalysator als Destillat und das Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanatharz als Sumpfprodukt separiert wurden (Startdurchlauf: Beispiel 7-0).

[0065] Das den aktiven Katalysator enthaltende Destillat wurde in einer zweiten Planschliff-Rührapparatur, die identisch zur ersten aufgebaut war, gesammelt und unmittelbar nach Destillationsende mit frisch entgastem HDI auf die Ausgangsmenge (1050 g) wieder aufgefüllt. Anschließend wurde erneut die in Tabelle 7 angegebene Zeit bei 30°C gerührt und nach Messung des Brechungsindex' der Reaktionsmischung wie oben beschrieben destillativ aufgearbeitet (Beispiel 7-A).

[0066] Diese Verfahrensweise wurde insgesamt 18 mal wiederholt (bis Versuch 7-R).

[0067] Man beobachtete im Verlauf des über mehrere Wochen durchgeführten Versuches eine nur sehr langsame Abnahme der katalytischen Aktivität (vgl. hierzu Beispiel 8, Vergleichsbeispiel) als deren Maß der Anstieg der n_D^{20} /Zeit-Kurve jedes individuellen Versuches herangezogen wurde (Anstieg = (n_D^{20} bei Destillationsbeginn – 1,4523)/Reaktionszeit). Dabei wurden die für jeden Versuch erhaltenen Werte zu dem im Startansatz gemessenen (definiert als 100 %) ins Verhältnis gesetzt (vgl. relative Reaktivität in Tabelle 7 und [Fig. 1](#)).

[0068] Durch Korrelation des Brechungsindex' der Rohwaren mit den realisierten Harzausbeuten (= HDI-Umsatz) ist eine Kalibrierkurve aufgenommen worden ([Fig. 2](#)), die zur Ausbeuteberechnung der in den Beispielen 1 bis 6 durchgeführten Versuche im kleineren Maßstab diente (vgl. Beispiel 1-6).

Tabelle 7:

Katalysator: nbPEt₂ (1 mol-%, bezogen auf HDI)

Reaktionstemperatur: 30°C, semi-kontinuierliche Reaktionsführung

Bsp. 7-	R-Zeit [hh:mm]	n_D^{20}	rel. Reakti- vität	Ausbeute [%]	NCO- Gehalt	Viskosität [mPas] bei 23°C	Farbzahl [APHA]	fr. HDI [%]	U / T
0	24:35	1,4671	100%	39,6%	21,5	105	27	0,10	5,3
A	20:20	1,4675	107%	38,6%	21,3	100	24	0,08	6,8
B	18:45	1,4694	98%	46,0%	20,9	130	33	0,09	5,1
C	69:43	1,4843	75%	67,2%	17,5	565	24	0,10	3,6
D	22:08	1,4652	78%	35,2%	21,8	102	51	0,11	5,9
E	22:43	1,4653	82%	35,2%	22,1	85	42	0,10	6,2
F	22:00	1,4640	79%	32,4%	21,9	76	40	0,10	6,8
G	22:36	1,4635	73%	31,5%	22,1	72	35	0,09	7,2
H	70:59	1,4771	55%	58,9%	18,9	218	13	0,11	4,3
I	22:44	1,4630	68%	29,1%	22,4	72	27	0,10	7,1
J	22:42	1,4624	68%	27,9%	22,4	72	26	0,12	7,0
K	23:26	1,4627	65%	27,4%	22,5	68	17	0,08	7,1
L	28:17	1,4633	60%	30,9%	22,2	72	11	0,10	6,9
M	66:09	1,4724	50%	49,2%	19,5	140	9	0,16	5,0
N	22:50	1,4618	59%	26,2%	22,5	68	25	0,11	7,3
O	21:00	1,4618	64%	25,7%	23,0	62	24	0,25	7,4
P	20:27	1,4602	58%	22,1%	23,1	64	30	0,07	8,0
Q	22:38	1,4608	55%	22,7%	23,1	58	19	0,08	7,7
R	70:31	1,4725	47%	50,1%	20,0	136	13	0,13	5,1

[0069]

Beispiel 8, Vergleichsbeispiel

Katalysator: cyclo-Hex-P-n-Hex₂ (0,2 mol-%, bezogen auf HDI);
Reaktionstemperatur: 40°C

[0070] Es wurde in Analogie zu Beispiel 7 verfahren, mit dem Unterschied, dass als Katalysator 3,6 g Cyclohexyl-di-n-hexylphosphin verwendet wurde. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

[0071] Wie man sofort erkennt, ist die Uretdion-Selektivität des Cyclohexyl-di-n-hexylphosphins – bei vergleichbarem Umsatz – wesentlich geringer, als die des strukturell sehr ähnlichen, erfindungsgemäßen Norbornylderivates aus Beispiel 1.

[0072] Die deutlich geringere Standzeit des Cyclohexyl-di-n-hexylphosphins gegenüber Norbornyldiethylphosphin geht sehr gut aus dem Vergleich der [Fig. 1](#) und [Fig. 3](#) hervor.

Tabelle 8:

Katalysator: cyclo-Hex-P-n-Hex₂ (0,2 mol-%, bezogen auf HDI)
Reaktionstemperatur: 40°C, semi-kontinuierliche Reaktionsführung

Bsp. 8-	R-Zeit [hh:mm]	n_D^{20}	rel. Reaktivität	Ausbeute [%]	NCO- Gehalt	Viskosität [mPas] bei 23°C	Farbzahl [APHA]	fr. HDI [%]	U / T
0	18:41	1,4643	100,0%	32,8%	22,4	108	81	0,17	3,0
A	22:58	1,4656	83,3%	35,0%	22,1	130	40	0,16	3,1
B	22:15	1,4629	68,0%	29,2%	22,7	112	45	0,12	3,3
C	22:37	1,4609	55,3%	23,9%	22,8	97	35	0,08	3,3
D	05:26	1,4551	52,7%	7,1%	24,0	98	43	0,09	4,3
E	16:51	1,4583	42,0%	14,9%	23,2	100	30	0,11	3,3
F	23:40	1,4598	42,7%	19,3%	23,0	96	27	0,07	3,3
G	19:52	1,4587	40,0%	17,2%	23,6	94	17	0,08	2,0
H	21:13	1,4584	38,0%	12,2%	23,8	90	27	0,08	3,6
I	03:31	1,4553	45,3%	6,8%	23,9	71	42	0,12	6,4
J	25:35	1,4574	26,0%	13,4%	23,8	85	40	0,13	3,7
K	43:05	1,4590	18,0%	16,8%	22,9	96	63	0,08	3,6
L	56:00	1,4565	9,3%	10,7%	23,9	95	66	0,07	3,2

Beispiel 9, erfindungsgemäß

Katalysator: nb₂PEt (2,5 mol %, bezogen auf HDI);

Reaktionstemperatur: 30°C

[0073] Es wurde in Analogie zu Beispiel 7 verfahren, mit dem Unterschied, dass als Katalysator nb₂PEt verwendet wurde. Die Daten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9:

Katalysator: nb₂PEt (2,5 mol-%, bezogen auf HDI)

Reaktionstemperatur: 30°C, semi-kontinuierliche Reaktionsführung

Bsp. 9-	Reaktions- zeit [hh:mm]	n_D^{20}	rel. Reakti- vität	Ausbeute [%]	NCO- Gehalt	Viskosität [mPas] bei 23°C	Farbzahl [APHA]	fr. HDI [%]	U / T
0	24:13	1,4625	100,0%	21,9%	23,0	53	91	0,13	16,0
A	22:02	1,4627	97,0%	19,5%	23,1	56	55	0,08	18,4
C	20:55	1,4620	95,5%	17,9%	23,2	67	57	0,10	19,8
D	22:08	1,4622	91,0%	17,9%	23,1	60	43	0,07	18,9
E	22:05	1,4622	89,6%	17,9%	23,1	65	43	0,09	19,6
F	22:22	1,4620	85,1%	17,8%	23,1	61	59	0,08	19,2
G	22:02	1,4625	88,1%	18,7%	23,2	64	54	0,11	n.b.
H	22:07	1,4624	86,6%	18,8%	23,2	69	40	0,09	n.b.
I	70:18	1,4712	74,6%	42,3%	20,8	95	24	0,08	15,0
J	21:34	1,4618	85,1%	17,4%	23,1	62	79	0,08	n.b.
K	22:22	1,4615	79,1%	15,7%	23,2	66	50	0,07	n.b.
L	22:11	1,4617	79,1%	17,1%	23,3	68	60	0,31	n.b.
M	28:08	1,4630	77,6%	21,0%	23,0	67	27	0,07	n.b.
N	64:09	1,4692	70,1%	38,3%	21,1	81	21	0,06	16,9
O	24:30	1,4613	70,1%	17,5%	23,0	65	48	0,07	n.b.
P	24:20	1,4616	76,1%	11,9%	22,3	98	68	0,08	n.b.

n.b.: nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Verwendung von Phosphinen, die mindestens einen, direkt an Phosphor gebundenen bicyclischen, cycloaliphatischen Rest aufweisen, bei der Dimerisierung von Isocyanaten.
2. Verfahren zur Dimerisierung von Isocyanaten, bei dem
 - a) mindestens ein organisches Isocyanat einer NCO-Funktionalität ≥ 2 ,
 - b) ein Katalysator enthaltend mindestens ein Phosphin, das mindestens einen direkt an Phosphor gebundenen bicyclischen, cycloaliphatischen Rest aufweist,
 - c) optional Lösemittel und
 - d) optional Additive
 zur Reaktion gebracht werden.
3. Verfahren zur Dimerisierung von Isocyanaten nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dimerisierung bei einer Temperatur von 0–150°C bis zu einem Umsatz der NCO-Gruppen von 5 bis 90 % geführt und danach abgebrochen wird.
4. Verfahren zur Dimerisierung von Isocyanaten nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Komponente a) aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Di- oder Polyisocyanaten einer NCO-Funktionalität ≥ 2 eingesetzt werden.
5. Polyisocyanatzusammensetzungen erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4.
6. Formkörper, Beschichtungsmittel, Klebstoffe, Dichtmassen oder Zuschlagstoffe erhältlich aus Polyisocyanatzusammensetzungen gemäß Anspruch 5.
7. Substrate beschichtet mit Beschichtungsmitteln, Klebstoffen oder Dichtungsmassen gemäß Anspruch 6.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

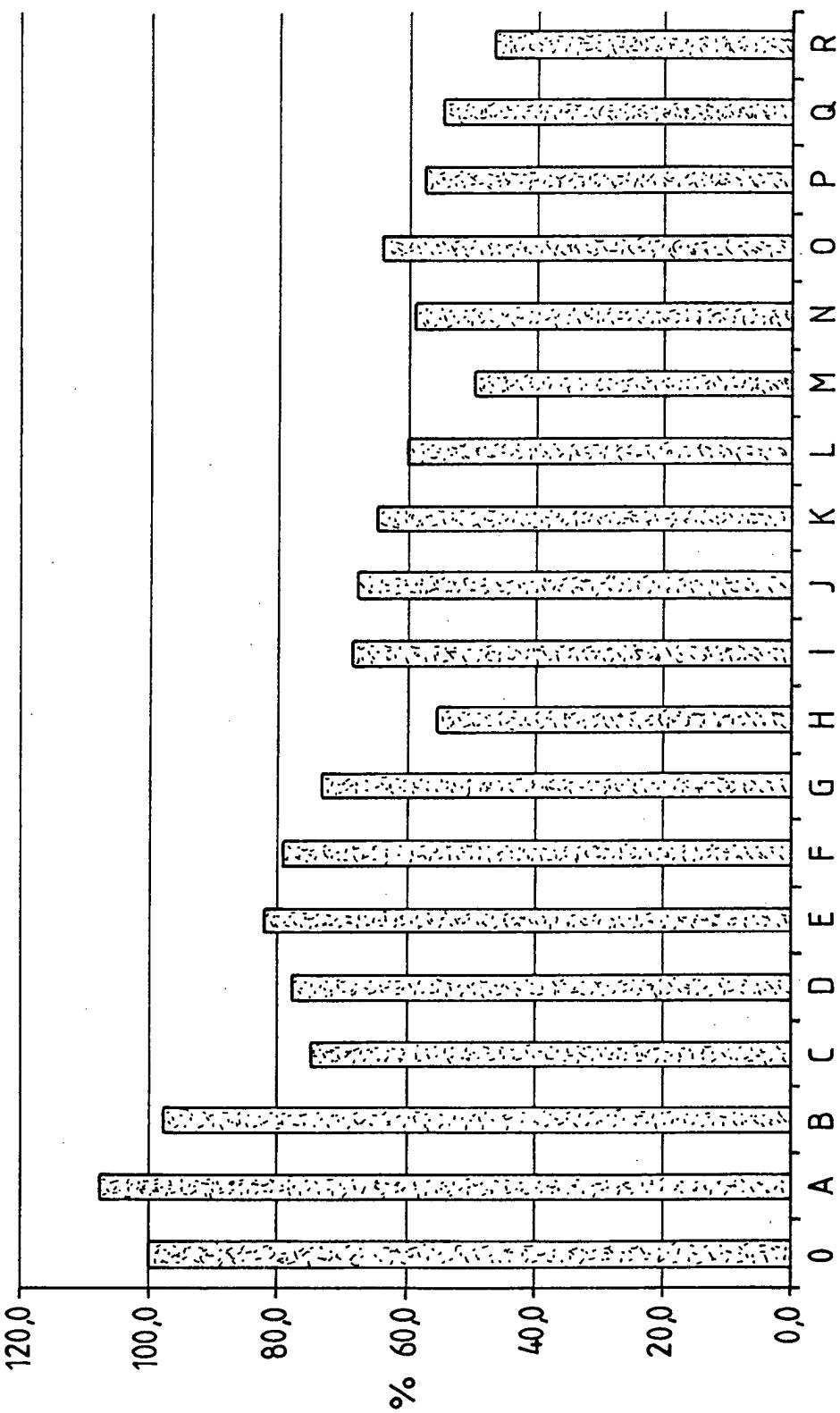
Fig. 1

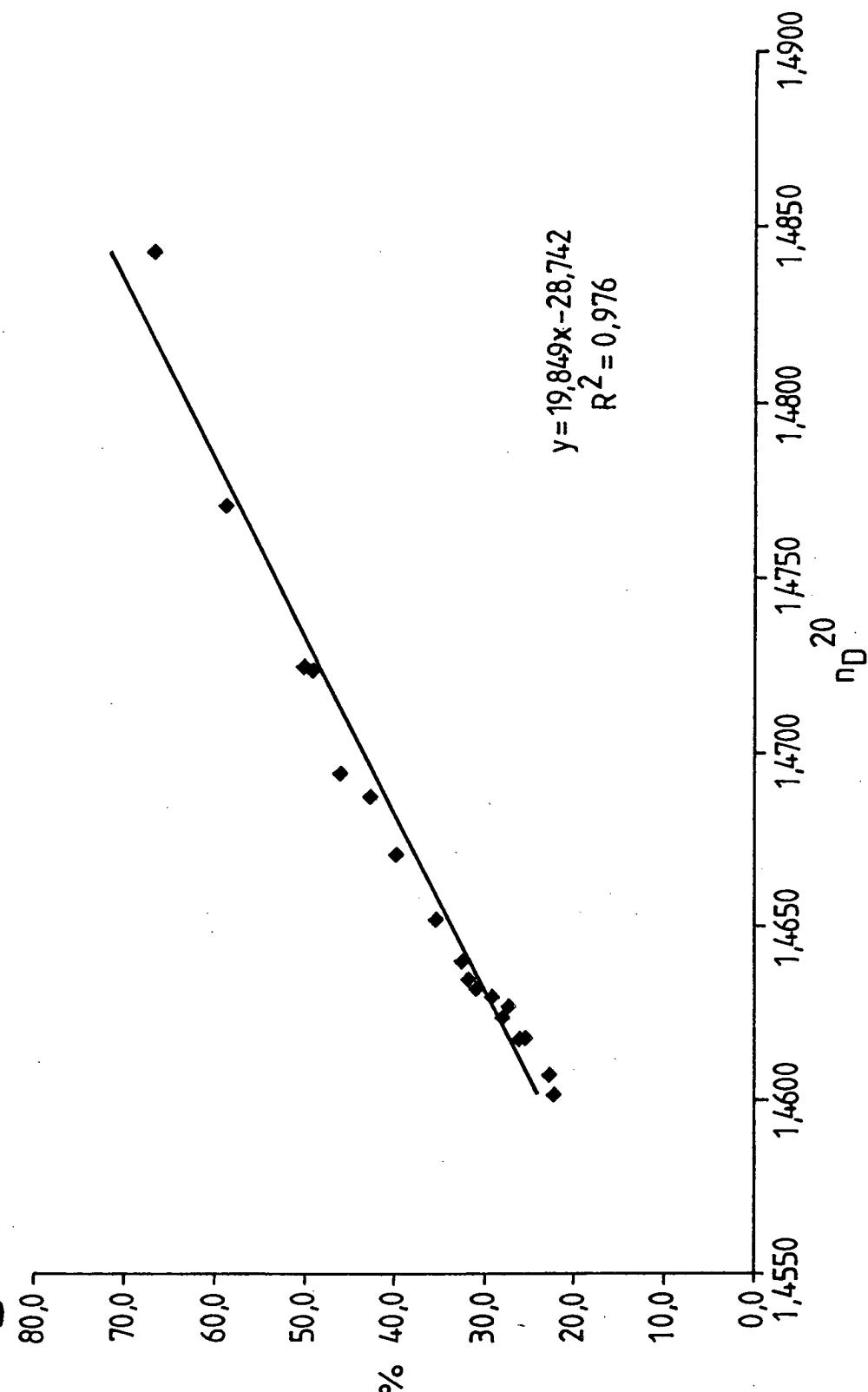
Fig. 2

Fig. 3

