

- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

der allgemeinen Formel (I) in welcher R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, X für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen steht, Y einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen, einen araliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und n für eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.

Silangruppen enthaltende Thioallophanatpolyisocyanate

Die Erfindung betrifft Silangruppen enthaltende Thioallophanate, ein Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere als Vernetzerkomponente in Polyurethanlacken und -beschichtungen.

5 Alkoxysilangruppen enthaltende Polyisocyanatgemische sind seit längerer Zeit bekannt. Derartige Produkte, die neben der Isocyanatgruppe eine zweite reaktive, d. h. zur Vernetzung fähige Struktur enthalten, wurden in der Vergangenheit in unterschiedlichen Polyurethansystemen und –anwendungen zur Erzielung spezieller Eigenschaften, beispielsweise zur Verbesserung der Haftung, Chemikalien- oder Kratzbeständigkeit von Beschichtungen, eingesetzt.

10 Beispielsweise beschreibt die WO 03/054049 isocyanatfunktionelle Silane, hergestellt aus monomerenarmen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und sekundären Aminopropyltrimethoxysilanen, als Haftvermittler für Polyurethan-Schmelzklebstoffe.

Auch nach der Lehre der JP-A 2005015644 lässt sich durch Einsatz von mit N-substituierten, d. h. sekundären Aminopropylalkoxysilanen modifizierten Polyisocyanaten oder Isocyanatprepolymeren
15 die Haftung von Kleb- und Dichtstoffen verbessern.

Die EP-B 0 994 139 beansprucht Umsetzungsprodukte von aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanaten mit unterschüssigen Mengen alkoxy-silanfunktioneller Asparaginsäureester, wie sie in der EP 0 596 360 als Reaktionspartner für isocyanatfunktionelle Verbindungen beschrieben werden, und gegebenenfalls Polyethylenoxidpolyetheralkoholen als Bindemittel für einkomponentige feuchtigkeitsvernetzende Beschichtungen, Kleb- oder Dichtstoffe mit beschleunigter
20 Aushärtung.

Umsetzungsprodukte aliphatischer bzw. cycloaliphatischer Polyisocyanate mit unterschüssigen Mengen alkoxy-silanfunktioneller Asparaginsäureester oder sekundärer Aminoalkylsilane werden auch in der WO 02/058569 als Vernetzerkomponenten für Zweikomponenten-Polyurethan-Haftprimer beschrieben.
25

Die EP-B 0 872 499 beschreibt wässrige zweikomponentige Polyurethanlacke, die als Vernetzerkomponente Isocyanat- und Alkoxysilylgruppen aufweisende Verbindungen enthalten. Der Einsatz dieser speziellen Polyisocyanate führt zu Beschichtungen mit verbesserter Wasserfestigkeit bei gleichzeitig hohem Glanz.

30 Hydrophil modifizierte und daher leichter emulgierbare, Alkoxysilangruppen enthaltende Polyisocyanate wurden ebenfalls bereits als Vernetzerkomponenten für wässrige 2K-Lack- und Klebstoffdispersionen genannt (z. B. EP-A 0 949 284).

Zur Verbesserung der Kratzbeständigkeit von lösemittelhaltigen wärmehärtenden 2K-PUR-Automobil-Klar- bzw. Decklacken wurden in jüngster Zeit Umsetzungsprodukte von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten mit N,N-Bis-(trialkoxysilylpropyl)-aminen als Vernetzkomponente vorgeschlagen (EP-A 1 273 640).

- 5 WO 2009/156148 beschreibt Reaktionsprodukte isocyanatfunktioneller Verbindungen mit stöchiometrisch unterschüssigen Mengen an Mercaptosilanen als Vernetzungsmittel für Automobilklarlacke bei der OEM-Serienlackierung oder in der Autoreparaturlackierung.

10 All diesen Silangruppen enthaltenden Polyisocyanatgemischen gemeinsam ist, dass sie durch anteilige Umsetzung von unmodifizierten Polyisocyanaten oder Polyisocyanatprepolymeren mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthaltenden organofunktionellen Silanen, beispielsweise mercaptofunktionellen Silanen, primären Aminoalkylsilanen, sekundären N-alkylsubstituierten Aminoalkylsilanen oder alkoxyisilanfunktionellen Asparaginsäureestern hergestellt werden.

15 Eine solche Modifizierung führt jedoch zwangsläufig zu einer Erniedrigung der mittleren Isocyanatfunktionalität bezogen auf die der eingesetzten Ausgangspolyisocyanate, was sich umso stärker auswirkt, je höher der angestrebte Silan-Gehalt im Reaktionsprodukt ist. In der Praxis sind in den obengenannten Anwendungen, wie z. B. Lacken oder Klebstoffen, zur Erzielung einer hohen Netzwerkdicke aber gerade Polyisocyanatvernetzer mit möglichst hoher Isocyanatfunktionalität erwünscht.

20 Darüberhinaus nimmt mit steigendem Modifizierungsgrad, d. h. Silangruppen-Gehalt, auch die Viskosität der Produkte aufgrund der ins Molekül eingebrachten Thiourethan- und insbesondere Harnstoffgruppen drastisch zu, weshalb sich die bisher bekannten Silangruppen enthaltenden Polyisocyanate in der Regel nur unter Verwendung erheblicher Mengen organischer Lösemittel in gelöster Form einsetzen lassen.

25 Eine Ausnahme diesbezüglich stellen die in der EP-A 2 014 692 und EP-A 2 305 691 beschriebenen, durch Umsetzung von Silangruppen enthaltenden Hydroxyurethanen bzw. Hydroxyamiden mit überschüssigen Mengen monomerer Diisocyanate erhältlichen Allophanat- und Silangruppen enthaltenden Polyisocyanate dar, die trotz hoher Isocyanatfunktionalitäten und hoher Silangehalte vergleichsweise niedrige Viskositäten aufweisen. Die Herstellung dieser
30 speziellen silanfunktionellen Polyisocyanate ist allerdings aufgrund der geringen Stabilität der aus Aminoalkylsilanen mit cyclischen Carbonaten bzw. Lactonen gebildeten Hydroxyurethan- bzw. Hydroxyamid-Zwischenstufen sehr aufwendig und schlecht reproduzierbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Silangruppen enthaltende Polyisocyanate zur Verfügung zu stellen, die nicht mit den Nachteilen des Standes der Technik behaftet sind.

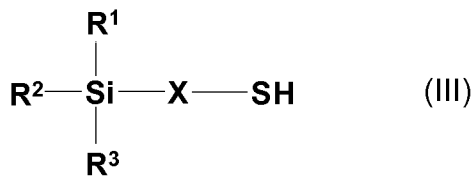
Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Silangruppen enthaltender Thioallophanate, durch Umsetzung

A) mindestens eines monomeren Diisocyanates der allgemeinen Formel (II)



5 in welcher Y einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen, einen araliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, mit

B) Mercaptosilanen der allgemeinen Formel (III)



in welcher

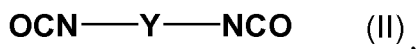
10 R^1 , R^2 , R^3 und X die oben genannte Bedeutung haben,

in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Mercaptogruppen von 2 : 1 bis 40 : 1.

Gegenstand ist schließlich auch die Verwendung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzerkomponenten oder Bestandteil von Vernetzerkomponenten für Polyole und/oder
15 Polyamine in Zweikomponenten Polyurethan- und/oder Polyharnstofflacken und -beschichtungen.

Als Ausgangsverbindungen A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige Diisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen geeignet, die nach beliebigen Verfahren, z. B. durch Phosgenierung oder auf phosgenfreiem Weg, beispielsweise durch Urethanspaltung, hergestellt werden können.

20 Geeignete Diisocyanate sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (II)



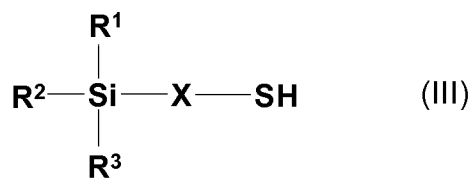
in welcher Y für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt
25 6 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wie z. B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,8-Diisocyanatoctan, 1,9-Diisocyanatononan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3-

und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-4-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat; IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H₁₂-MDI), 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetra-methyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 1,3-Diisocyanatoadamantan, 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)benzol, 1,3- und 1,4-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI), Bis(4-(1-isocyanato-1-methylethyl)phenyl)-carbonat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat und Naphthylen-1,5-diisocyanat sowie beliebige Gemische solcher Diisocyanate. Weitere ebenfalls geeignete Diisocyanate finden sich darüberhinaus beispielsweise in Justus Liebigs Annalen der Chemie Band **562** (1949) S. 75 – 136.

Als Ausgangskomponente A) besonders bevorzugt sind Diisocyanate der allgemeinen Formel (II), in welcher Y für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen steht.

Ganz besonders bevorzugte Ausgangskomponenten A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder beliebige Gemische dieser Diisocyanate.

Ausgangskomponenten B) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige Mercaptosilanen der allgemeinen Formel (III)



in welcher

R¹, R² und R³ für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, und

X für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen steht.

Geeignete Mercaptosilane B) sind beispielsweise 2-Mercaptoethyltrimethylsilan, 2-Mercaptoethylmethylmethoxysilan, 2-Mercaptoethyltrimethoxysilan, 2-Mercaptoethyltriethoxysilan, 3-Mercapto-
5 propylmethylmethoxysilan, 3-Mercaptopropyldimethylmethoxysilan, 3-Mercaptopropyltri-
methoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercap-
topropylethylmethoxysilan, 3-Mercaptopropylethyldiethoxysilan und/oder 4-Mercaptoethyltri-
methoxysilan.

10 Bevorzugte Mercaptosilane B) für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche der allgemeinen
Formel (III), in welcher

R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten, linearen
oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit bis zu 6
Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Sauerstoffatome
enthalten kann, und

15 X für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
steht.

Besonders bevorzugte Mercaptosilane B) sind solche der allgemeinen Formel (III), in welcher

20 R^1 , R^2 und R^3 jeweils Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxyreste, die bis
zu 3 Sauerstoffatomen enthalten, bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens
einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für einen solchen Alkoxyrest steht, und

X für einen Propylenrest (-CH₂-CH₂-CH₂-) steht.

Ganz besonders bevorzugte Mercaptosilane B) sind solche der allgemeinen Formel (III), in welcher

25 R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils Methyl, Methoxy oder
Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und
 R^3 für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht, und

X für einen Propylenrest (-CH₂-CH₂-CH₂-) steht.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Diisocyanate A) mit den Mer-
captosilanen B) bei Temperaturen von 20 bis 200 °C, vorzugsweise 40 bis 160 °C, unter Einhaltung
eines Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Mercaptogruppen von 2 : 1 bis 40 : 1,

vorzugsweise von 4 : 1 bis 30 : 1, besonders bevorzugt 6 : 1 bis 20 : 1, zu Thioallophanaten umgesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unkatalysiert als thermisch induzierte Allophanatisierung durchgeführt werden. Bevorzugt kommen zur Beschleunigung der Allophanatisierungsreaktion
5 aber geeignete Katalysatoren zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um die üblichen bekannten Allophanatisierungskatalysatoren, beispielsweise um Metallcarboxylate, Metallchelate oder tertiäre Amine der in der GB-A-0 994 890 beschriebenen Art, um Alkylierungsmittel der in der US-A-3 769 318 beschriebenen Art oder um starke Säuren, wie sie in der EP-A-0 000 194 beispielhaft beschrieben sind.

10 Geeignete Allophanatisierungskatalysatoren sind insbesondere Zinkverbindungen, wie z. B. Zink-(II)-stearat, Zink-(II)-n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zink-(II)-naphthenat oder Zink-(II)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, wie z. B. Zinn-(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnchlorid, Dibutylzinnacetat, Di-
15 butylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat oder Dioctylzinnacetat, Zirconiumverbindungen, wie z. B. Zirconium-(IV)-2-ethyl-1-hexanoat, Zirconium-(IV)-neodecanoat, Zirconium-(IV)-naphthenat oder Zirconium-(IV)-acetylacetonat, Aluminium-tri(ethylaceto-acetat), Eisen-(III)-chlorid, Kaliumoctoat, Mangan- Cobalt- oder Nickelverbindungen sowie starke Säuren, wie z. B. Trifluoressigsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Phosphorsäure oder Perchlorsäure, oder beliebige Gemische dieser Katalysatoren.

20 Geeignete, wenngleich weniger bevorzugte Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind auch solche Verbindungen, die neben der Allophanatisierungsreaktion auch die Trimerisierung von Isocyanatgruppen unter Bildung von Isocyanuratstrukturen katalysieren. Solche Katalysatoren sind beispielsweise in der EP-A-0 649 866 Seite 4, Zeile 7 bis Seite 5, Zeile 15 beschrieben.

Bevorzugte Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind Zink- und/oder Zirconiumverbindungen der obengenannten Art. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung Zink-(II)-
25 n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat und/oder Zink-(II)-stearat, Zirconium-(IV)-n-octanoat, Zirconium-(IV)-2-ethyl-1-hexanoat und/oder Zirconium-(IV)-neodecanoat.

Diese Katalysatoren kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren, falls überhaupt, in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
30 Reaktionspartner A) und B) zum Einsatz und können sowohl vor Reaktionsbeginn als auch zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise lösemittelfrei durchgeführt. Gegebenenfalls können aber auch geeignete, gegenüber den reaktiven Gruppen der Ausgangskomponenten inerte Lösemittel mitverwendet werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise die an sich bekannten

- üblichen Lacklösemittel, wie z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -
ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-
Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Testbenzin, höher substituierte
Aromaten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®,
5 Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) und Shellsol® (Deutsche Shell
Chemie GmbH, Eschborn, DE) im Handel sind, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat,
Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diethylenglykolethyl- und -
butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher
Lösemittel.
- 10 In einer möglichen Ausführungsform wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das Ausgangs-
diisocyanat A) bzw. eine Mischung verschiedener Ausgangsdiisocyanate gegebenenfalls unter
Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, und gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten
Lösungsmittels der genannten Art bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C vorgelegt.
Anschließend wird das Mercaptosilan B) bzw. eine Mischung verschiedener Mercaptosilane in der
15 oben angegebenen Menge zugegeben und die Reaktionstemperatur für die Thiourethanisierung
gegebenenfalls durch eine geeignete Maßnahme (Heizen oder Kühlen) auf eine Temperatur von 30
bis 120°C, vorzugsweise von 50 bis 100°C eingestellt. Im Anschluss an die Thiourethanisierungs-
reaktion, d. h. wenn der einem vollständigen Umsatz von Isocyanat- und Mercaptogruppen
theoretisch entsprechende NCO-Gehalt erreicht ist, kann die Thioallophanatisierung beispielsweise
20 ohne Zusatz eines Katalysators durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur von
120 bis 200°C gestartet werden. Vorzugsweise kommen zur Beschleunigung der Thioallophanati-
sierungsreaktion jedoch geeignete Katalysatoren der obengenannten Art zum Einsatz, wobei in
Abhängigkeit von der Art und Menge des eingesetzten Katalysators Temperaturen im Bereich von
60 bis 140°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, zur Durchführung der Reaktion ausreichend sind.
- 25 In einer anderen möglichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der
gegebenenfalls mitzuverwendende Katalysator entweder der Diisocyanatkomponente A) und/oder
der Silankomponente B) bereits vor Beginn der eigentlichen Umsetzung zugemischt. In diesem Fall
reagieren die sich intermediär bildenden Thiourethangruppen spontan weiter zur gewünschten
Thioallophanatstruktur. Bei dieser Art der einstufigen Reaktionsführung werden die gegebenenfalls
30 den Katalysator enthaltenden Ausgangsdiisocyanate A) gegebenenfalls unter Inertgas, wie bei-
spielsweise Stickstoff, und gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels der
genannten Art, in der Regel bei für die Thioallophanatisierung optimalen Temperaturen im Bereich
von 60 bis 140°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, vorgelegt und mit der gegebenenfalls den
Katalysator enthaltenden Silankomponente B) zur Reaktion gebracht.
- 35 Es ist aber auch möglich, den Katalysator dem Reaktionsgemisch zu einem beliebigen Zeitpunkt
während der Thiourethanisierungsreaktion zuzusetzen. Bei dieser Ausführungsform des

erfindungsgemäßen Verfahrens wird für die vor der Katalysatorzugabe ablaufende reine Thiourethanisierungsreaktion in der Regel eine Temperatur im Bereich von 30 bis 120°C, vorzugsweise von 50 bis 100°C, eingestellt. Nach Zugabe eines geeigneten Katalysators wird die Thioallophanatisierungsreaktion schließlich bei Temperaturen von 60 bis 140°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C, durchgeführt.

Der Verlauf der Umsetzung kann beim erfindungsgemäßen Verfahren durch z. B. titrimetrische Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Nach Erreichen des angestrebten NCO-Gehaltes, vorzugsweise wenn der Thioallophanatisierungsgrad (d. h. der aus dem NCO-Gehalt errechenbare prozentuale Anteil der zu Thioallophanatgruppen umgesetzten, aus den Mercaptogruppen der Komponente B) sich intermediär bildenden Thiourethangruppen) des Reaktionsgemisches mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 90 % beträgt, ganz besonders bevorzugt nach vollständiger Thioallophanatisierung, wird die Reaktion abgebrochen. Dies kann bei rein thermischer Reaktionsführung beispielsweise durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur erfolgen. Bei der bevorzugten Mitverwendung eines Thioallophanatisierungskatalysators der genannten Art wird die Umsetzung im allgemeinen aber durch Zugabe geeigneter Katalysatorgifte, beispielsweise Säurechloride wie Benzoylchlorid oder Isophthaloyldichlorid, abgestoppt.

Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch anschließend durch Dünnschichtdestillation im Hochvakuum, beispielsweise bei einem Druck von unter 1,0 mbar, vorzugsweise unter 0,5 mbar, besonders bevorzugt unter 0,2 mbar, unter möglichst schonenden Bedingungen, beispielsweise bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C, vorzugsweise von 120 bis 180 °C, von flüchtigen Bestandteilen (überschüssigen monomeren Diisocyanaten, gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmitteln und, bei Verzicht auf den Einsatz eines Katalysatorgiftes, gegebenenfalls aktivem Katalysator) befreit.

Die anfallenden Destillate, die neben den nicht umgesetzten monomeren Ausgangsdiisocyanaten, gegebenenfalls mitverwendete Lösungsmittel bei Verzicht auf den Einsatz eines Katalysatorgiftes gegebenenfalls aktiven Katalysator enthalten, können problemlos zur erneuten Oligomerisierung verwendet werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die genannten flüchtigen Bestandteile durch Extraktion mit geeigneten gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmitteln, beispielsweise aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclopentan oder Cyclohexan vom Oligomerisierungsprodukt abgetrennt.

Unabhängig von der Art der Aufarbeitung erhält man als Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens klare, praktisch farblose Thioallophanatpolyisocyanate, die in der Regel Farbzahlen von unter 120 APHA, vorzugsweise von unter 80 APHA, besonders bevorzugt von unter 60 APHA,

und einen NCO-Gehalt von 2,0 bis 18,0 Gew.-%, vorzugsweise 7,0 bis 17,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 10,0 bis 16,0 Gew.-%, aufweisen. Dabei beträgt die mittlere NCO-Funktionalität in Abhängigkeit vom Umsatzgrad und verwendetem Thioallophanatisierungskatalysator in der Regel von 1,8 bis 3,0, vorzugsweise von 1,8 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,0,

5 Die erfindungsgemäßen Thioallophanatpolyisocyanate stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren dar.

Sie können aufgrund ihrer niedrigen Viskosität lösemittelfrei eingesetzt werden, lassen sich bei Bedarf aber auch mit üblichen Lösemitteln, beispielsweise den obengenannten, beim erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls mitzuverwendenden inerten Lacklösemitteln, trübungsfrei
10 verdünnen.

Die erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate eignen sich in hervorragender Weise als Vernetzerkomponenten oder Bestandteil von Vernetzerkomponenten für Zweikomponenten-Polyurethanlacke, in denen als Polyhydroxylverbindungen die üblichen
15 Polyetherpolyole, Polyesterpolyole Polycarbonatpolyole und/oder Polyacrylatpolyole als Reaktionspartner für die Polyisocyanate vorliegen. Besonders bevorzugte Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte sind Hydroxylgruppen aufweisende Polyacrylate, d. h. Polymerisate bzw. Copolymerisate von (Meth)acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit Styrol oder anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren.

20 Im allgemeinen besitzen die mit den erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanaten formulierten Beschichtungsmittel, denen gegebenenfalls die auf dem Lacksektor üblichen Hilfs- und Zusatzmittel, wie z. B. Verlaufshilfsmittel, Farbpigmente, Füllstoffe oder Mattierungsmittel, einverleibt werden können, schon bei Raumtemperaturtrocknung gute lacktechnische Eigenschaften. Selbstverständlich lassen sie sich jedoch auch unter forcierten
25 Bedingungen bei erhöhter Temperatur bzw. durch Einbrennen bei Temperaturen bis 260 °C trocknen.

Zur Steuerung der Aushärtegeschwindigkeit können bei der Formulierung der Beschichtungsmittel geeignete Katalysatoren mitverwendet werden, beispielsweise die in der Isocyanatchemie üblichen Katalysatoren, wie z. B. tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyl-
30 dimethylamin, N,N-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin oder Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-ethylcaproat, Zinn(II)-octanoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Dibutylzinn(IV)-dilatrat, Wismut(III)-2-ethylhexanoat, Wismut(III)-octoat oder Molybdänglykolat. Daneben können auch Katalysatoren mitverwendet werden, die die Hydrolyse und Kondensation von Alk-

oxysilangruppen oder deren Reaktion mit den Hydroxylgruppen der als Bindemittel eingesetzten Polyolkomponenten beschleunigen. Derartige Katalysatoren sind neben vorstehend genannten Isocyanatkatalysatoren beispielsweise auch Säuren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure und Dibutylphosphat, Basen, wie z. B. N-substituierte Amidine wie 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), aber auch Metallsalze oder metallorganische Verbindungen, wie z. B. Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat, Titan(IV)acetylacetonat, Aluminiumacetylacetonat, Aluminiumtriflat oder Zinntriflat.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate auch in mit aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Blockierungsmitteln blockierter Form in Kombination mit den obengenannten Lackbindemitteln oder Lackbindemittelkomponenten im Sinne von Einkomponenten-PUR-Einbrennsystemen eingesetzt werden. Geeignete Blockierungsmittel sind beispielsweise Malonsäurediethylester, Acetessigeste, aktivierte cyclische Ketone, wie z. B. Cyclopentanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester, Acetonoxim, Butanonoxim, ϵ -Caprolactam, 3,5-Dimethylpyrazol, 1,2,4-Triazol, Dimethyl-1,2,4-triazol, Imidazol, Benzyl-tert.-butylamin oder beliebige Gemische dieser Blockierungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte können auch mit Polyaminen, wie z. B. den aus EP-B 0 403 921 bekannten Polyasparaginsäurederivaten, oder auch solchen Polyaminen, deren Aminogruppen in blockierter Form vorliegen, wie z. B. Polyketiminen, Polyaldiminen oder Oxazolanen, kombiniert werden. Aus diesen blockierten Aminogruppen entstehen unter Feuchtigkeitseinfluss freie Aminogruppen und im Falle der Oxazolane auch freie Hydroxylgruppen, die unter Vernetzung mit der Isocyanatgruppen der Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate abreagieren.

Die erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate eignen sich auch als Vernetzkomponenten für in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegende Bindemittel oder Bindemittelkomponenten mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere alkoholischen Hydroxylgruppen, bei der Herstellung wäßriger Zweikomponenten-Polyurethansysteme. Sie können dabei aufgrund ihrer niedrigen Viskosität entweder als solche, d. h. in hydrophober Form, oder aber auch in nach bekannten Verfahren, z. B. gemäß EP-B 0 540 985, EP-B 0 959 087 oder EP-B 1 287 052, hydrophil modifizierter Form eingesetzt werden.

Gegebenenfalls können den mit den erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanaten formulierten Beschichtungssystemen auch beliebige weitere hydrolysierbare Silanverbindungen, wie z. B. Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, Isobutyltriethoxysilan,

Octyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, (3-Glycidyoxypropyl)methyldiethoxysilan, (3-Glycidyoxypropyl)trimethoxy-silan, Phenyltrimethoxysilan oder Phenyltriethoxysilan, oder Gemische solcher Silanverbindungen als Reaktionspartner zugesetzt werden.

5 In allen vorstehend beschriebenen Verwendungen der erfindungsgemäßen Thioallophanatpolyisocyanate können diese sowohl alleine als auch in Abmischung mit beliebigen weiteren Polyisocyanaten mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere den bekannten Lackpolyisocyanaten mit Uretidion-, Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielhaft in *Laas et al., J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200*, der DE-A 1 670 666, DE-A 3 700
10 209, DE-A 3 900 053, EP-A 0 330 966, EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 und EP-A 0 798 299 beschrieben sind, als Isocyanatkomponente zum Einsatz kommen. Insbesondere solche Abmischungen, in denen die erfindungsgemäßen Thioallophanate aufgrund ihrer sehr niedrigen Viskosität die Rolle eines Reaktivverdünners für in der Regel höherviskose Lackpolyisocyanate übernehmen, zeigen gegenüber den bisher bekannten silanfunktionellen Polyisocyanaten des
15 Standes der Technik bei vergleichbaren Silangehalten den Vorteil erheblich höherer Isocyanatgehalte und -funktionalitäten bei gleichzeitig deutlich niedrigeren Viskositäten.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate zur Abmischung mit Polyisocyanaten mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, die Uretidion-,
20 Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret- und/oder Oxadiazintronstruktur aufweisen, sowie die daraus resultierenden Silangruppen enthaltenden Polyisocyanatgemische selbst.

In Zweikomponenten Polyurethan- und/oder Polyharnstofflacken und -beschichtungen, die als Vernetzerkomponenten oder Bestandteil von Vernetzerkomponenten für Polyole und/oder Polyamine die erfindungsgemäßen Thioallophanatpolyisocyanate enthalten, liegen die Reaktionspartner
25 üblicherweise in solchen Mengen vor, dass auf jede gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppe 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,6 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,6 gegebenenfalls blockierte, gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen entfallen.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische in untergeordneten Mengen aber auch nichtfunktionellen Lackbindemitteln zur Erzielung ganz spezieller Eigenschaften,
30 beispielsweise als Additiv zur Haftverbesserung zugemischt werden.

Als Untergründe für die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate formulierten Beschichtungen kommen beliebige Substrate in Betracht, wie z. B. Metall, Holz, Glas, Stein, keramische Materialien, Beton, harte und flexible Kunststoffe, Textilien,

Leder und Papier, die vor der Beschichtung gegebenenfalls auch mit üblichen Grundierungen versehen werden können.

Weitere Gegenstände dieser Erfindung sind somit Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate, sowie die mit diesen
5 Beschichtungsmitteln beschichteten Substrate.

Beispiele

Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nichts Anderslautendes vermerkt, auf das Gewicht.

Die Bestimmung der NCO-Gehalte erfolgte titrimetrisch nach DIN EN ISO 11909.

5 Die Rest-Monomeren Gehalte wurden nach DIN EN ISO 10283 gaschromatographisch mit internem Standard gemessen.

Sämtliche Viskositätsmessungen erfolgten mit einem Physica MCR 51 Rheometer der Fa. Anton Paar Germany GmbH (DE) nach DIN EN ISO 3219.

Die Hazen-Farbzahlen wurden an einem LICO 400 Farbmessgerät der Fa. Hach Lange GmbH, Düsseldorf, ermittelt.

10 Die Gehalte (mol-%) der unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen entstehenden Isocyanatfolgeprodukte Thiourethan, Thioallophanat und Isocyanurat wurden aus den Integralen protokonenentkoppelter ^{13}C -NMR-Spektren (aufgenommen an einem Gerät Bruker DPX-400) errechnet und beziehen sich jeweils auf die Summe an vorliegenden Thiourethan-, Thioallophanat- und Isocyanuratgruppen. Die einzelnen Strukturelemente weisen folgende chemische Verschiebungen (in ppm) auf: Thiourethan: 166.8; Thioallophanat: 172.3 und 152.8; Isocyanurat: 148.4.

15

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

1008 g (6 mol) Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurden bei einer Temperatur von 80°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt und innerhalb von 30 min mit 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weiter bei 80°C gerührt, bis nach ca. 6 Stunden der einer vollständigen Thiourethanisierung entsprechende NCO-Gehalt von 38,4 % erreicht war.

20

Zu diesem Zeitpunkt wurde dem Reaktionsgemisch eine Probe entnommen und die Zusammensetzung ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestimmt. Danach lagen ausschließlich Thiourethangruppen vor. Das ^{13}C -NMR-Spektrum wies keine Signale von Thioallophanat- oder Isocyanuratgruppen auf.

25

Durch Zugabe von 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat als Katalysator zum 80°C warmen Reaktionsgemisch wurde die Thioallophanatisierungsreaktion gestartet, wobei die Temperatur aufgrund der exotherm einsetzenden Reaktion bis auf 85°C anstieg. Es wurde weiter bei 85°C gerührt bis der NCO-Gehalt ca. 1 h nach Katalysatorzugabe auf 34,9 % abgesunken war. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0,1 g ortho-Phosphorsäure abgestoppt und das nicht umgesetzte monomere HDI bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 0,1 mbar im

30

Dünnschichtverdampfer abgetrennt. Man erhielt 538 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisches, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

	NCO-Gehalt:	14,4 %
	monomeres HDI:	0,08 %
5	Viskosität (23°C):	291 mPas
	Thiourethan:	0,0 mol-%
	Thioallophanat:	91,2 mol-%
	Isocyanuratgruppen:	8,8 mol-%

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

10 1008 g (6 mol) Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurden bei einer Temperatur von 80°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt und mit 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat als Katalysator versetzt. Über einen Zeitraum von ca. 30 min wurden 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan zugetropft, wobei die Temperatur der Mischung aufgrund der exotherm einsetzenden Reaktion bis auf 85°C anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde weiter bei 85°C gerührt

15 bis der NCO-Gehalt nach ca. 2 h auf 34,9 % abgesunken war. Der Katalysator wurde durch Zugabe von 0,1 g ortho-Phosphorsäure deaktiviert und das nicht umgesetzte monomere HDI bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 0,1 mbar im Dünnschichtverdampfer abgetrennt. Man erhielt 523 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisches, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

20	NCO-Gehalt:	14,2 %
	monomeres HDI:	0,05 %
	Viskosität (23°C):	249 mPas
	Thiourethan:	0,0 mol-%
	Thioallophanat:	98,5 mol-%
25	Isocyanuratgruppen:	1,5 mol-%

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurden 1344 g (8 mol) HDI in Gegenwart von 0,15 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat mit 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan bei einer Temperatur von 85°C bis zu einem NCO-Gehalt von 38,2 % umgesetzt. Nach Abstoppen der

30 Reaktion mit 0,15 g ortho-Phosphorsäure und destillativer Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer erhielt man 528 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisch, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

	NCO-Gehalt:	15,2 %
	monomeres HDI:	0,12 %
	Viskosität (23°C):	209 mPas
	Thiourethan:	0,0 mol-%
5	Thioallophanat:	99,0 mol-%
	Isocyanuratgruppen:	1,0 mol-%

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

10 Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurden 672 g (4 mol) HDI in Gegenwart von 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat mit 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan bei einer Temperatur von 85°C bis zu einem NCO-Gehalt von 29,0 % umgesetzt. Nach Abstoppen der Reaktion mit 0,1 g ortho-Phosphorsäure und destillativer Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer erhielt man 486 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisch, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

	NCO-Gehalt:	12,9 %
15	monomeres HDI:	0,06 %
	Viskosität (23°C):	298 mPas
	Thiourethan:	0,0 mol-%
	Thioallophanat:	98,3 mol-%
	Isocyanuratgruppen:	1,7 mol-%

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

20 Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurden 756 g (4,5 mol) HDI in Gegenwart von 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat mit 294 g (1,5 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan bei einer Temperatur von 85°C bis zu einem NCO-Gehalt von 24,0 % umgesetzt. Nach Abstoppen der Reaktion mit 0,1 g ortho-Phosphorsäure und destillativer Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer
25 erhielt man 693 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisch, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

	NCO-Gehalt:	11,8 %
	monomeres HDI:	0,06 %
	Viskosität (23°C):	452 mPas
30	Thiourethan:	0,0 mol-%
	Thioallophanat:	99,0 mol-%
	Isocyanuratgruppen:	1,0 mol-%

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurden 756 g (4,5 mol) HDI in Gegenwart von 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat mit 357 g (1,5 mol) Mercaptopropyltriethoxysilan bei einer Temperatur von 85°C bis zu einem NCO-Gehalt von 22,6 % umgesetzt. Nach Abstoppen der
5 Reaktion mit 0,1 g ortho-Phosphorsäure und destillativer Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer erhielt man 715 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisch, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

NCO-Gehalt:	11,3 %
monomeres HDI:	0,21 %
10 Viskosität (23°C):	267 mPas
Thiourethan:	0,0 mol-%
Thioallophanat:	98,4 mol-%
Isocyanuratgruppen:	1,6 mol-%

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

15 504 g (3,0 mol) HDI wurden bei einer Temperatur von 80°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt und innerhalb von 30 min mit 588 g (3,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weiter bei 80°C gerührt, bis nach ca. 12 Stunden der einer vollständigen Thiourethanisierung entsprechende NCO-Gehalt von 11,5 % erreicht war. Es wurden 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat als Katalysator zum 80°C warmen Reaktionsgemisch
20 zugegeben, worauf die Temperatur aufgrund der exotherm einsetzenden Thioallophanatisierungsreaktion bis auf 85°C anstieg. Das Gemisch wurde weiter bei 85°C gerührt bis der NCO-Gehalt ca. 4 h nach Katalysatorzugabe auf 3,0 % abgesunken war. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,1 g ortho-Phosphorsäure abgestoppt. Es lag ein praktisch farbloses klares Polyisocyanatgemisch vor, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung
25 aufwies:

NCO-Gehalt:	3,0 %
monomeres HDI:	0,69 %
Viskosität (23°C):	9.220 mPas
Thiourethan:	23,2 mol-%
30 Thioallophanat:	66,6 mol-%
Isocyanuratgruppen:	10,2 mol-%

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

1332 g (6 mol) Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden bei einer Temperatur von 95°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt und mit 0,2 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat als Katalysator versetzt. Über einen Zeitraum von ca. 30 min wurden 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan zugetropft, wobei die Temperatur der Mischung aufgrund der exotherm einsetzenden Reaktion bis auf 103°C anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde weiter bei 100°C gerührt bis der NCO-Gehalt nach ca. 5 h auf 27,4 % abgesunken war. Der Katalysator wurde durch Zugabe von 0,2 g ortho-Phosphorsäure deaktiviert und das nicht umgesetzte monomere IPDI bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 0,1 mbar im Dünnschichtverdampfer abgetrennt. Man erhielt 659 g eines hellgelben klaren Polyisocyanatgemisches, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

NCO-Gehalt:	11,6 %
monomeres IPDI:	0,46 %
Viskosität (23°C):	11.885 mPas
Thiourethan:	1,3 mol-%
Thioallophanat:	93,4 mol-%
Isocyanuratgruppen:	4,3 mol-%

Beispiel 9 (erfindungsgemäß, thermische Thioallophanatisierung)

Zu 756 g (4,5 mol) HDI wurden bei einer Temperatur von 80°C unter trockenem Stickstoff und Rühren über einen Zeitraum von ca. 30 min 294 g (1,5 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 140°C erwärmt und weiter gerührt bis der NCO-Gehalt nach ca. 5 h auf 24,0 % abgesunken war. Nach destillativer Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer erhielt man 685 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisches, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

NCO-Gehalt:	11,8 %
monomeres HDI:	0,08 %
Viskosität (23°C):	447 mPas
Thiourethan:	0,0 mol-%
Thioallophanat:	98,6 mol-%
Isocyanuratgruppen:	1,4 mol-%

Beispiele 10 - 13 (erfindungsgemäß) **und 14** (Vergleich)

80 Gew.-Teile eines Polyisocyanuratpolyisocyanates A) auf Basis von HDI mit einem NCO-Gehalt von 21,6 %, einer mittleren Isocyanatfunktionalität von 3,5 und einer Viskosität (23°C) von 3200 mPas wurden mit 20 Gew.-Teilen des Thioallophanatpolyisocyanates aus Beispiel 5 versetzt und durch 30 minütiges Rühren bei 60°C zu einem erfindungsgemäßen silanfunktionellen Polyisocyanatgemisch 10 homogenisiert.

Nach dem gleichen Verfahren wurden unter Verwendung der in der unten stehenden Tabelle 1 aufgeführten Mengen der gleichen Ausgangskomponenten die erfindungsgemäßen silanfunktionellen Polyisocyanatgemische 11 bis 13 hergestellt.

10 Zum Vergleich wurde in Anlehnung an Beispiel 1 der WO 2009/156148 durch lösemittelfreie Umsetzung von 79 Gew.-Teilen des oben beschriebenen Polyisocyanuratpolyisocyanates A) auf Basis von HDI (NCO-Gehalt: 21,6 %; mittlere NCO-Funktionalität: 3,5; Viskosität (23°C): 3200 mPas) mit 21 Gew.-Teilen Mercaptopropyltrimethoxysilan in Gegenwart von 500 ppm Dibutylzinn-dilaurat als Katalysator ein teilsilanisiertes HDI-Trimerisat (Vergleichsbeispiel 14) hergestellt.

15 Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt Zusammensetzungen (Gew.-Teile) und Kenndaten der erfindungsgemäßen silanfunktionellen Polyisocyanatgemische 10 bis 13 sowie die Kenndaten des Vergleichspolyisocyanates 14 nach WO 2009/156148.

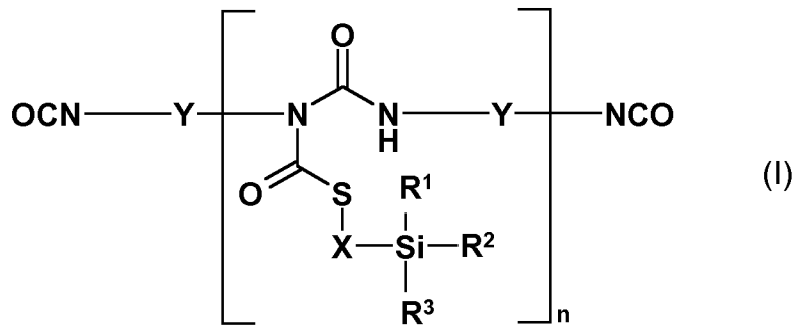
Tabelle 1:

Beispiel	10	11	12	13	14 (Vergleich)
HDI-Polyisocyanurat	80	70	60	50	-
Polyisocyanat aus Beispiel 5	20	30	40	50	-
NCO-Gehalt [%]	19,6	18,7	17,6	16,7	12,6
Viskosität (23°C) [mPas]	2240	1820	1490	1210	11800
mittlere NCO-Funktionalität	3,2	3,1	2,9	2,8	2,6

20 Der direkte Vergleich des erfindungsgemäßen silanfunktionellen Polyisocyanatgemisches 13 mit dem Vergleichspolyisocyanat 14 gemäß WO 2009/156148, die beide einen Gehalt an Silangruppen (berechnet als $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; Mol.-Gewicht = 121 g/mol) von 13 % aufweisen, belegt eindrucksvoll den deutlichen Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte bezüglich Isocyanatgehalt, -funktionalität und Viskosität gegenüber dem bisherigen Stand der Technik.

Patentansprüche

1. Silangruppen enthaltende Thioallophanate der allgemeinen Formel (I)



in welcher

- 5 R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel,
 10 Stickstoff enthalten kann,
- X für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen steht,
- Y einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen, einen araliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen
 15 bedeuten und
- n für eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht.
2. Silangruppen enthaltende Thioallophanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 in Formel (I)
- 20 R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Sauerstoffatome enthalten kann, und
- X für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, und
- 25 Y und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

3. Silangruppen enthaltende Thioallophanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

5 R^1, R^2 und R^3 jeweils Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxyreste, die bis zu 3 Sauerstoffatomen enthalten, bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 für einen solchen Alkoxyrest steht, und

X für einen Propylenrest (-CH₂-CH₂-CH₂-) steht,

Y und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

- 10 4. Silangruppen enthaltende Thioallophanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

R^1, R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1, R^2 und R^3 für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht,

X für einen Propylenrest (-CH₂-CH₂-CH₂-) steht, und

15 Y und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5. Silangruppen enthaltende Thioallophanate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

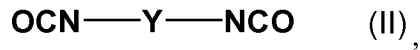
Y einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 20 6. Silangruppen enthaltende Thioallophanate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

25 Y einen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Rest bedeutet, wie er durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat, ausgewählt aus der Reihe 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan erhalten wird.

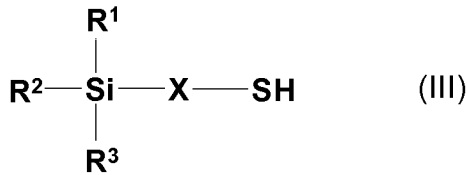
7. Verfahren zur Herstellung Silangruppen enthaltende Thioallophanate gemäß Anspruch 1, durch Umsetzung

A) mindestens eines monomeren Diisocyanates der allgemeinen Formel (II)



in welcher Y einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen, einen araliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, mit

- 5 B) Mercaptosilanen der allgemeinen Formel (III)

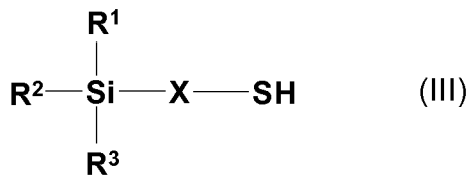


in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben

in einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Mercaptogruppen von 2 : 1 bis 40 : 1.

- 10 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A) Diisocyanate der allgemeinen Formel (II) zum Einsatz kommen, in welcher Y einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeutet.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A) 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder beliebige Gemische dieser Diisocyanate zum Einsatz kommen.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Mercaptosilane der allgemeinen Formel (III)



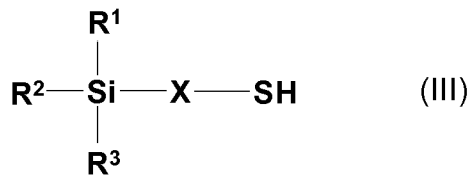
- 20 in welcher

R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Sauerstoffatome enthalten kann, und

X für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht,

oder beliebige Gemische solcher Mercaptosilane zum Einsatz kommen.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente
5 B) Mercaptosilane der allgemeinen Formel (III)



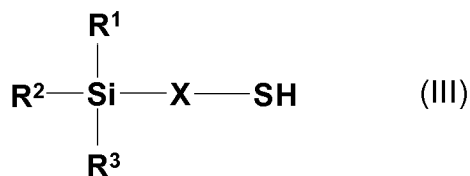
in welcher

- 10 R^1 , R^2 und R^3 jeweils Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxyreste, die bis zu 3 Sauerstoffatomen enthalten, bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für einen solchen Alkoxyrest steht, und

X für einen Propylenrest (-CH₂-CH₂-CH₂-) steht,

oder beliebige Gemische solcher Mercaptosilane zum Einsatz kommen.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente
15 B) Mercaptosilane der allgemeinen Formel (III)



in welcher

- 20 R^1 , R^2 und R^3 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht, und

X für einen Propylenrest (-CH₂-CH₂-CH₂-) steht,

oder beliebige Gemische solcher Mercaptosilane zum Einsatz kommen.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die
25 Umsetzung in Gegenwart eines die Bildung von Thioallophanatgruppen beschleunigenden Katalysators, bevorzugt in Gegenwart von Zink- und/oder Zirconiumcarboxylaten, durchführt.

14. Verwendung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.
15. Beschichtungsmittel enthaltend Silangruppen enthaltende Thioallophanate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 5 16. Mit Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 15 beschichtete Substrate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/79 C08G18/22 C09D175/04 C08G18/28 C08G18/78
 C08G18/80
 ADD.
 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)
 C08G C09D

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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/156148 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; GROENEWOLT MATTHIJS [DE]; HESENER SIMONE [DE];) 30 December 2009 (2009-12-30) example 1	1-16
X	US 5 081 200 A (YAMAYA MASAOKI [JP] ET AL) 14 January 1992 (1992-01-14) example 5	1-16
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 21 September 2015	Date of mailing of the international search report 13/10/2015
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Scheuer, Sylvie
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062758

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LAPPRAND A ET AL: "Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 90, no. 2, 1 November 2005 (2005-11-01), pages 363-373, XP027766605, ISSN: 0141-3910 [retrieved on 2005-11-01] figures 1,11 -----	1-16
Y	EP 2 014 692 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14 January 2009 (2009-01-14) paragraph [0014]; claims 1-19 -----	1-16
Y	EP 2 450 386 A1 (FISCHERWERKE GMBH & CO KG [DE]) 9 May 2012 (2012-05-09) paragraphs [0017] - [0018]; claims 1-9 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2009156148	A1	30-12-2009	CN 102076796 A	25-05-2011
			DE 102008030304 A1	31-12-2009
			EP 2294151 A1	16-03-2011
			JP 2011525554 A	22-09-2011
			US 2011269897 A1	03-11-2011
			WO 2009156148 A1	30-12-2009

US 5081200	A	14-01-1992	JP 2657257 B2	24-09-1997
			JP H03128976 A	31-05-1991
			US 5081200 A	14-01-1992

EP 2014692	A2	14-01-2009	CA 2637424 A1	13-01-2009
			CN 101381443 A	11-03-2009
			DE 102007032666 A1	22-01-2009
			EP 2014692 A2	14-01-2009
			HK 1130072 A1	09-08-2013
			JP 5311904 B2	09-10-2013
			JP 2009030050 A	12-02-2009
			KR 20090007230 A	16-01-2009
			US 2009018302 A1	15-01-2009

EP 2450386	A1	09-05-2012	DE 102010060443 A1	10-05-2012
			EP 2450386 A1	09-05-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/062758

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/79 C08G18/22 C09D175/04 C08G18/28 C08G18/78 C08G18/80 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/156148 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; GROENEWOLT MATTHIJS [DE]; HESENER SIMONE [DE];) 30. Dezember 2009 (2009-12-30) Beispiel 1 -----	1-16
X	US 5 081 200 A (YAMAYA MASAOKI [JP] ET AL) 14. Januar 1992 (1992-01-14) Beispiel 5 ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. September 2015		13/10/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Scheuer, Sylvie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LAPPRAND A ET AL: "Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, Bd. 90, Nr. 2, 1. November 2005 (2005-11-01), Seiten 363-373, XP027766605, ISSN: 0141-3910 [gefunden am 2005-11-01] Abbildungen 1,11 -----	1-16
Y	EP 2 014 692 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14. Januar 2009 (2009-01-14) Absatz [0014]; Ansprüche 1-19 -----	1-16
Y	EP 2 450 386 A1 (FISCHERWERKE GMBH & CO KG [DE]) 9. Mai 2012 (2012-05-09) Absätze [0017] - [0018]; Ansprüche 1-9 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/062758

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009156148	A1	30-12-2009	CN 102076796 A	25-05-2011
			DE 102008030304 A1	31-12-2009
			EP 2294151 A1	16-03-2011
			JP 2011525554 A	22-09-2011
			US 2011269897 A1	03-11-2011
			WO 2009156148 A1	30-12-2009

US 5081200	A	14-01-1992	JP 2657257 B2	24-09-1997
			JP H03128976 A	31-05-1991
			US 5081200 A	14-01-1992

EP 2014692	A2	14-01-2009	CA 2637424 A1	13-01-2009
			CN 101381443 A	11-03-2009
			DE 102007032666 A1	22-01-2009
			EP 2014692 A2	14-01-2009
			HK 1130072 A1	09-08-2013
			JP 5311904 B2	09-10-2013
			JP 2009030050 A	12-02-2009
			KR 20090007230 A	16-01-2009
			US 2009018302 A1	15-01-2009

EP 2450386	A1	09-05-2012	DE 102010060443 A1	10-05-2012
			EP 2450386 A1	09-05-2012
