

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Juli 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/058847 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/80**

MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013820

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2003 (06.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
102 60 298.0 20. Dezember 2002 (20.12.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** RISCHE, Thorsten [DE/DE]; Am Südfriedhof 3, 59423 Unna (DE). GÜRTLER, Christoph [DE/DE]; Mauritiuswall 23, 50676 Köln (DE). NAUJOKS, Karin [DE/DE]; Theodor-Storm-Weg 2, 51519 Odenthal (DE). FELLER, Thomas [DE/DE]; Goudastr. 24, 42659 Solingen (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** HYDROPHILIZED BLOCKED POLYISOCYANATES

(54) **Bezeichnung:** HYDROPHILIERTER BLOCKIERTE POLYISOCYANATE

(57) **Abstract:** The invention relates to novel hydrophilized blocked polyisocyanates, to a method for the production thereof and to their use.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue hydrophilierte blockierte Polyisocyanate, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.



WO 2004/058847 A1

Hydrophilierte blockierte Polyisocyanate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue hydrophilierte blockierte Polyisocyanate, ein
5 Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

Die Blockierung von Polyisocyanaten zum zeitweisen Schutz der Isocyanat-Gruppen
ist eine seit langem bekannte Arbeitsmethode und wird z.B. im Houben Weyl,
Methoden der organischen Chemie XIV/2, S. 61-70 beschrieben. Härtbare Zu-
10 sammensetzungen, die blockierte Polyisocyanate enthalten, finden z.B. Verwendung
in Polyurethan-Lacken.

Eine Übersicht prinzipiell geeigneter Blockierungsmittel findet sich z.B. bei Wicks et
al. in *Progress in Organic Coatings* **1975**, 3, S. 73-79, **1981**, 9, S. 3-28 und **1999**, 36,
15 S. 148-172.

In wässrigen Beschichtungsmitteln werden üblicherweise hydrophilierte blockierte
Polyisocyanate verwendet, deren Herstellung beispielsweise in der DE-A 24 56 469
und der DE-A 28 53 937 beschrieben wird.

20 Nachteilig bei der Verwendung von hydrophilierten blockierten Polyisocyanaten des
Standes der Technik ist, dass nach der Deblockierung bzw. Vernetzung ein gewisser
Anteil des Blockierungsmittels im entstehenden Lackfilm verbleibt und dessen
Eigenschaft nachteilig beeinflusst. Eigenschaften wie Kratzfestigkeit und Säure-
25 stabilität von Einkomponenten-Lackfilmen sind aufgrund des verbleibenden
Blockierungsmittels schlechter als die sogenannter Zweikomponenten-(2K)-Poly-
urethan Beschichtungen (z.B. T. Engbert, E. König, E. Jürgens, Farbe & Lack, Curt
R. Vincentz Verlag, Hannover 10/1995). Die Abspaltung des Blockierungsmittels
und dessen gasförmiges Entweichen aus dem Lackfilm kann zur Blasenbildung im
30 Lack führen. Gegebenenfalls kann eine Nachverbrennung des emittierten

- 2 -

Blockierungsmittels aus ökologischen und arbeitshygienischen Aspekten notwendig werden.

Typischerweise betragen die Einbrenntemperaturen bei Systemen, die die zum Stand
5 der Technik zählenden hydrophilierten blockierten Polyisocyanate enthalten, 150 bis 170°C.

Für wässrige 1K-Beschichtungssysteme mit niedrigeren Einbrenntemperaturen von
90 – 120°C finden neuerdings überwiegend Malonsäuredieethylester blockierte Poly-
10 isocyanate Verwendung (z.B. EP-A 0 947 531). Im Gegensatz zu Blockierungen mit
z.B. N-heterocyclischen Verbindungen, wie Caprolactam oder Dimethylpyrazol oder
aber z.B. Butanonoxim, wird das Blockierungsmittel hierbei nicht vollständig abge-
spalten, sondern es kommt zu einer Umesterung am Malonsäurediethylester
blockierten Isocyanat unter Abspaltung von Ethanol.

15

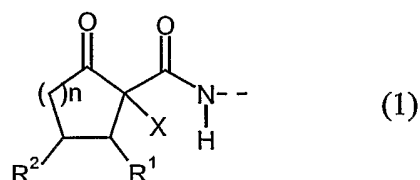
Es wurde nun gefunden, dass die Blockierung hydrophilierten Polyisocyanate mit
CH-aziden cyclischen Ketonen zu Produkten führt, die ohne Abspaltung des
Blockierungsmittels, d.h. emissionsfrei, reagieren und über Vernetzungstemperaturen
unter 150°C verfügen. Darüber hinaus lassen sich diese hydrophilierten blockierten
20 Polyisocyanate auch mit anderen wässrigen Bindemitteln kombinieren.

Gegenstand der Erfindung sind Polyisocyanate, die

- 25 i) nicht ionisch hydrophilierende Gruppen auf Basis von Polyalkylenoxid-
polyethern, die mindestens 30 Gew.-% Ethylenoxideinheiten aufweisen
und/oder
- ii) ionisch oder potentiell ionisch hydrophilierende Gruppen aufweisen, die bei
Wechselwirkung mit Wasser ein pH-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht
30 eingehen und daher pH-abhängig neutral, positiv oder negativ geladen sind,
und

- 3 -

iii) mindestens eine Struktureinheit der Formel (1)



5 aufweisen, in welcher

X eine elektronenziehende Gruppe ist,

10 R^1 , R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gesättigter oder un-
gesättigter aliphatischer oder cycloaliphatischer, ein gegebenenfalls
substituierter aromatischer oder araliphatischer Rest sind und je bis zu
12 Kohlenstoffatome enthalten und

15 n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der er-
findungsgemäßen Polyisocyanate, bei dem

20 A) ein oder mehrere organische Polyisocyanate mit

B) einer oder mehreren organischen Verbindungen mit mindestens einer
isocyanatreaktiven Gruppe, die

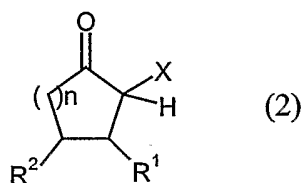
25 b1) nichtionisch hydrophilierende Gruppen auf Basis von Polyalkylen-
oxidpolyethern, die mindestens 30 Gew.-% Ethylenoxideinheiten auf-
weisen,

und/oder

- 4 -

b2) ionisch oder potentiell ionisch hydrophilisierende Gruppen aufweisen, die bei Wechselwirkung mit Wasser ein pH-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingehen und daher pH-abhängig neutral, positiv oder negativ geladen sind,

C) einem oder mehreren Blockierungsmitteln enthaltend mindestens ein CH-azides cyclisches Keton der allgemeinen Formel (2),



in welcher

X eine elektronenziehende Gruppe ist,

R^1 , R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder cycloaliphatischer, ein gegebenenfalls substituierter aromatischer oder araliphatischer Rest sind und je bis zu 12 Kohlenstoffatome enthalten und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist,

und

D) gegebenenfalls einem oder mehreren (cyclo)aliphatischen Mono- bzw. Polyaminen mit 1 bis 4 Aminogruppen des Molekulargewichtsbereichs bis 400, und gegebenenfalls einem oder mehreren mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 4

- 5 -

Hydroxylgruppen des Molekulargewichtsbereichs bis 400, ggf. auch Aminoalkoholen,

in Anwesenheit von

5

E) einem oder mehreren Katalysatoren,

F) ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe und

10

G) ggf. Lösemitteln

miteinander umgesetzt werden.

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate können als Komponente A) alle organischen Isocyanatgruppen-aufweisende Verbindungen, bevorzugt aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanate einer NCO-Funktionalität ≥ 2 einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander verwendet werden.

20

Bevorzugt weisen die Verbindungen der Komponente A) eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,0 bis 5,0, bevorzugt von 2,3 bis 4,5, einen Gehalt an Isocyanatgruppen von 5,0 bis 27,0 Gew.-%, bevorzugt von 14,0 bis 24,0 Gew.-% und vorzugsweise einen Gehalt an monomeren Diisocyanaten von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf.

25

30

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung der Verbindungen der Komponente A) sind durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren, beispielsweise durch thermische Urethanspaltung, zugängliche Di- bzw. Triisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan,

- 6 -

1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanato-
hexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-
Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-
methylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl-
methan (Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiiso-
cyanat (Triisocyanatononan, TIN), ω,ω' -Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan
(H₆XDI), 1-Isocyanato-1-methyl-3-isocyanato-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-1-
methyl-4-isocyanato-methylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,5-
Naphthalen-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI),
2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI) insbesondere das 2,4 und das 2,6-Isomere und
technische Gemische der beiden Isomeren, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-
methan (MDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin, 1,3-Bis(isocyanato-methyl)benzol (XDI)
sowie beliebige Mischungen genannter Verbindungen.

Gut geeignet als Verbindungen der Komponente A) sind Polyisocyanate, die durch
Umsetzung der Di- oder Triisocyanate mit sich selbst über Isocyanatgruppen er-
hältlich sind, wie Uretidione oder Carbodiimidverbindungen oder wie Isocyanurate
oder Iminooxadiazindione, die durch Reaktion dreier Isocyanatgruppen gebildet
werden. Die Polyisocyanate können ebenfalls monomere Di- und/oder Triisocyanate
und/oder oligomere Polyisocyanate mit Biuret-, Allophanat- und Acylharnstoff-
Strukturelementen, monomerenarme oder anteilig modifizierte monomere Di-, Tri-
isocyanate sowie beliebige Gemische der genannten Polyisocyanate enthalten. Gut ge-
eignet sind ebenfalls Polyisocyanatprepolymere, die durchschnittlich mehr als eine
Isocyanatgruppe pro Molekül aufweisen. Sie werden durch Vorreaktion eines
molaren Überschusses, beispielsweise eines der obengenannten Polyisocyanate, mit
einem organischen Material erhalten, das mindestens zwei aktive Wasserstoffatome
pro Molekül aufweist, z.B. in Form von Hydroxygruppen.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate der Komponente A) sind solche, die eine
Uretidion-, Isocyanurat-, Acylharnstoff-, Biuret-, Allophanat- oder Imino-
oxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur enthalten (vgl. auch J. Prakt. Chem.

336 (1994) Seite 185-200) und auf vorstehend genannten, insbesondere den aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten basieren.

5 Ganz besonders bevorzugt werden in Komponente A) Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen eingesetzt, insbesondere auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

10 Geeignete Verbindungen der Komponente B) sind nicht ionisch (Typ b1)) und/oder ionisch bzw. potentiell ionisch (Typ b2)) hydrophilisierende Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, die einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden können.

15 Nichtionisch hydrophilisierende Verbindungen b1) sind beispielsweise einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole mit mindestens 30 Gew.-% Ethylenoxideinheiten, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen
20 Chemie, 4.Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-
25 Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan, oder Tetrahydrofurfurylalkohol; Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether; ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die
30 isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol; sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethyl-

amin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol.

- 5 Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole sowie Diethylenglykolmonoalkylether. Besonders bevorzugt wird Diethylenglykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

- 10 Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

- 15 Bevorzugt handelt es sich bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxid-einheiten zu mindestens 30 mol-% bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

- 20 Besonders bevorzugte nicht ionisch hydrophilisierende Verbindungen b1) sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

- 25 Unter ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilisierenden Verbindungen b2) der Komponente B) werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe sowie mindestens eine Funktionalität, wie z.B. $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ ($\text{Y} = \text{H}$, NH_4^+ , Metallkation), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl), aufweisen, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein ggf. pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese Weise negativ, positiv oder neutral geladen sein kann.

- 30 Bevorzugt sind diese Verbindungen mono- oder dihydroxyfunktionelle Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäuren, mono- oder diaminofunktionelle Carbon-, Sulfon-

oder Phosphonsäuren, die in Form innerer Salze (Zwitterionen, Betaine, Ylide) oder als Metall- oder Ammoniumsalze vorliegen können. Beispiele für die genannten ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilierenden Verbindungen sind Dimethylolpropionsäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)- β -alanin, 2-(2-Amino-ethyl-
 5 amino)-ethansulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin- β -ethylsulfonsäure, Lysin, 3,5-Diaminobenzoessäure, das Hydrophilierungsmittel gemäß Beispiel 1 aus der EP-A 0 916 647 und deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und NaHSO₃ (z.B. in
 10 der DE-A 2 446 440, Seite 5-9, Formel I-III) sowie Verbindungen, die in kationische Gruppen überführbare, z.B. amin-basierende, Bausteine wie N-Methyl-diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten enthalten. Weiterhin kann als Komponente b2) in Komponente B) auch CAPS (Cyclohexylaminopropansulfonsäure) wie z.B. in der WO 01/88006 verwendet werden.

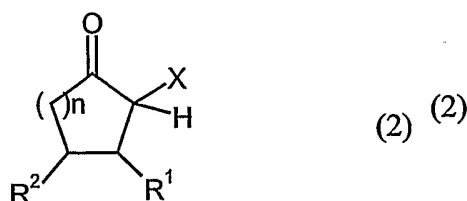
15

Besonders bevorzugte ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilerende Verbindungen für die Verwendung in Komponente b2) sind N-(2-Aminoethyl)- β -alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Dimethylolpropionsäure, des Hydrophilierungsmittels gemäß Beispiel 1 der EP-A 0 916 647, sowie deren Metall- oder
 20 Ammoniumsalze.

Die Komponente B) ist bevorzugt eine Kombination aus nicht ionisch und ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilierenden Verbindungen genannter Art, insbesondere Kombinationen aus nicht ionisch und anionisch hydrophilierenden Verbindungen.

25

Als Blockierungsmittel in Komponente C) werden CH-azide cyclische Ketone der allgemeinen Formel (2),



eingesetzt, in welcher

X eine elektronenziehende Gruppe ist,

5

R^1, R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder cycloaliphatischer, ein gegebenenfalls substituierter aromatischer oder araliphatischer Rest sein können und je bis zu 12 Kohlenstoffatome enthalten und

10

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

15

Bei der elektronenziehenden Gruppe X kann es sich um alle Substituenten handeln, die z.B. durch mesomere und/oder induktive Effekte zu einer CH-Azidität des α -ständigen Wasserstoffes führen. Dies können beispielsweise Estergruppen, Sulf-oxidgruppen, Sulfongruppen, Nitrogruppen, Phosphonatgruppen, Nitrilgruppen, Isonitrilgruppen oder Carbonylgruppen sein. Bevorzugt sind Nitril- und Estergruppen, besonders bevorzugt der Carbonsäuremethylester- und Carbonsäureethylestergruppen.

20

Geeignet sind auch Verbindungen der allgemeinen Formel (2), deren Ring gegebenenfalls Heteroatome, wie Sauerstoff-, Schwefel-, oder Stickstoffatome enthalten. Bevorzugt ist hierbei das Strukturmotiv eines Lactons.

25

Bevorzugt weist das aktivierte cyclische System der Formel (2) eine Ringgröße von 5 ($n = 1$) und 6 ($n = 2$) auf.

30

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (2) sind Cyclopentanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester, Cyclopentanon-2-carbonsäurenitril, Cyclohexanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester oder Cyclopentanon-2-carbonylmethan. Besonders bevorzugt sind Cyclopentanon-2-carboxymethylester

und -carboxyethylester sowie Cyclohexanon-2-carboxymethylester und -carboxyethyl-ester.

Selbstverständlich können in Komponente C) die genannten CH-azide cyclischen Ketone sowohl in Mischungen untereinander als auch in beliebigen Mischungen mit anderen Blockierungsmitteln eingesetzt werden. Geeignete weitere Blockierungsmittel sind beispielsweise Alkohole, Lactame, Oxime, Malonester, Alkylacetoacetate, Triazole, Phenole, Imidazole, Pyrazole sowie Amine, wie z.B. Butanonoxim, Diisopropylamin, 1,2,4-Triazol, Dimethyl-1,2,4-triazol, Imidazol, Malonsäurediethylester, Acetessigester, Acetonoxim, 3,5-Dimethylpyrazol, ϵ -Caprolactam, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-(Iso)propyl-, N-n-Butyl-, N-iso-Butyl-, N-tert.-Butyl-benzylamin oder 1,1-Dimethylbenzylamin, N-Alkyl-N-1,1-Dimethylmethylphenylamin, Addukte von Benzylamin an Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen wie Malonsäureestern, N,N-Dimethylaminopropylbenzylamin und andere tertiäre Aminogruppen enthaltende gegebenenfalls substituierte Benzylamine und/oder Dibenzylamin oder beliebige Gemische dieser Blockierungsmittel. Falls überhaupt mitverwendet beträgt der Anteil dieser weiteren von CH-aziden cyclischen Ketonen verschiedenen Blockierungsmittel der Komponente C) bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% der gesamten Komponente C).

Ganz besonders bevorzugt wird ausschließlich Cyclopentanon-2-carboxyethylester als Komponente C) eingesetzt.

Die Isocyanatgruppen erfindungsgemäßen Polyisocyanate liegen zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% in mit Verbindungen aus Komponente C) blockierter Form vor.

Als Komponente D) können weitere gegenüber Isocyanaten reaktive mono-, di-, tri-, und/oder tetra-funktionelle Komponenten einzeln oder in beliebigen Mischungen

untereinander verwendet werden. Dies können mono-, di-, tri-, und/oder tetra-amino- oder hydroxyfunktionelle Substanzen mit einem Molekulargewicht bis 400 g/mol wie beispielsweise Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,3-, 1,4- und 1,6-Diaminohexan, 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-amino-ethyl-cyclohexan (IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,4- und 2,6-Diamino-1-methyl-cyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan, 1,4-Bis-(2-amino-prop-2-yl)-cyclohexan, Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiole, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, die isomeren Hexantrirole, Pentaerythrit oder beliebige Gemische dieser Verbindungen sein.

10

Als Verbindungen der Komponente E) können alle dem Fachmann für die Katalyse der NCO-Blockierung bekannte Verbindungen einzeln oder in beliebigen Mischungen verwendet werden. Bevorzugt sind Alkali- und Erdalkalimetallbasen, wie z.B. gepulvertes Natriumcarbonat (Soda) oder Trinatriumphosphat, die Metallsalze insbesondere Carbonate der zweiten Nebengruppe, insbesondere des Zinks, sowie tertiäre Amine wie DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) geeignet.

15

Bevorzugt als Verbindungen in Komponente E) werden Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Zinksalze insbesondere Zink-2-ethylhexanoat verwendet.

20

Als gegebenenfalls zu verwendende Komponente F) können Hilfs- und Zusatzstoffe oder deren Gemische enthalten sein. Geeignete Verbindungen im Sinne von F) sind z.B. Antioxidantien wie 2,6-Ditert-butyl-4-methylphenol, UV-Absorber vom Typ 2-Hydroxyphenyl-benzotriazol oder Lichtschutzmittel vom Typ der HALS-Verbindungen oder andere handelsübliche Stabilisierungsmittel, wie sie beispielsweise in „Lichtschutzmittel für Lacke“ (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996) und „Stabilization of Polymeric Materials“ (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, S. 181-213) beschrieben sind.

25

Als organische Lösemittel G) geeignet sind die an sich üblichen Lacklösemittel, wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat,

30

Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Testbenzin. Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE) im Handel sind, sind ebenfalls geeignet. Weitere Lösemittel sind beispielsweise Kohlensäureester, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, 1,2-Ethylencarbonat und 1,2-Propylencarbonat, Lactone, wie β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton, ϵ -Methylcaprolacton, Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diethylenglykoethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher Lösemittel. Bevorzugte Lösemittel sind Aceton, 2-Butanon, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Xylol, Toluol, Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE) im Handel sind sowie N-Methylpyrrolidon. Besonders bevorzugt sind Aceton, 2-Butanon und N-Methylpyrrolidon.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei Temperaturen von 15°C bis 140°C, besonders bevorzugt 40 bis 90°C durchgeführt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Komponenten A), B), C) und ggf. D) in Gegenwart eines Katalysators E) in beliebiger Reihenfolge gegebenenfalls in Beisein der Komponenten F) und ggf. in einem Lösemittel G) miteinander umgesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält B) sowohl nicht ionisch (gemäß b1)) als auch ionisch bzw. potentiell ionisch (gemäß (b2)) hydrophilisierende Verbindungen und die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate wird

derart durchgeführt, dass A) zunächst mit den Verbindungen des Typs b1) sowie gegebenenfalls den Komponenten D), F) und G) versetzt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit dem Blockierungsmittel C) in Anwesenheit des Katalysators E) gefolgt von den Verbindungen des Typs b2) umgesetzt.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält B) sowohl Verbindungen gemäß b1) und b2), wobei letztere als isocyanatreaktive Gruppe mindestens eine Hydroxylgruppe haben und frei von Aminofunktionen sind. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate wird dann derart durchgeführt,
10 dass A) mit den hydrophilisierenden Verbindungen b1) und b2) sowie gegebenenfalls den Komponenten D), F) und G) versetzt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit dem Blockierungsmittel C) in Anwesenheit des Katalysators E) umgesetzt.

15 Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren 40 bis 80 Gew.-% der Komponente A), 1 bis 40 Gew.-% der Komponente B), 15 bis 60 Gew.-% der Komponente C), und 0 bis 30 Gew.-% der Komponente D) eingesetzt, wobei die Summe aus A bis D) sich zu 100 Gew.-% addiert.

20 Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren 45 bis 75 Gew.-% der Komponente A), 1 bis 35 Gew.-% der Komponente B), 20 bis 50 Gew.-% der Komponente C), 0 bis 20 Gew.-% der Komponente D) eingesetzt, wobei die Summe aus A bis D) sich zu 100 Gew.-% addiert.

25 Ganz besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren 50 bis 70 Gew.-% der Komponente A), 3 bis 30 Gew.-% der Komponente B), 25 bis 45 Gew.-% der Komponente C), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente D) eingesetzt, wobei die Summe aus A bis D) sich zu 100 Gew.-% addiert.

30 Die hydrophilierten blockierten Polyisocyanate können gegebenenfalls Stabilisierungsmittel und andere Hilfsstoffe E) sowie gegebenenfalls organische Lö-

- 15 -

5 sungsmittel F) enthalten. Bezogen auf die Umsetzungsprodukte aus A) bis D) werden die Stabilisierungsmittel und/oder Hilfsstoffe E) in Mengen von 0 – 25 Gew.-%, bevorzugt von 0 – 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 – 5 Gew.-% und die organischen Lösungsmittel F) in Mengen von 0 – 30 Gew.-%, bevorzugt von 0 – 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 – 10 Gew.-% verwendet.

Besonders bevorzugt wird kein Lösemittel G) mitverwendet.

10 Die erfindungsgemäßen Polyisocyanate können beispielsweise zur Herstellung von Lacken, Beschichtungen, Schichten, Klebstoffen und Formkörpern verwendet werden.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wässrige Lösungen oder Dispersionen der erfindungsgemäßen Polyisocyanate sowie ein Verfahren zur Herstellung, bei dem die erfindungsgemäßen hydrophilen Polyisocyanate mit Wasser oder wasserhaltigen Lösemitteln vermischt werden.

20 Die wässrigen Systeme der blockierten Polyisocyanate weisen einen Festkörpergehalt zwischen 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 50 Gew.-% auf und der Anteil ggf. enthaltener organischer Lösemittel G) ist weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%. Ggf. enthaltenes organisches Lösemittel G) kann z.B. durch Destillation abgetrennt werden.

25 Gegenstand der Erfindung sind schließlich Beschichtungsmittel enthaltend

- a) ein oder mehrere erfindungsgemäße Polyisocyanate,
- b) ein oder mehrere filmbildende Harze
- c) ggf. Katalysatoren
- 30 d) ggf. Lösemittel, Wasser
- e) ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe

und ein Verfahren zu deren Herstellung, bei dem die Komponenten a) bis e) in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt werden.

- 5 Als filmbildende Harze b) sind in Wasser dispergierbare, emulgierbare, lösliche oder dispergiert vorliegende funktionalisierte Polymere geeignet. Beispiele sind Polyesterpolymere oder Epoxidgruppen enthaltende Polyesterpolymere, Polyurethane, Acrylpolymere, Vinylpolymere wie Polyvinylacetat, Polyurethandispersionen, Polyacrylatdispersionen, Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-
- 10 dispersionen, Polyvinylether- bzw. Polyvinylesterdispersionen, Polystyrol- bzw. Polyacrylnitrildispersionen, die sowohl in Mischungen als auch in Kombination mit weiteren blockierten Polyisocyanaten und Aminovernetzerharzen wie z.B. Melaminharzen verwendet werden können. Der Feststoffgehalt der filmbildenden Harze beträgt vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-% besonders bevorzugt 30 bis 100
- 15 Gew.-%.

- Die filmbildenden Harze b) können über NCO-reaktive Gruppen wie z.B. Carbonsäuregruppen oder Alkoholgruppen verfügen und somit in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten vernetzen. Wenn die filmbildenden Harze über
- 20 keine NCO-reaktiven Gruppen verfügen, so besteht die Möglichkeit, dass das Bindemittel bzw. die Schlichte oder das Beschichtungsmittel mit dem Substrat, auf dem es appliziert wurde, reagiert.

- Geeignete Katalysatoren c) für die Vernetzung sind alle dem Fachmann für die Isocyanatadditionsreaktion bekannten Katalysatoren wie beispielsweise Dibutylzinndilaureat (DBTL), Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Zinndioktoat oder Dibutylzinndilaurat. Bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.
- 25

- Diese Katalysatoren c) kommen im allgemeinen in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsmittels zum Einsatz.
- 30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungen erhältlich aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können über beliebige Methoden, wie z.B. Tauchen, Sprühen, Walzen, Spritzen auf Substrate appliziert werden.

- Geeignete Substrate zur Beschichtung sind beispielsweise Metalle, Hölzer, Glas, Glasfasern, Kohlefasern, Stein, keramische Mineralien, Beton, Kunststoffe aller Art, Textilien, Leder, Papier, Hartfasern, Stroh oder Bitumen, wobei ggf. vor der Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln eine Grundierung aufgebracht wird. Bevorzugte Substrate sind Kunststoffe, Glasfasern, Kohlefasern, Metalle, Textilien und Leder.
- 10

- 15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden bevorzugt bei Einbrennzeiten von 15 bis 30 Minuten und bei Temperaturen von 100 bis 200°C, bevorzugt von 110 bis 180°C ausgehärtet. Die Einbrennzeiten sind insbesondere von der Menge des eingesetzten Katalysators abhängig. Bevorzugt wird über einen Zeitraum von 30 Minuten bei einer Temperatur von 110 - 140°C eingebrannt.

Beispiele

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht (Gew.-%).

5

Die Ermittlung des NCO-Gehaltes erfolgte durch Titration gemäß DIN EN ISO 11909 (Titration mit Dibutylamin).

Beispiel 1

10

21,9 g eines monofunktionellen Polyethers, auf n-Butanol gestartet auf Ethylenoxid/Propylenoxidbasis (ca. 85:15) mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25) (Polyether LB 25, Bayer AG, Leverkusen, DE), 125,5 g eines isocyanuratgruppen-haltigen Polyisocyanats auf Basis von 1,6- Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,8 % (HDI-Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktur, Viskosität 3200 mPas, Desmodur[®] N3300, Bayer AG, Leverkusen) sowie 0,25 g Zinkethylhexanoat wurden vorgelegt und unter Rühren auf 50°C aufgeheizt. Anschließend wurden innerhalb von 30 min 75,8 g Cyclopentanon-2-carboxy-ethyl-ester zugegeben. Nach Zugabe wurde 20 min bei 50 °C nachgerührt, 7,0 g eines Hydrazin-Adduktes aus 1 Mol Hydrazinhydrat und 2 Mol Propylencarbonat vom Molekulargewicht 236 zudosiert und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wurde eine Lösung aus 17,4 g AAS-Lösung (Bayer AG, DE, Leverkusen, 45 %ige wässrige Lösung des Natriumsalzes von 2-(2-Aminoethylamino)-ethansulfonsäure, Bayer AG, Leverkusen, DE) und 121,9 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert und das Reaktionsgemisch 5 min weitergerührt. Die Dispergierung erfolgte durch Zugabe von 420,8 g Wasser (T = 60 °C) in 10 min. Die Nachrührzeit beträgt 2 h. Man erhielt eine Dispersion mit einem Festkörper von 30,0 %.

15

20

25

Beispiel 2

21,9 g eines monofunktionellen Polyethers, n-Butanol gestartet auf Ethylenoxid/Propylenoxidbasis (ca. 85:15) mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25) (Polyether LB 25, Bayer AG, Leverkusen, DE), 125,5 g eines isocyanuratgruppen-haltigen Polyisocyanats auf Basis von 1,6- Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,8 % (HDI-Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktur, Viskosität 3200 mPas, Desmodur[®] N3300, Bayer AG, Leverkusen) sowie 0,15 g Zinkethylhexanoat wurden vorgelegt und unter Rühren auf 50°C aufgeheizt. Anschließend wurde innerhalb von 30 min 75,8 g Cyclopentanon-2-carboxy-ethyl-ester zugegeben. Nach Zugabe wurde 20 min bei 50°C nachgerührt, 7,0 g eines Hydrazin-Adduktes aus 1 Mol Hydrazinhydrat und 2 Mol Propylencarbonat vom Molekulargewicht 236 zudosiert und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wurde eine Lösung aus 18,3 g AAS-Lösung (Bayer AG, DE, Leverkusen, 45 %-ige wässrige Lösung des Natriumsalzes von 2-(2-Aminoethylamino)-ethansulfonsäure, Bayer AG, Leverkusen, DE) und 146,0 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert und das Reaktionsgemisch 5 min weitergerührt. Die Dispergierung erfolgte durch Zugabe von 400,0 g Wasser (T = 60 °C) in 10 min. Die Nachrührzeit beträgt 2 h. Man erhielt eine Dispersion mit einem Festkörper von 30,0 %.

Beispiel 3

21,3 g eines monofunktionellen Polyethers, n-Butanol gestartet auf Ethylenoxid/Propylenoxidbasis (ca. 85:15) mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25) (Polyether LB 25, Bayer AG, Leverkusen, DE), 121,6 g eines isocyanuratgruppen-haltigen Polyisocyanats auf Basis von 1,6- Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,8 % (HDI-Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktur, Viskosität 3200 mPas, Desmodur[®] N3300, Bayer AG, Leverkusen) sowie 0,12 g Zinkethylhexanoat wurden vorgelegt und unter Rühren auf 50°C aufgeheizt. Anschließend wurden innerhalb von 30 min 73,4 g Cyclopentanon-2-carboxy-ethylester

zugegeben. Nach Zugabe wurde 20 min bei 50 °C nachgerührt, 7,0 g eines Hydrazin-Adduktes aus 1 Mol Hydrazinhydrat und 2 Mol Propylencarbonat vom Molekulargewicht 236 zudosiert und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht war. Anschließend wurde eine Lösung aus 15,5 g des Hydrophi-

5 liierungsmittels KV 1386 (40 %ige wässrige Lösung des Natriumsalzes von N-(2-Aminoethyl)- β -alanin, BASF AG, Ludwigshafen, DE) und 108,4 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert und das Reaktionsgemisch 5 min weitergerührt. Die Dispergierung erfolgte durch Zugabe von 417,2 g Wasser (T = 60°C) in 10 min. Die Nach-

10 betrug 2 h. Man erhielt eine Dispersion mit einem Festkörper von 30,0 %.

Beispiel 4

23,6 g eines monofunktionellen Polyethers, n-Butanol gestartet auf Ethylenoxid/-Propylenoxidbasis (ca. 85:15) mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)

15 (Polyether LB 25, Bayer AG, DE), 18,9 g Polyethersulfonat (OHZ = 263, Polypropylenoxiddiol, mittleres Molgewicht: 426 g/mol, Bayer AG, DE)), 135,1 g eines isocyanatgruppen-haltigen Polyisocyanats auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,8 % (HDI-Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktur, Viskosität 3200 mPas, Desmodur[®] N3300, Bayer AG,

20 Leverkusen) sowie 0,28 g Zinkethylhexanoat wurden vorgelegt und unter Rühren auf 50°C aufgeheizt. Anschließend wurden innerhalb von 30 min 81,6 g Cyclopentanon-2-carboxy-ethylester zugegeben. Nach Zugabe wurde 20 min bei 50°C nachgerührt, 7,5 g eines Hydrazin-Adduktes aus 1 Mol Hydrazinhydrat und 2 Mol Propylen-

25 carbonat vom Molekulargewicht 236 zudosiert und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Die Dispergierung erfolgte durch Zugabe von 622,4 g Wasser (T = 60 °C) in 10 min. Die Nachrührzeit betrug 2 h. Man erhielt eine Dispersion mit einem Festkörper von 29,9 %.

Beispiel 5

25,3 g eines monofunktionellen Polyethers, n-Butanol gestartet auf Ethylenoxid/-
Propylenoxidbasis (ca. 85:15) mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)
5 (Polyether LB 25, Bayer AG, Leverkusen, DE), 6,4 g Dimethylolpropionsäure,
144,8 g eines isocyanuratgruppen-haltigen Polyisocyanats auf Basis von 1,6-Di-
isocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,8 % (HDI-Polyisocyanat mit
Isocyanuratstruktur, Viskosität 3200 mPas, Desmodur[®] N3300, Bayer AG,
Leverkusen) sowie 0,29 g Zinkethylhexanoat wurden vorgelegt und unter Rühren auf
10 50°C aufgeheizt. Anschließend wurden innerhalb von 30 min 87,4 g Cyclopentanon-
2-carboxy-ethylester zugegeben. Nach Zugabe wurde 20 min bei 50°C nachgerührt,
8,1 g eines Hydrazin-Adduktes aus 1 Mol Hydrazinhydrat und 2 Mol Propylen-
carbonat vom Molekulargewicht 236 zudosiert und solange gerührt, bis der
theoretische NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wurden 4,6 g Triethylamin zuge-
15 geben und weitere 10 min bei 50°C gerührt. Die Dispergierung erfolgte durch
Zugabe von 634,4 g Wasser (T = 60°C) in 10 min. Die Nachrührzeit beträgt 2 h. Man
erhielt eine Dispersion mit einem Festkörper von 30,0 %.

Beispiel 6

20 67,7 g (0,35 val) eines Polyisocyanats auf Basis von 1,6- Diisocyanatohexan (HDI)
mit einem NCO-Gehalt von 21,8 % (HDI-Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktur,
Viskosität 3200 mPas, Desmodur[®] N3300, Bayer AG, Leverkusen) wurden
zusammen mit 34 mg Zink-2-ethylhexanoat (Octa-Soligen[®] Zink, Borchers GmbH,
25 Monheim, DE) in einem 250 mL Dreihalskolben mit mechanischer Rührung
vorgelegt und in 20,5 g (auf 80 % Festkörper) Methoxypropylacetat gelöst. Zu dieser
Lösung tropfte man vorsichtig 40,5 g (0,259 val) Cyclopentanon-2-carboxyethylester
so unter Rühren hinzu, dass die Reaktionstemperatur nicht über 40°C stieg. Nach
Erreichen des gewünschten NCO-Wertes (2,97%) wurden 20,1 g (0,091 val) CAPS
30 (Cyclohexylaminopropansulfonsäure, Fa. Raschig, DE) (und 11,6 g (0,091 val)
Dimethylcyclohexylamin hinzugegeben und bei 80°C so lange gerührt, bis eine klare

Lösung erhalten wurde. Vor dem Dispergieren wird das System mit Methoxypropylacetat auf einen Festkörpergehalt von 70% eingestellt. Das so erhaltene hydrophilierte Polyisocyanat lässt sich 40%ig in Wasser dispergieren und führt zu einer stabilen Dispersion.

5

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von den erfindungsgemäßen hydrophilierten blockierten Polyisocyanate erfolgt an freien Filmen. Zur Herstellung der freien Filme werden die hydrophilierten blockierten Polyisocyanate in Kombination mit einem filmbildenden Harz abgemischt. Die angeführten Mischungen wurden hergestellt aus 60 Gew.-% Baybond® PU 401 (Anionische-nichtionische PUR-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 40 % und einer mittleren Teilchengröße von 100-300 nm, Bayer AG, DE (filmbildendes Harz)) und 40 Gew.-% eines erfindungsgemäßen hydrophilierten blockierten Polyisocyanats.

15 Die freien Filme wurden aus diesen Mischungen wie folgt hergestellt: In einem Filmziehgerät, bestehend aus zwei polierten Walzen, die auf einen exakten Abstand eingestellt werden können, wurde vor die hintere Walze ein Trennpapier eingelegt. Mit einer Fühlerblattlehre wurde der Abstand zwischen Papier und vorderer Walze eingestellt. Dieser Abstand entsprach der Filmdicke (nass) der resultierenden Beschichtung, und konnte auf die gewünschte Auflage jedes Striches eingestellt werden. Die Beschichtung war auch konsekutiv in mehreren Strichen möglich. Zum Aufbringen der einzelnen Striche wurden die Produkte (wässrige Formulierungen wurden vorher durch Zugabe von Ammoniak/Polyacrylsäure auf eine Viskosität von 4500 mPa·s gestellt) auf den Spalt zwischen Papier und vorderer Walze gegossen, das Trennpapier wurde senkrecht nach unten weggezogen, wobei auf dem Papier der entsprechende Film entstand. Sollten mehrere Striche aufgebracht werden, wurde jeder einzelne Strich getrocknet und das Papier erneut eingelegt.

30

Die Bestimmung des 100 % Moduls, erfolgte nach DIN 53504 an Filmen > 100 µm Stärke.

Die Bestimmung der mittleren Teilchengrößen (angegeben ist das Zahlenmittel) der PUR-Dispersionen erfolgte mittels Laserkorrelations-Spektroskopie (Gerät: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

	Mischung 1	Mischung 2
Filmbildendens Harz 2):	Baybond® PU 401	Baybond® PU 401
Anteil	60 Gew.-%	77 Gew.-%
Härter 1):	Dispersion aus Beispiel 1	Dispersion aus Beispiel 2
	(erfindungsgemäß)	(erfindungsgemäß)
Anteil	40 Gew.-%	23 Gew.-%
mittlere Teilchengröße	156 nm	159 nm
Trocknungsbedingungen	10 min, 125 °C	10 min, 125 °C
Herstellung der Mischung	Zugabe von 1) zu 2); 5 min rühren bei Raum- temperatur	Zugabe von 1) zu 2); 5 min rühren bei Raum- temperatur
Zugversuch: 0-Wert		
100 % Modul [MPa]	0,6	2,8
Zugfestigkeit [MPa]	5,5	30,0
Reißdehnung [%]	1140	1150

5

Analog hergestellte Filme der Mischung 1 und 2 die 24 h bei 25°C getrocknet wurden sind stark klebrig und dessen mechanischen Eigenschaften nicht messbar. Die in Tabelle 1 gezeigten Filmprüfungsergebnisse belegen, dass bereits bei einer niedrigen Trocknungstemperatur von 125°C eine Vernetzung des Films stattfindet.

Patentansprüche

1. Polyisocyanate, die

- 5 i) nicht ionisch hydrophilierende Gruppen auf Basis von Polyalkylenoxid-polyethern, die mindestens 30 Gew.-% Ethylenoxideinheiten aufweisen

und/oder

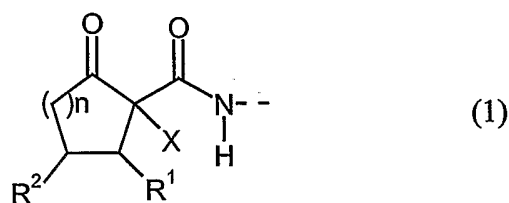
10

- ii) ionisch oder potentiell ionisch hydrophilierende Gruppen aufweisen, die bei Wechselwirkung mit Wasser ein pH-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingehen und daher pH-abhängig neutral, positiv oder negativ geladen sind,

15

und

- iii) mindestens eine Struktureinheit der Formel (1)



20

aufweisen, in welcher

X eine elektronenziehende Gruppe ist,

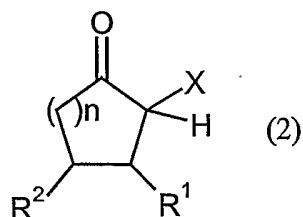
25

R^1, R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder cycloaliphatischer, ein gegebenenfalls substituierter aromatischer oder araliphatischer Rest sind und je bis zu 12 Kohlenstoffatome enthalten und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

2. Polyisocyanate nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die elektronenziehende Gruppe X eine Ester-, Sulfoxid-, Sulfon-, Nitro-, Phosphonat-, Nitril-, Isonitril- oder Carbonylgruppe ist.
3. Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanate nach Anspruch 1 oder 2, bei dem
- A) ein oder mehrere organische Polyisocyanate mit
- B) einer oder mehreren organischen Verbindungen mit mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe, die
- b1) nicht ionisch hydrophilisierende Gruppen auf Basis von Polyalkylenoxidpolyethern, die mindestens 30 Gew.-% Ethylenoxideinheiten aufweisen,
- und/oder
- b2) ionisch oder potentiell ionisch hydrophilisierende Gruppen aufweisen, die bei Wechselwirkung mit Wasser ein pH-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingehen und daher pH-abhängig neutral, positiv oder negativ geladen sind,
- C) einem oder mehreren Blockierungsmitteln enthaltend mindestens ein CH-Azides cyclisches Keton der allgemeinen Formel (2),

- 26 -



in welcher

5 X eine elektronenziehende Gruppe ist,

R^1, R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder cycloaliphatischer, ein gegebenenfalls substituierter aromatischer oder araliphatischer Rest sind und je bis zu 12 Kohlenstoffatome enthalten und

10

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist,

und

15

D) gegebenenfalls einem oder mehreren (cyclo)aliphatischen Mono- bzw. Polyaminen mit 1 bis 4 Aminogruppen des Molekulargewichtsbereichs bis 400, und gegebenenfalls einem oder mehreren mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 Hydroxylgruppen des Molekulargewichtsbereichs bis 400, ggf. auch Aminoalkoholen,

20

in Anwesenheit von

E) einem oder mehreren Katalysatoren,

25

F) ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe und

G) ggf. Lösemitteln

miteinander umgesetzt.

- 5 4. Verwendung der Polyisocyanate nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von
Lacken, Beschichtungen, Schichten, Klebstoffen und Formkörpern.
5. Wässrige Lösungen oder Dispersionen von Polyisocyanaten nach Anspruch 1
oder 2.
- 10 6. Beschichtungsmittel enthaltend
- a) ein oder mehrere Polyisocyanate nach Anspruch 1 oder 2,
 b) ein oder mehrere filmbildende Harze,
 c) ggf. Katalysatoren,
15 d) ggf. Lösemittel und
 e) ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe.
7. Beschichtungen erhältlich aus Beschichtungsmitteln nach Anspruch 6.
- 20 8. Substrate beschichtet mit Beschichtungen nach Anspruch 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 35332 A (CRAY VALLEY LTD ;HALL STEPHEN ANTHONY (GB)) 28 December 1995 (1995-12-28) page 3, line 5 - line 16 page 4, line 14 - line 36 ---	1-8
A	US 5 350 825 A (CASSELMANN HOLGER ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) column 2, line 26 - line 27 ---	1-8
A	US 6 025 433 A (MONMA YASUHIRO ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) column 2, line 3 - line 21 -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2004

Date of mailing of the international search report

19/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13820

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9535332	A	28-12-1995	GB 2290793 A	10-01-1996
			AT 170882 T	15-09-1998
			DE 69504696 D1	15-10-1998
			DE 69504696 T2	29-04-1999
			DK 783534 T3	07-06-1999
			WO 9535332 A1	28-12-1995
			EP 0783534 A1	16-07-1997
			ES 2122644 T3	16-12-1998
			JP 10501837 T	17-02-1998
			US 6525161 B1	25-02-2003
US 5350825	A	27-09-1994	DE 4240480 A1	25-08-1994
			AT 143393 T	15-10-1996
			BR 9304906 A	26-07-1994
			CA 2110235 A1	03-06-1994
			CZ 9302620 A3	15-06-1994
			DE 59303960 D1	31-10-1996
			EP 0600314 A1	08-06-1994
			ES 2092207 T3	16-11-1996
			FI 935357 A	03-06-1994
			JP 3189997 B2	16-07-2001
			JP 6211771 A	02-08-1994
			MX 9307189 A1	31-08-1994
			PL 301254 A1	13-06-1994
US 6025433	A	15-02-2000	JP 3397029 B2	14-04-2003
			JP 9169950 A	30-06-1997
			EP 0869999 A1	14-10-1998
			WO 9722672 A1	26-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13820

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 35332 A (CRAY VALLEY LTD ;HALL STEPHEN ANTHONY (GB)) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) Seite 3, Zeile 5 - Zeile 16 Seite 4, Zeile 14 - Zeile 36 ---	1-8
A	US 5 350 825 A (CASSELMANN HOLGER ET AL) 27. September 1994 (1994-09-27) Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 27 ---	1-8
A	US 6 025 433 A (MONMA YASUHIRO ET AL) 15. Februar 2000 (2000-02-15) Spalte 2, Zeile 3 - Zeile 21 -----	1-8

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13820

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9535332	A	28-12-1995	GB 2290793 A	10-01-1996
			AT 170882 T	15-09-1998
			DE 69504696 D1	15-10-1998
			DE 69504696 T2	29-04-1999
			DK 783534 T3	07-06-1999
			WO 9535332 A1	28-12-1995
			EP 0783534 A1	16-07-1997
			ES 2122644 T3	16-12-1998
			JP 10501837 T	17-02-1998
			US 6525161 B1	25-02-2003
US 5350825	A	27-09-1994	DE 4240480 A1	25-08-1994
			AT 143393 T	15-10-1996
			BR 9304906 A	26-07-1994
			CA 2110235 A1	03-06-1994
			CZ 9302620 A3	15-06-1994
			DE 59303960 D1	31-10-1996
			EP 0600314 A1	08-06-1994
			ES 2092207 T3	16-11-1996
			FI 935357 A	03-06-1994
			JP 3189997 B2	16-07-2001
			JP 6211771 A	02-08-1994
			MX 9307189 A1	31-08-1994
			PL 301254 A1	13-06-1994
US 6025433	A	15-02-2000	JP 3397029 B2	14-04-2003
			JP 9169950 A	30-06-1997
			EP 0869999 A1	14-10-1998
			WO 9722672 A1	26-06-1997