(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 33 036 T2** 2005.08.11

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 743 332 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 33 036.9**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 107 065.3**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.05.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.11.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **04.08.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.08.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 18/38**
C08G 73/06

(30) Unionspriorität:
443504 **18.05.1995** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

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

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

(72) Erfinder:
Wicks, Douglas A., Mt. Lebanon, US; Gindin, Lyuba A., Pittsburgh, US; Yeske, Philip E., Pittsburgh, US; Jonsson, E. Haakan, Coraopolis, US

(54) Bezeichnung: **Aspartat-funktionelle Polyhydantoin-Prepolymere sowie deren Verwendung in Beschichtungszusammensetzungen**

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

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Aspartat-funktionelle Polyhydantoin-Prepolymere und deren Verwendung in Kombination mit gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten zur Herstellung von Polyharnstoffen, insbesondere in Form von Bindemitteln in Beschichtungszusammensetzungen.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Beschichtungszusammensetzungen, die als Bindemittel gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate in Kombination mit Polyether-, Polyester- oder Polycarbonatpolyolen enthalten, sind bekannt. Zusätzlich zur Herstellung von Beschichtungen können diese Zusammensetzungen auch für die Herstellung von Elastomeren, Einbettungsverbindungen, Verbundmatrizen und bei anderen verwandten Anwendungen verwendet werden. Einer der Nachteile bei der Verwendung dieser bekannten Polyole besteht darin, dass sie keine ausreichende Wärmebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Hydrolysebeständigkeit aufweisen.

[0003] Demgemäß besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, verbesserte Co-Reaktionsteilnehmer für gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate bereitzustellen.

[0004] Diese Aufgabe kann durch die Aspartat-funktionellen Hydantoin-Prepolymere gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst werden.

[0005] Die Umsetzung von Polyaspartaten mit Polyisocyanaten, um Beschichtungen zu bilden, wird im US Patent 5,126,170 offenbart. Die Polyisocyanate werden mit Polyaspartaten vermischt und dann umgesetzt, nachdem die Mischung auf ein geeignetes Substrat aufgetragen wurde, um eine Harnstoffgruppen-enthaltende Beschichtung zu bilden. Die Beschichtung wird bei niedrigen Temperaturen gehärtet, so dass die Umwandlung der Harnstoffgruppen in Hydantoingruppen nicht stattfindet.

[0006] In der Deutschen Offenlegungsschrift 2,158,945 werden Polyisocyanate mit R-Aminocarbonsäure-Derivaten (die im Allgemeinen Aspartate umfassen, siehe Beispiel 7) umgesetzt, um offenkettige Harnstoff-Derivate zu bilden, die anschließend erwärmt werden können, um sechsgliedrige 2,4-Dioxohexahydropyrimidin-Derivate zu bilden.

[0007] Das US Patent 3,639,418 betrifft die Umsetzung von Bisaspartaten mit Monoisocyanaten unter Bildung einer Harnstoff-Zwischenstufe, die dann durch Erwärmen bei erhöhten Temperaturen in das entsprechende Hydantoin umgewandelt wird.

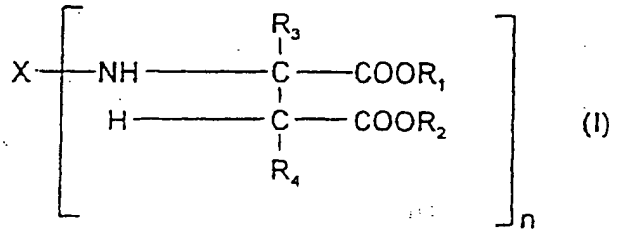
[0008] Das US Patent 3,549,599 betrifft Carbonsäureester-substituierte Polyhydantoine, die durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Polyaspartaten mit Polyisocyanaten und die anschließende Umwandlung der Harnstoffgruppen in Hydantoingruppen hergestellt werden. Falls keine kettenterminierenden Monoaspartate während ihrer Herstellung verwendet werden, sind die sich ergebenden Produkte hochmolekulare Polymere, die durch die Estergruppe, die nach der Hydantoin-Bildung zurückbleibt, durch Umesterungs- oder Aminolyse-Reaktionen vernetzt werden können. Zusätzlich dazu bezieht sich diese Literaturstelle primär auf die Verwendung aromatischer Polyisocyanate zur Herstellung der Polyhydantoine. Es kann gezeigt werden, dass solche Polyhydantoine den entsprechenden Polyhydantoinen, die aus (cyclo)aliphatischen Polyisocyanaten hergestellt werden, in Bezug auf die Viskosität und die Farbe der Polyhydantoine und die Flexibilität, Farbe und Witterungsbeständigkeit der sich ergebenden Produkte unterlegen sind.

[0009] In keiner der vorliegenden Literaturstellen wird auf die Herstellung der Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere gemäß der vorliegenden Erfindung oder den Gebrauch derselben als Co-Reaktionsteilnehmer für gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate hingewiesen.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0010] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Aspartat-funktionelle Hydantoin-Prepolymere, die hergestellt werden, indem man Aspartat-funktionelle Hydantoin-Prepolymere, die hergestellt werden, indem man bei einem Äquivalentverhältnis von Aspartat- zu Isocyanatgruppen von 1,05 : 1 bis 10 : 1 ein Polyisocyanat mit

einer Funktionalität von wenigstens 1,8 mit einem Polyaspartat umsetzt, das der Formel:



(I)

entspricht, in der
X eine organische Gruppe darstellt, die eine Wertigkeit von n hat und gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert ist, und
R_1 und R_2 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff-Reste darstellen,
R_3 und R_4 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und Wasserstoff oder organische Gruppen darstellen, die gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert sind, und n einen Wert von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4 und mehr bevorzugt von 2 hat.

[0011] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf Zusammensetzungen, die zur Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen, Elastomeren, Einbettungsverbindungen oder Verbundmatrizen geeignet sind, die diese Polyhydantoin-Prepolymere in Kombination mit gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten enthalten.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0012] Die Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere gemäß der Erfindung werden hergestellt, indem man ein Polyisocyanat mit einem Polyaspartat umsetzt. Die Polyisocyanate haben eine Funktionalität von 1,8 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 6, mehr bevorzugt von 2 bis 4 und am meisten bevorzugt von 2. Geeignete Polyisocyanat-Ausgangsmaterialien schließen monomere Diisocyanate und Polyisocyanat-Addukte ein, vorzugsweise monomere Diisocyanate.

[0013] Geeignete monomere Diisocyanate können durch die Formel

$R(NCO)_2$

dargestellt werden, in der R eine organische Gruppe darstellt, die durch Entfernen der Isocyanatgruppen von einem organischen Diisocyanat mit einer Molmasse von etwa 112 bis 1000, vorzugsweise von etwa 140 bis 400, erhalten wird. Diisocyanate, die für das Verfahren gemäß der Erfindung bevorzugt werden, sind solche, die durch die obige Formel dargestellt werden, in der R eine zweibindige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine zweibindige cycloaliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine zweibindige araliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder eine zweibindige aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt.

[0014] Beispiele geeigneter organischer Diisocyanate schließen die folgenden ein: 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethylcyclopentan, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Bis(4-isocyanato-3-methylcyclohexyl)methan, α,α,α',α'-Tetramethyl-1,3- und/oder -1,4-xylylendiisocyanat, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin und Mischungen derselben. Polyisocyanate, die 3 oder mehr Isocyanatgruppen enthalten, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat und aromatische Polyisocyanate wie 4,4',4''-Triphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, die durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden, können auch verwendet werden.

[0015] Bevorzugte organische Diisocyanate schließen die folgenden ein: 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,'5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), Bis(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, α,α,α',α'-Tetramethyl-1,3- und/oder -1,4-Xylylendiisocyanat, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanatomethylcyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-To-

luylendiisocyanat und 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Polyisocyanat-Komponente auch in Form eines Polyisocyanat-Addukts vorliegen. Geeignete Polyisocyanat-Addukte sind solche, die Isocyanurat-, Uretdion-, Biuret-, Urethan-, Allophanat-, Carbodiimid- und/oder Oxadiazintrion-Gruppen enthalten. Die Polyisocyanat-Addukte haben eine durchschnittliche Funktionalität von 2 bis 6 und einen NCO-Gehalt von 5–30 Gew.-%.

1) Isocyanuratgruppen-enthaltende Polyisocyanate, die hergestellt werden können, wie in DE-PS-2,616,416, EP-OS-3,765, EP-OS-10,589, EP-OS-47,452, US-PS-4,288,586 und US-PS-4,324,879 beschrieben wird. Die Isocyanatoisocyanurate haben im Allgemeinen eine durchschnittliche NCO-Funktionalität von 3 bis 3,5 und einen NCO-Gehalt von 5–30%, vorzugsweise von 10–25% und am meisten bevorzugt von 15–25 Gew.-%.

2) Uretdiondiisocyanate, die durch Oligomerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen eines Diisocyanats in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, z. B. eines Trialkylphosphin-Katalysators, hergestellt werden können und die im Gemisch mit anderen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten verwendet werden können, insbesondere den oben unter (1) beschriebenen Isocyanuratgruppen-enthaltenden Polyisocyanaten.

3) Biuretgruppen-enthaltende Polyisocyanate, die gemäß den Verfahren, welche in den US Patenten Nr. 3,124,605, 3,358,010, 3,644,490, 3,862,973, 3,906,126, 3,903,127, 4,051,165, 4,147,714 oder 4,220,749 offenbart werden, unter Verwendung von Co-Reaktionsteilnehmern wie Wasser, tertiären Alkoholen, primären und sekundären Monoaminen und primären und/oder sekundären Diaminen hergestellt werden können. Diese Polyisocyanate haben vorzugsweise einen NCO-Gehalt von 18–22 Gew.-% und eine durchschnittliche NCO-Funktionalität von 3 bis 3,5.

4) Urethangruppen-enthaltende Polyisocyanate, die gemäß dem Verfahren hergestellt werden können, das im US Patent Nr. 3,183,112 offenbart wird, indem man überschüssige Mengen an Polyisocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten, mit niedermolekularen Glycolen und Polyolen umsetzt, die Molmassen von weniger als 400 haben, wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan und Mischungen derselben. Die Urethangruppen-enthaltenden Polyisocyanate haben einen am meisten bevorzugten NCO-Gehalt von 12–20 Gew.-% und eine (durchschnittliche) NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5) Allophanatgruppen-enthaltende Polyisocyanate, die gemäß den Verfahren hergestellt werden können, die in den US Patenten Nr. 3,769,318, 4,160,080 und 4,177,342 offenbart werden. Die Allophanatgruppen-enthaltenden Polyisocyanate haben einen am meisten bevorzugten NCO-Gehalt von 12–21 Gew.-% und eine (durchschnittliche) NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5.

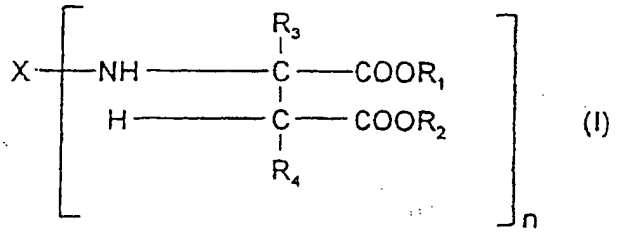
6) Isocyanurat- und Allophanatgruppen-enthaltende Polyisocyanate, die gemäß den Verfahren hergestellt werden können, die in den US Patenten 5,124,427, 5,208,334 und 5,235,018 beschrieben werden, auf die hierin Bezug genommen wird, vorzugsweise Polyisocyanate, die diese Gruppen in einem Verhältnis von Monoisocyanuratgruppen zu Monoallophanatgruppen von etwa 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise von etwa 5 : 1 bis 1 : 7 enthalten.

7) Carbodiimidgruppen-enthaltende Polyisocyanate, die durch Oligomerisierung von Di- oder Polyisocyanaten in Gegenwart von bekannten Carbodiimidierungs-Katalysatoren hergestellt werden können, wie in DE-PS-1,092,007, US-PS-3,152,162 und DE-OS-2,504,400, 2,537,685 und 2,552,350 beschrieben wird.

8) Polyisocyanate, die Oxadiazintrion-Gruppen enthalten und das Reaktionsprodukt von 2 mol eines Diisocyanats und 1 mol Kohlendioxid enthalten.

[0017] Bevorzugte Polyisocyanat-Addukte sind die Polyisocyanate, die Isocyanuratgruppen, Biuretgruppen und Mischungen von Isocyanuratgruppen und entweder Allophanatgruppen oder Uretdiongruppen enthalten.

[0018] Geeignete Polyaspartate, die als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere gemäß der Erfindung verwendet werden können, schließen solche ein, die der Formel:



(I)

entsprechen, in der

X eine organische Gruppe darstellt, die eine Wertigkeit von n hat und gegenüber Isocyanatgruppen bei einer

Temperatur von 100°C oder weniger inert ist, vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe, die durch Entfernen der Aminogruppen von einem aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Polyamin, mehr bevorzugt einem Diamin, erhalten wird, und
R_1 und R_2 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff-Reste darstellen, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und mehr bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder Butylgruppen,
R_3 und R_4 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und Wasserstoff oder organische Gruppen darstellen, die gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert sind, vorzugsweise Wasserstoff, und
n einen Wert von wenigstens 2, vorzugsweise von 2 bis 6, mehr bevorzugt von 2 bis 4 und am meisten bevorzugt von 2 hat.

[0019] Diese Polyaspartate können hergestellt werden, indem man gegebenenfalls substituierte Maleinsäure- oder Fumarsäureester mit Polyaminen umsetzt. Geeignete gegebenenfalls substituierte Maleinsäure- oder Fumarsäureester sind solche, die der Formel

$$R_1OOC\text{-}CR_3=CR_4\text{-}COOR_2 \qquad (II)$$

entsprechen, in der R_1, R_2, R_3 und R_4 wie oben definiert sind.

[0020] Beispiele der gegebenenfalls substituierten Maleinsäure- oder Fumarsäureester, die geeignet sind, um zur Herstellung der Polyaspartate verwendet zu werden, schließen Folgendes ein: Dimethyl-, Diethyl- und Dibutyl (d. h. Di-n-butyl)ester der Maleinsäure- und Fumarsäure und der entsprechenden Maleinsäure- und Fumarsäure, die in der Position 2 und/oder der Position 3 mit Methyl substituiert sind.

[0021] Geeignete Polyamine zur Herstellung der Polyaspartate schließen solche ein, die der Formel

$$X\text{-}(\text{-}NH_2)_n$$

entsprechen, in der X und n wie oben definiert sind.

[0022] Die Polyamine schließen Folgendes ein: hochmolekulare Amine mit Molmassen von 800 bis etwa 10 000, vorzugsweise von 800 bis etwa 6000, und niedermolekulare Amine mit Molmassen von weniger als 800, vorzugsweise weniger als 600. Die Molmassen sind die Zahlenmittel der Molmassen (M_n) und dieselben werden durch Endgruppenanalyse (NH-Zahl) bestimmt. Beispiele dieser Polyamine sind solche, in denen die Aminogruppen an aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Kohlenstoffatome gebunden sind.

[0023] Geeignete niedermolekulare Amine schließen die folgenden ein: Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 1,9-Nonandiamin, Triaminononan, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydrotoluylendiamin, 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dialkyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethane (wie 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan und 3,3'-Diethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan), 1,3- und/oder 1,4-Cyclohexandiamin, 1,3-Bis(methylamino)cyclohexan, 1,8-p-Menthandiamin, Hydrazin, Hydrazide von Semicarbazidocarbonsäuren, Bishydrazide, Bissemicarbazide, Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Toluylendiamin, 2,3- und 3,4-Toluylendiamin, 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan, höherfunktionelle Polyphenylenpolymethylenpolyamine, die durch die Anilin/Formaldehyd-Kondensationsreaktion erhalten werden, N,N,N-Tris(2-amino-ethyl)amin, Guanidin, Melamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin, 3,3'-Diaminobenzidin, Polyoxypropylenamine, Polyoxyethylenamine, 2,4-Bis(4'-aminobenzyl)anilin und Mischungen derselben. Ebenfalls geeignet sind Amin-terminierte Polyether, die die erforderliche Molmasse aufweisen, wie die Jeffamine-Harze, z. B. Jeffamine D-230 und T-403, die von Huntsman erhältlich sind.

[0024] Geeignete hochmolekulare Polyamine schließen solche ein, die aus den bekannten Polyhydroxyl-Verbindungen von Polyurethan, insbesondere die Polyether, hergestellt werden. Die Polyamine können hergestellt werden, indem man die Polyhydroxyl-Verbindungen mit einem Überschuss der oben beschriebenen Polyisocyanate umsetzt, um NCO-Prepolymere zu bilden, und anschließend die terminale Isocyanatgruppe zu einer Aminogruppe hydrolysiert. Vorzugsweise werden die Polyamine hergestellt, indem man die terminalen Hydro-

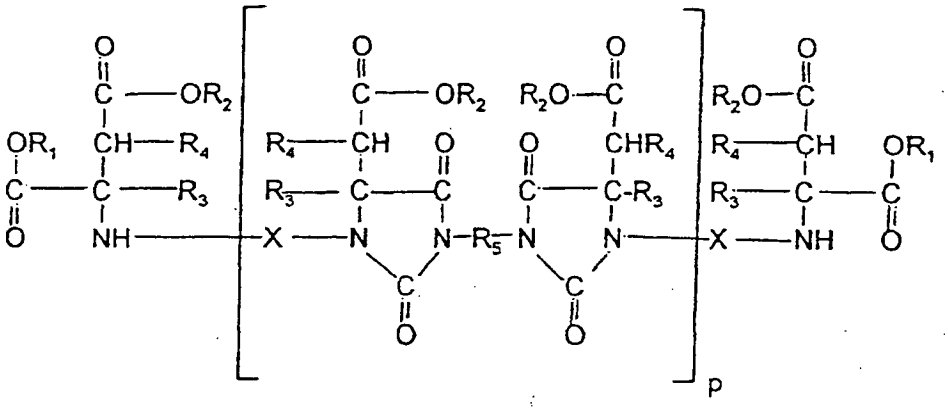
xylgruppen der Polyhydroxyl-Verbindungen z. B. durch Aminierung in Aminogruppen umwandelt. Bevorzugte hochmolekulare Polyamine sind Amin-terminierte Polyether wie die Jeffamine-Harze von Huntsman.

[0025] Bevorzugte Polyamine sind 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin oder IPDA), Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 1,6-Diaminohexan, 2-Methylpentamethylendiamin, Ethylendiamin, Triamininononan, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiamin, 4,4'- und/oder 2,4'-Diaminodiphenylmethan und die Jeffamine-Harze D-230 und T-403.

[0026] Die Herstellung der Polyaspartate aus den oben erwähnten Ausgangsmaterialien kann z. B. bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C durchgeführt werden, wobei man die Ausgangsmaterialien in solchen Anteilen verwendet, dass wenigstens 1, vorzugsweise 1 olefinische Doppelbindung auf jede primäre Aminogruppe vorliegt. Überschüssige Ausgangsmaterialien können nach der Umsetzung durch Destillation entfernt werden. Die Umsetzung kann lösungsmittelfrei oder in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan und Mischungen solcher Lösungsmittel durchgeführt werden.

[0027] Die Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere gemäß der Erfindung werden hergestellt, indem man die Polyisocyanate mit den Polyaspartaten in einem Äquivalentverhältnis von Aspartatgruppen (d. h. sekundäre Aminogruppen) zu Isocyanatgruppen von 1,05 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise von 1,1 : 1 bis 10 : 1 und mehr bevorzugt von 1,2 : 1 bis 10 : 1 umsetzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise. durch inkrementelle Zugabe des Polyisocyanats zu dem Polyaspartat durchgeführt. Die Reaktion zur Bildung der Harnstoffgruppe-enthaltenen Zwischenstufe wird bei einer Temperatur von 10°C bis 100°C, vorzugsweise von 20°C bis 80°C und mehr bevorzugt von 20°C bis 50°C durchgeführt. Nachdem diese Zugabereaktion vervollständigt ist, wird die Temperatur auf 60°C bis 240°C, vorzugsweise auf 80°C bis 160°C und mehr bevorzugt auf 100°C bis 140°C erhöht, um die Harnstoffgruppen in Hydantoingruppen zu überführen, wobei ein Monoalkohol eliminiert wird. Anstatt die Harnstoffgruppen und die Hydantoingruppen in zwei Schritten zu bilden, kann die Umsetzung gänzlich bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, um die Harnstoffgruppen und die Hydantoingruppen in einem Schritt zu bilden.

[0028] Wenn man Polyisocyanate und Polyaspartate mit Funktionalitäten von 2 verwendet, können die Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere durch die Formel



dargestellt werden, in der
X, R_1, R_2, R_3 und R_4 wie oben definiert sind,
R_5 den Rest darstellt, der durch Entfernen der Isocyanatgruppen von einem organischen Diisocyanat, vorzugsweise einem organischen monomeren Diisocyanat erhalten wird, und
p einen Wert von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und mehr bevorzugt von 1 bis 5 hat.

[0029] Die Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere können in Kombination mit den oben erwähnten monomeren Diisocyanaten oder vorzugsweise den Polyisocyanat-Addukten verwendet werden, um Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzungen zu bilden. Sie können auch mit NCO-Prepolymeren umgesetzt werden, die aus den oben beschriebenen monomeren Polyisocyanaten oder Polyisocyanat-Addukten, vorzugsweise monomeren Diisocyanaten, und organischen Verbindungen hergestellt werden, die wenigstens zwei isocyanatreaktive Gruppen, vorzugsweise wenigstens zwei Hydroxylgruppen, enthalten. Diese organischen Verbindungen schließen Folgendes ein: hochmolekulare Verbindungen, die Molmassen von 400 bis etwa 6000, vorzugsweise von 800 bis etwa 3000 haben, und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen mit Molmassen von weniger als 400. Die Molmassen sind die Zahlenmittel der Molmassen (M_n), und dieselben werden durch Endgruppenanalyse (OH-Zahl) bestimmt.

[0030] Beispiele der hochmolekularen Verbindungen sind Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polyhydroxypolycarbonate, Polyhydroxypolyacetale, Polyhydroxypolyacrylate, Polyhydroxypolyesteramide, und Polyhydroxypolythioether. Die Polyesterpolyole, Polyetherpolyole und Polyhydroxypolycarbonate werden bevorzugt. Weitere Einzelheiten in Bezug auf die niedermolekularen Verbindungen und die Ausgangsmaterialien und die Verfahren zur Herstellung der hochmolekularen Polyhydroxy-Verbindungen werden im US Patent 4,701,480 offenbart, auf das hierin Bezug genommen wird. Die NCO-Prepolymere haben im Allgemeinen einen Isocyanat-Gehalt von etwa 0,5–30 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1–20 Gew.-%, und sie werden in bekannter Weise durch die Umsetzung der oben erwähnten Ausgangsmaterialien bei einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von etwa 1,05 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise von etwa 1,1 : 1 bis 3 : 1 hergestellt.

[0031] Die Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere können auch in Kombination mit blockierten Polyisocyanaten verwendet werden, um Einkomponenten-Zusammensetzungen zu bilden, die bei erhöhten Temperaturen gehärtet werden. Bei diesen Anwendungen ist es nicht notwendig, die Harnstoffgruppen in Hydantoingruppen zu überführen, bevor diese Harze mit den blockierten Polyisocyanaten vereinigt werden. Und zwar deshalb, weil diese Zusammensetzungen bei erhöhten Temperaturen gehärtet werden müssen und, während die Harze auf die Härtungstemperatur erwärmt werden, die Harnstoffgruppen in Hydantoingruppen überführt werden können.

[0032] Geeignete blockierte Polyisocyanate werden durch Blockieren der oben beschriebenen monomeren Diisocyanate, Polyisocyanat-Addukte oder NCO-Prepolymere mit einem monofunktionellen Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen hergestellt. Geeignete Blockierungsmittel sind bekannt und schließen Folgendes ein: Monophenole, primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole, Verbindungen, die leicht Enole bilden, wie Acetoessigsäureester, Acetylaceton und Malonsäure-Derivate, sekundäre aromatische Amine, Imide, Lactame, Oxime, Mercaptane und Triazole.

[0033] Die Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere werden mit den obigen Co-Reaktionsteilnehmern in Mengen vermischt, die ausreichend sind, um ein Äquivalentverhältnis von sekundären Aminogruppen zu Isocyanatgruppen von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2 und mehr bevorzugt von 1,1 : 1,0 bis 1,0 : 1,1 bereitzustellen. Die sich ergebenden Produkte, die aus den Hydantoin-Prepolymeren gemäß der Erfindung hergestellt werden, besitzen eine verbesserte hydrolytische, chemische und thermische Beständigkeit, verglichen mit bekannten Estern, Carbonaten und Ethern, die üblicherweise als Co-Reaktionsteilnehmer für Polyisocyanate verwendet werden.

[0034] Zusammensetzungen, die Polyhydantoin-Prepolymere gemäß der Erfindung enthalten, sind für verschiedene Anwendungen geeignet, wie Bindemittel-Komponenten für die Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen, Schäumen, Elastomeren, Einbettungsverbindungen, Verbundmatrizen und mikrozellulären Elastomeren. Die Zusammensetzungen können auch andere bekannte Additive enthalten, wie Katalysatoren, Pigmente, Füllstoffe, Egalisierhilfsmittel und Absetzverhütungsmittel, UV-Stabilisatoren und dergleichen.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Zusammensetzungen zur Herstellung von Beschichtungen verwendet, indem man eine oder mehrere Schichten durch bekannte Verfahren wie Sprühen, Bürstenstreichverfahren, Eintauchen oder Fluten oder durch Walzen- oder Rakel-Auftrag auf Substrate aufträgt. Diese Beschichtungszusammensetzungen sind zur Bildung von Beschichtungen auf verschiedenen Substraten, z. B. Metallen, Kunststoffen, Holz, Zement, Beton oder Glas, geeignet. Die Beschichtungszusammensetzungen sind besonders zur Bildung von Beschichtungen auf Stahlblech geeignet, z. B. für die Herstellung von Kraftfahrzeug-Karosserien, Maschinen-Verkleidungsbleche, Fässer oder Behälter. Die Substrate, die durch das Verfahren gemäß der Erfindung beschichtet werden sollen, können mit geeigneten Primern behandelt werden, bevor das Verfahren gemäß der Erfindung durchgeführt wird.

[0036] Nachdem die Substrate beschichtet sind, können die Zweikomponenten-Zusammensetzungen gehärtet werden, und zwar entweder bei Umgebungstemperatur, z. B. durch Trocknen an der Luft oder sogenanntes beschleunigtes Trocknen, oder bei erhöhter Temperatur. Die Einkomponenten-Zusammensetzungen müssen bei erhöhten Temperaturen gehärtet werden. Es ist von großem Vorteil, dass die Beschichtungen nicht thermisch zersetzt werden, selbst nicht bei höheren Temperaturen, die in dem Fall einer Störung der Beschichtungsanlage eintreten können.

[0037] Die Erfindung wird weiterhin durch die folgenden Beispiele erläutert, sie soll aber nicht auf dieselben beschränkt sein, in denen alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen sind, falls nichts Anderweitiges angegeben wird.

Beispiele

[0038] Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden in den Beispielen verwendet:

Bis-Aspartat 1

[0039] 210 Teile 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (1,0 mol) wurden tropfenweise unter Rühren zu 344 Teilen Maleinsäurediethylester (2,0 mol) gegeben, die zuvor bei Umgebungstemperatur in einen 1 l Dreihalskolben gegeben wurden, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Zugabetrichter versehen ist. Das Amin wurde mit einer derartigen Rate zugegeben, dass durch die Wärmebildung die Temperatur der Reaktionsmischung nicht auf mehr als 50°C erhöht wurde. Nach der Vervollständigung der Zugabe wurden die Inhaltsstoffe des Reaktionskolbens während einer Zeitspanne von 12 Stunden bei 50°C gehalten. Das sich ergebende Produkt war eine klare farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 1400 mPa·s (25°C) und einem Amin-Äquivalentgewicht von etwa 276.

Bis-Asgartat 2

[0040] 116 Teile 2-Methyl-1,5-pentandiamin (1,0 mol) wurden tropfenweise unter Rühren zu 344 Teilen Maleinsäurediethylester (2,0 mol) gegeben, die zuvor bei Umgebungstemperatur in einen 1 l Dreihalskolben gegeben wurden, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Zugabetrichter versehen ist. Das Amin wurde mit einer derartigen Rate zugegeben, dass durch die Wärmebildung die Temperatur der Reaktionsmischung nicht auf mehr als 50°C erhöht wurde. Nach der Vervollständigung der Zugabe wurden die Inhaltsstoffe des Reaktionskolbens während einer Zeitspanne von 12 Stunden bei 50°C gehalten. Das sich ergebende Produkt war eine klare farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 90 mPa·s (25°C) und einem Amin-Äquivalentgewicht von etwa 230.

Bis-Aspartat 3

[0041] 170 Teile Isophorondiamin (1,0 mol) wurden tropfenweise unter Rühren zu 344 Teilen Maleinsäurediethylester (2,0 mol) gegeben, die zuvor bei Umgebungstemperatur in einen 1 l Dreihalskolben gegeben wurden, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Zugabetrichter versehen ist. Das Amin wurde mit einer derartigen Rate zugegeben, dass durch die Wärmebildung die Temperatur der Reaktionsmischung nicht auf mehr als 50°C erhöht wurde. Nach der Vervollständigung der Zugabe wurden die Inhaltsstoffe des Reaktionskolbens während einer Zeitspanne von 12 Stunden bei 50°C gehalten. Das sich ergebende Produkt war eine klare farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 500 mPa·s (25°C) und einem Amin-Äquivalentgewicht von etwa 230.

Bis-Aspartat 4

[0042] 116 Teile 2-Methyl-1,5-pentandiamin (1,0 mol) wurden tropfenweise unter Rühren zu 456 Teilen Maleinsäuredibutylester (2,0 mol) gegeben, die zuvor bei Umgebungstemperatur in einen 1 l Dreihalskolben gegeben wurden, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Zugabetrichter versehen ist. Das Amin wurde mit einer derartigen Rate zugegeben, dass durch die Wärmebildung die Temperatur der Reaktionsmischung nicht auf mehr als 50°C erhöht wurde. Nach der Vervollständigung der Zugabe wurden die Inhaltsstoffe des Reaktionskolbens während einer Zeitspanne von 12 Stunden bei 50°C gehalten. Das sich ergebende Produkt war eine klare farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 64 mPa·s (25°C) und einem Amin-Äquivalentgewicht von etwa 286.

Beispiele 1 bis 6: Herstellung von Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymeren

[0043] Das Bis-Aspartat wurde in einen Kolben unter einer Stickstoffatmosphäre gegeben und dann wurde 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) tropfenweise zu dem Bis-Aspartat gegeben, wobei die Temperatur unterhalb von 80°C gehalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann unter Vakuum auf 120°C erwärmt, bis die Entwicklung von Alkohol aufhörte, was die Vervollständigung der Hydantoin-Bildung anzeigte. In der folgenden Tabelle sind die Mengen der Reaktionsteilnehmer und die Eigenschaften der sich ergebenden Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere aufgeführt.

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Isocyanat Menge	HDI 54,04	HDI 32,92	HDI 14,09	HDI 17,62	HDI 12,03	HDI 9,13
Bis-Aspartat Menge	2 295,96	1 217,08	3 85,91	1 232,38	1 237,97	1 240,87
NH/NCO	2:1	2:1	2:1	2:1	4:1	8:1
Viskosität[1]	39 910	>328 000	Feststoff	78 440	15 730	8429
Aminzahl	113,6	-	99,0	-	-	-

[1]): Lösungsviskosität, bestimmt in Butylacetat. Alle Viskositäten wurden unter Verwendung eines Brookfield DV-II+-Viskosimeters, das mit einer Spindel CP-52 versehen ist, bei 25°C gemessen.

Beispiele 7 bis 9: Herstellung von Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymeren

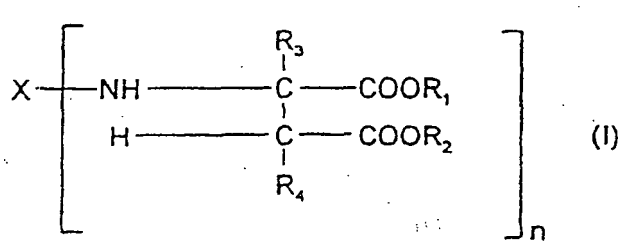
[0044] Das Bis-Aspartat wurde in einen Kolben unter einer Stickstoffatmosphäre gegeben und dann wurde 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) tropfenweise zu dem Bis-Aspartat gegeben, wobei die Temperatur unterhalb von 80°C gehalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann unter Vakuum auf 120°C erwärmt, bis die Entwicklung von Alkohol aufhörte, was die Vervollständigung der Hydantoin-Bildung anzeigte. In der folgenden Tabelle sind die Mengen der Reaktionsteilnehmer und die Eigenschaften der sich ergebenden Aspartat-funktionellen Polyhydantoin-Prepolymere aufgeführt.

Beispiel	7	8	9
Isocyanat Menge	HDI 13,15	HDI 24,68	HDI 31,60
Bis-Aspartat Menge	4 186,5	4 175,32	4 168,40
NH/NCO	4:1	2:1	1,5:1
Viskosität[1]	4950	7700	89 450
Aminzahl	138	93	64

[1]): Lösungsviskosität, bestimmt in Butylacetat. Alle Viskositäten wurden unter Verwendung eines Brookfield DV-II+-Viskosimeters, das mit einer Spindel CP-52 versehen ist, bei 25°C gemessen.

Patentansprüche

1. Aspartat-funktionelles Hydantoin-Prepolymer, das hergestellt wird, indem man in einem Äquivalentverhältnis von Aspartat- zu Isocyanatgruppen von 1,05 : 1 bis 10 : 1 ein Polyisocyanat mit einer Funktionalität von wenigstens 1,8 mit einem Polyaspartat umsetzt, das der Formel:



(I)

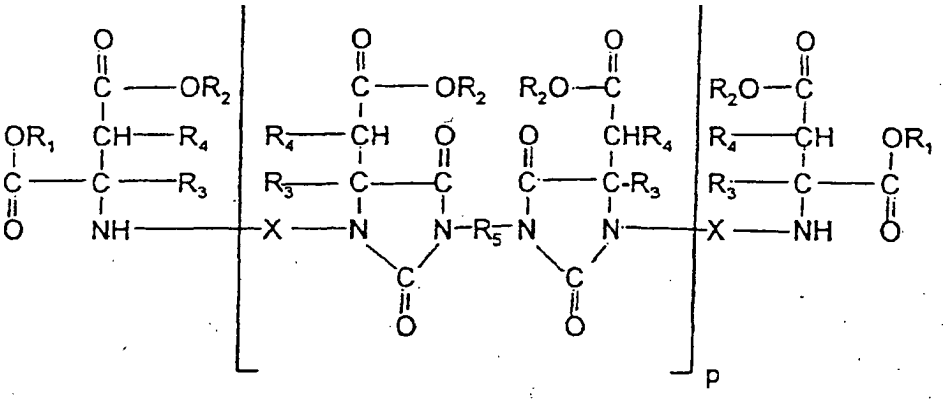
entspricht, in der
X eine organische Gruppe darstellt, die eine Wertigkeit von n hat und gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert ist, und
R_1 und R_2 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff-Reste darstellen,
R_3 und R_4 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und Wasserstoff oder organische Gruppen darstellen, die gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert sind, und
n einen Wert von 2 bis 6 hat.

2. Hydantoin-Prepolymer gemäß Anspruch 1, wobei R_1 und R_2 eine Methyl-, Ethyl- oder Butylgruppe darstellen, und R_3 und R_4 Wasserstoff darstellen.

3. Hydantoin-Prepolymer gemäß Anspruch 1, wobei n 2 ist.

4. Hydantoin-Prepolymer gemäß Anspruch 2, wobei n 2 ist.

5. Aspartat-funktionelles Hydantoin-Prepolymer, das der Formel



entspricht, in der
X eine organische Gruppe darstellt, die eine Wertigkeit von n hat und gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert ist, und
R_1 und R_2 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und organische Gruppen darstellen, die gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert sind,
R_3 und R_4 einander gleich oder voneinander verschieden sein können und Wasserstoff oder organische Gruppen darstellen, die gegenüber Isocyanatgruppen bei einer Temperatur von 100°C oder weniger inert sind, und
R_5 den Rest darstellt, der durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat erhalten wird,
p einen Wert von 1 bis 20 hat.

6. Hydantoin-Prepolymer gemäß Anspruch 5, wobei R_1 und R_2 eine Methyl-, Ethyl- oder Butylgruppe darstellen, und R_3 und R_4 Wasserstoff darstellen.

7. Hydantoin-Prepolymer gemäß Anspruch 5, wobei n 2 ist.

8. Hydantoin-Prepolymer gemäß Anspruch 6, wobei n 2 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen