(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 054 289 A1** 2008.05.21

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 054 289.4**
(22) Anmeldetag: **17.11.2006**
(43) Offenlegungstag: **21.05.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08L 75/04*** (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

(71) Anmelder:
Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:
Nennemann, Arno, Dr., 51469 Bergisch Gladbach, DE; Mager, Michael, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Mechtel, Markus, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE; Klimmasch, Thomas, 51379 Leverkusen, DE; Gürtler, Christoph, Dr., 50676 Köln, DE; Wamprecht, Christian, Dr., 41472 Neuss, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Nanopartikelmodifizierte Polyisocyanate**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, mittels Nanopartikeln modifizierte Polyisocyanate sowie deren Verwendung in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige mittels Nanopartikeln modifizierte Polyisocyanate sowie deren Verwendung in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen.

[0002] Nanopartikel in polymeren Beschichtungen können Eigenschaften wie Kratzfestigkeit, UV-Schutz, Leitfähigkeit etc. gezielt verbessern. Die Kontrolle von Oberflächenmodifizierung und Dispergierung der Nanopartikel bestimmen das erforderliche transparente Erscheinungsbild der Beschichtungen sowie deren Eigenschaften. (Nanoparticle composites for coating applications. Cayton, Roger H. Editor(s): Laudon, Matthew; Romanowicz, Bart. NSTI Nanotech 2004, Boston, MA, United States, Mar. 7–11, (2004), 3 312–315.).

[0003] Zur Einbringung der Nanopartikel in Lack- oder Klebstoffformulierungen sind in der Vergangenheit unterschiedliche Ansätze verfolgt worden. Dabei können die Partikel direkt in die Harz- oder Härterkomponente oder in die applikationsfertige Beschichtungsmittel eingemischt werden. Bei wässrigen Systemen besteht die Möglichkeit der Dispergierung der Partikel in die wässrige Phase. Ferner sind die in-situ Herstellung der Partikel in einer der Bindemittelkomponenten und eine Oberflächenanpassung entweder an die Harz oder die Härterkomponente beschrieben worden.

[0004] Aus praktischer Sicht ist es vorteilhaft, die Nanopartikel als stabile Masterbatche in einer der Komponenten zu dispergieren, so daß eine langfristige Lagerstabilität und eine einfache Handhabbarkeit bei der Formulierung bspw. von Lacken oder Klebstoffen gewährleistet ist. In der Endanwendung müssen die Nanopartikel ebenfalls gut und feinteilig dispergiert sein, damit sich vorteilhafte Eigenschaften wie Transparenz, Kratzfestigkeit, Leitfähigkeit etc. ergeben.

[0005] Üblicherweise werden die Nanopartikel in der Praxis in die Harzkomponente, in die wässrige Phase bzw. in die fertige Mischung aus Härter und Harz kurz vor der Aushärtung eindispergiert. In der Regel ist es dazu erforderlich, die Oberfläche der Nanopartikel an die spezifische Matrix des Beschichtungsmittels bzw. des Klebstoffs anzupassen. Nachteil einer einfachen Einmischung modifizierter Nanopartikel ist die Abhängigkeit der Stabilität von der vollständigen Formulierung, d.h. von allen Formulierungsbestandteilen. Die Variation eines Parameters kann hier zur Entmischung führen (Pilotek, Steffen; Tabellion, Frank (2005), European Coatings Journal, 4, 170ff).

[0006] In „Polymers for Advanced Technologies (2005), 16(4), 328–331" wird eine Mischung aus Poly(tetramethylenglycol) und flammpyrolytisch hergestellten Siliciumdioxid (Nanosilica) mit 4,4-Diphenylmethan-diisocyanat umgesetzt und mit 1,4-Butandiol kettenverlängert. Die Polyurethanketten waren kovalent über Urethanbindungen an die Silicaoberflächen gebunden. Polyurethan-Filme basierend auf diesen Ansätzen zeigten verbesserte mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Bruchdehnung.

[0007] Solches flammpyrolytisch hergestelltes Silica besteht im wesentlichen aus Aggregaten gesinterter Primärpartikel und hat damit gegenüber nasschemisch hergestelltem, primärpartikulär dispersem Silica eine breitere Teilchengrößenverteilung und eine größere mittlere Partikelgröße. Diese beiden gravierenden Unterschiede führen bei flammpyrolytisch hergestelltem Silica oft bereits zu Inhomogenitäten und Trübungen in den daraus erhältlichen Lackfilmen bzw. Verklebungen. Ferner kann die kovalente Anbindung der Partikel an das Polyurethannetzwerk für bestimmte Anwendungen wie Automobil Klarlackierung kritisch sein, da durch eine starke Vernetzung die Glastemperatur hochgesetzt und ein elastisches Reflowverhalten unterbunden wird. Das Reflowverhalten ist bedeutend für die Naßkratzfestigkeit (Meier-Westhues, U. et al. (1999), Polyurethane clearcoats with optimized resistance to scratching and chemicals, Praxis-Forum, Meeting of the „Automobilkreis Spezial", Bad Nauheim).

[0008] In WO 2001005883 werden kompakte oder zellige Polyurethanelastomere mit dispergierten, nicht-agglomerierten Silica-Nanopartikeln sowie das Verfahren zur Herstellung beschrieben, wobei die Partikel in die Polyolphase, niedermolekulare Vernetzungs- oder Kettenverlängerungsmittel sowie über inerte Lösungsmitteldispersionen in die Isocyanatphase eingebracht werden können. Hinsichtlich Filmtrübung oder Vergelung werden keine Aussagen gemacht..

[0009] In JP 002005162858 und JP 002005171017 werden hydrophile Polyurethanharze aus Polysiloxan, Kettenverlängerer, Polyisocyanat und hochmolekularen Polyolen oder Polyaminen beschrieben. In solche Harze werden organische Silicasole eindispergiert und das Lösungsmittel anschließend abgetrennt. Als vorteilhaft beschrieben werden bei diesem silicamodifizierten Harz die hohe Wasseradsorption und damit einhergehend u.a. Anti-Fogging-Eigenschaften, hohe Transparenz und Flexibilität. Partikelmodifizierte Polyisocyanate wer-

den allerdings nicht offenbart.

[0010] In EP-A 372957 wird im ersten Schritt ein Prepolymer aus Isocyanat, Polyol und Amin hergestellt und überschüssige NCO-Gruppen blockiert. Das OH-, NCO- (blockiert), und NH_2-gruppenhaltige Prepolymer wird dann mit weiteren Formulierbestandteilen, u.a. Silicasol, abgemischt, als Primer appliziert und ausgehärtet. Nicht beschrieben ist die Vergelungs- und Eintrübungsstabilität von solchen silica-modifizierten Polyisocyanaten.

[0011] JP 2005320522 betrifft die Herstellung transparenter Hard-Coat-Beschichtungen für Plastik-Folien. NCO- und doppelbindungshaltige Polymere, Silicasol in organischem Lösungsmittel, Katalysator und Acrylatkomponente werden gemischt und auf PET-Folien appliziert und thermisch sowie über UV-Licht ausgehärtet.

[0012] In JP 2004256753 wird ebenfalls der Einsatz von nicht modifiziertem, silanolgruppenhaltigem kolloidalen Silica beschrieben, welches mit doppelbindungshaltigen Isocyanaten (2-methacryloyloxyethyl isocyanat) umgesetzt wird. Dabei bilden die Si-OH-Gruppen der Silica Partikel eine Urethanbindung durch Reaktion mit NCO-Gruppen aus. Die eigentliche Vernetzung des Lacks erfolgt über Polymerisation der Acrylatgruppen. Nachteilig dieser Produkte ist die geringe Transparenz von 88,2%, sowie der unkontrollierte, hohe Vernetzungsgrad bedingt durch die silanolhaltigen Nanopartikeloberflächen, was bspw. nachteilig für das Reflowverhalten und damit die Kratzfestigkeit bei Automobillacken angesehen werden kann.

[0013] In DE-A 198 11 790 werden nanopartikelhaltige, transparente Lackbindemittel beschrieben, in die mittels Düsenstrahldispergierung pyrogene Kieselsäuren bzw. organisch modifizierte pyrogene Kieselsäuren in OH-funktionelle Bindemittel eingearbeitet wurden. Düsenstrahldispergierung erfordert hohe Scherenergien und ist kein Garant für eine vollständige Dispergierung von Nanopartikeln. Gesinterte Aggregate pyrogener Kieselsäuren können so nicht zuverlässig primärpartikulär dispergiert werden, so dass diese zu Filmtrübungen (ihren können.

[0014] In EP-A 1054046 werden mikroskalige anorganische Füllstoffe in eine oder beide Bindemittelkomponenten einer wässrigen 2K-PUR-Formulierung gegeben, wobei als Füllstoffe bevorzugt Calciumcarbonat oder TiO_2, Sand, Tonmineral, Glimmer und Dolomit genannt werden.

[0015] Nachteilig an den vorstehend genannten Methoden ist, dass die eingesetzten Partikel bzw. Partikelagglomerate zu groß sind, um eine so homogene Dispergierung in den Bindemittelkomponenten zu erreichen, dass trübungsfreie Filme auch in großen Schichtdicken daraus hergestellt werden können. Ebenfalls nachteilig ist, dass die Partikel weitestgehend unmodifiziert eingesetzt werden, so dass es abhängig von den weiteren Bindemittelkomponenten in der applikationsfertigen Formulierung zu Phasenseparation und Inhomogenitäten kommen kann. Eine kovalente Anbindung der Partikel an die Polyurethanmatrix führt aufgrund der relativ hohen Vernetzungsdichte zu vergleichsweise schlechter Naßkratzfestigkeit und verbesserungswürdigem Reflow-Verhalten sowie zu Viskositätsaufbau und oftmals Gelbildung bei Lagerung der Formulierungen.

[0016] Der Einsatz oberflächenmodifizierter Silica Partikel wird in DE-A 19540623 beschrieben, wobei diese in ein Matrixmaterial eingebracht werden. Als Matrixmaterial werden zahlreiche polymere Werkstoffe genannt, wobei allerdings keine in der Beschichtungstechnologie üblicherweise eingesetzten Härter wie Epoxide oder Polyisocyanate genannt werden.

[0017] US 6022919 offenbart spezielle Polyacrylatharze, die zusammen mit silanfunktionalisierten anorganischen Partikeln versetzt und mit Isocyanaten ausgehärtet werden. Die vernetzten Filme zeichnen sich durch Bewitterungsstabilität sowie Resistenz gegen Einflüsse durch Licht oder chemischen Substanzen aus. In wie weit sich solche Sole in die Polyisocyanatkomponente einarbeiten lassen, ohne dass es zu Viskositätsanstieg und Vergelung kommt, ist hingegen nicht zu entnehmen.

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun Polyisocyanate bereitzustellen, in denen nanoskalige anorganische Partikel eindispergiert sind, wobei die so modifizierten Polyisocyanate sich durch Viskositäts- und Agglomerationsstabilität bei Lagerung auszeichnen sollen. Ferner war es Ziel, dass sich aus diesen Polyisocyanaten trübungsfreie Beschichtungen mit vorteilhaften Eigenschaften durch Polyol- oder Polyaminvernetzung herstellen lassen.

[0019] Überraschend wurde nun gefunden, daß eine partielle Umsetzung von Isocyanatgruppen in oligomeren Isocyanaten mit Alkoxysilanen zu transparenten, vergelungsstabilen Dispersionen anorganischer Nanopartikel in unterschiedlichen derart modifizierter Isocyanaten führt.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher ein Verfahren zur Herstellung nanopartikelmodifizierter Polyisocyanate, bei dem

A) Polyisocyanate mit

B) Alkoxysilanen der Formel (I)

$$Q\text{-}Z\text{-}SiX_aY_{3-a} \quad (I)$$

in welcher
Q eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe,
X eine hydrolysierbare Gruppe,
Y gleiche oder verschiedene Alkylgruppen
Z eine C_1-C_{12}-Alkylengruppe und
a eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,
umgesetzt werden, und anschließend

C) gegebenenfalls oberflächenmodifizierte anorganische Partikel mit einer mittels dynamischer Lichtstreuung in Teilchenzahlgewichtung bestimmten mittleren Partikelgröße von kleiner als 200 nm eindispergiert werden.

[0021] Die Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ist in Khrenov et al. (2005, Macromolecular Chemistry and Physics 206, S. 96ff) detailliert beschrieben.

[0022] In A) können grundsätzlich alle dem Fachmann an sich bekannten NCO-funktionellen Verbindungen mit mehr als einer NCO-Gruppe pro Molekül eingesetzt werden. Diese weisen bevorzugt NCO-Funktionalitäten von 2,3 bis 4,5, Gehalte an NCO-Gruppen von 11,0 bis 24,0 Gew.-% und Gehalte an monomeren Diisocyanaten von bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-% auf.

[0023] Solche Polyisocyanate sind durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate zugänglich und können Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstrukturen aufweisen. Außerdem können solche Polyisocyanate als NCO-gruppenhaltige Prepolymere eingesetzt werden. Derartige Polyisocyanate sind beispielsweise in Laas et al. (1994), J. prakt. Chem. 336, 185–200 oder in Bock (1999), Polyurethane für Lacke und Beschichtungen, Vincentz Verlag, Hannover, S. 21–27, beschrieben.

[0024] Geeignete Diisocyanate zur Herstellung solcher Polyisocyanate sind beliebige durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren, beispielsweise durch thermische Urethanspaltung, zugängliche Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 g/mol mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diiso-cyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethy-1cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanatomethylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

[0025] Bevorzugt werden in A) Polyisocyanate der vorstehend genannten Art auf Basis von IPDI, MDI, TDI, HDI oder deren Gemischen eingesetzt.

[0026] Bevorzugt ist in Formel (I) die Gruppe Q eine gegenüber Isocyanaten unter Urethan-, Harnstoff- oder Thioharnstoffbildung reagierende Gruppe. Dies sind bevorzugt OH-, SH- oder primäre oder sekundäre Aminogruppen.

[0027] Bevorzugte Aminogruppen entsprechen der Formel $-NHR^1$, wobei R^1 Wasserstoff, eine C_1-C_{12}-Alkylgruppe oder eine C_6-C_{20}-Arylgruppe ist.

[0028] Bevorzugt ist in Formel (I) die Gruppe X eine Alkoxy- oder Hydroxygruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy.

[0029] Bevorzugt steht Y in Formel (I) für eine lineare oder verzweigte C_1-C_4-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl.

[0030] Z ist in Formel (I) bevorzugt eine lineare oder verzweigte C_1-C_4-Alkylengruppe.

[0031] Bevorzugt steht a in Formel (I) für 1 oder 2.

[0032] Geeignete Alkoxysilane der Formel (I) sind Hydroxymethyltri(m)ethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltri(m)ethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldi(m)ethoxysilan und Alkoxysilylverbindungen mit sekundären Aminogruppen. Beispiele für solche sekundären Aminoalkoxysilanen sind N-Methyl-3-aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis-(gamma-trimethoxysilylpropyl)amin, N-Butyl-3-aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-Ethyl-3-aminoisobutyltri(m)ethoxysilan oder N-Ethyl-3-aminoisobutylmethyldi(m)ethoxysilan sowie die analogen C_2-C_4-Alkoxysilane.

[0033] Ebenfalls geeignet sind Asparaginsäureester, wie sie beispielsweise gemäß US-A 5 364 955 durch die Umsetzung von Aminosilanen mit Malein- oder Fumarsäureestern, bevorzugt Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäurediethylester, erhalten werden.

[0034] Bevorzugte Alkoxysilane zur Modifizierung der Polyisocyanate sind sekundäre Aminosilane, der vorstehend beschriebenen Art, besonders bevorzugt Asparaginsäureester und Di- bzw. Monoalkoxysilane.

[0035] Die vorstehend genannten Alkoxysilane können einzeln aber auch in Mischungen zur Modifizierung eingesetzt werden.

[0036] Bei der Modifizierung beträgt das Verhältnis von freien NCO-Gruppen des zu modifizierenden Isocyanats zu den NCO-reaktiven Gruppen Q des Alkoxysilans der Formel (I) bevorzugt 1:0,01 bis 1:0,75, besonders bevorzugt 1:0,05 bis 1:0,4.

[0037] Prinzipiell ist es natürlich auch möglich, höhere Anteile an NCO-Gruppen mit den vorgenannten Alkoxysilanen zu modifizieren, jedoch ist darauf zu achten, dass die Anzahl der zur Vernetzung zur Verfügung stehenden freien NCO-Gruppen für eine zufrieden stellende Vernetzung noch ausreichend ist.

[0038] Im Anschluss an die Silanmodifizierung können die freien NCO-Gruppen der so modifizierten Polyisocyanate noch weitergehend modifiziert werden. Dies kann beispielsweise eine partielle oder vollständige Blockierung der freien NCO-Gruppen mit dem Fachmann an sich bekannten Blockierungsmitteln sein (zur Blockierung von Isocyanatgruppen siehe DE-A 10226927, EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 oder EP-A 0 744 423). Beispielsweise zu nennen sind Butanonoxim, ε-Caprolactam, Methyl-ethyl-ketoxim, Malonsäureester, sekundäre Amine sowie Triazol- und Pyrazolderivate.

[0039] Eine Blockierung der NCO-Gruppen vor Einarbeitung der Nanopartikel hat den Vorteil, dass die darauf basierenden nanopartikelmodifizierten Polyisocyanate eine tendenziell bessere Stabilität in Bezug auf den Gehalt an später zur Vernetzung zur Verfügung stehenden NCO-Gruppen aufweisen als analoge Produkte, welche noch freie NCO-Gruppen besitzen.

[0040] Im erfindungsgemäßen Verfahren können prinzpiell zu jedem Zeitpunkt die dem Fachmann an sich bekannten gegenüber NCO-Gruppen inerten Lösemittel zugesetzt werden. Beispielsweise sind dies ketonfreie Lösungsmittel wie Butylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Ethylacetat, Toluol, Xylol sowie deren Mischungen.

[0041] Während oder im Anschluss an die Modifizierung des Polyisocyanats werden die gegebenenfalls oberflächenmodifizierten Nanopartikel eingebracht. Dies kann durch einfaches Einrühren der Partikel erfolgen. Denkbar sind jedoch auch der Einsatz erhöhter Dispergierenergie, wie beispielsweise durch Ultraschall, Strahldispergierung oder Hochgeschwindigkeitsrüher nach dem Rotor-Stator-Prinzip erfolgen kann. Bevorzugt ist einfaches mechanisches Einrühren.

[0042] Die Partikel können prinzipiell sowohl in Pulverform als auch in Form von Suspensionen oder Dispersionen in geeigneten, vorzugsweise gegenüber Isocyanaten inerten Lösungsmitteln eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz der Partikel in Form von Dispersionen in organischen Lösungsmitteln. Bevorzugte Lösungsmittel hierbei die an sich in der Polyurethanchemie gängigen Lösemittel wie Butylacetat, Ethylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Toluol, 2-Butanon, Xylol, 1,4-Dioxan, Diacetonalkohol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Methylethylketon oder beliebige Gemische solcher Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind ketonfreie Lösungsmittel wie Butylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Ethylacetat, Toluol, Xylol sowie deren Mischungen.

[0043] In Bezug auf den Gehalt an später zur Vernetzung zur Verfügung stehenden NCO-Gruppen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, auf Ketone als Lösemittel sowohl für die Partikeldispersionen als auch als Prozesslösemittel während der Polyisocyanatmodifizierung zu verzichten, da hierbei ein vergleichsweise höherer Abbau von NCO-Gruppen während der Lagerung der daraus hergestellten nanopartikelmodifizierten Polyisocyanate zu beobachten ist.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Partikel in C) anorganische Oxide, Mischoxide, Carbide, Boride und Nitride von Elementen der II bis IV Hauptgruppe und/oder Elemente der I bis VII Nebengruppe des Periodensystems einschließlich der Lanthanide verwendet. Besonders bevorzugte Partikel der Komponente C) sind Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkonoxid, Nioboxid und Titanoxid.

[0045] Die in C) eingesetzten Partikel weisen bevorzugt mittlere Partikelgrößen bestimmt gemäß Khrenov et al. (2005, Macromolecular Chemistry and Physics 206, S. 96ff) mittels dynamischer Lichtstreuung in Teilchenzahlgewichtung bestimmten mittleren Partikelgröße von 5 bis 100 nm, besonders bevorzugt 5 bis 50 nm auf.

[0046] Bevorzugt weisen wenigstens 75%, besonders bevorzugt wenigstens 90%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 95% aller in C) eingesetzten Partikel die vorstehend definierten Größen, auf.

[0047] Falls die in C) eingesetzten Partikel oberflächenmodifiziert sein sollen, werden sie vor Einarbeitung in das modifizierte Polyisocyanat beispielsweise unter Silanisierung umgesetzt. Diese Methode ist literaturbekannt und beispielsweise in DE-A 19846660 oder WO 03/44099 beschrieben.

[0048] Weiterhin können die Oberflächen adsorptiv/assoziativ durch Tenside oder Blockcopolymere modifiziert werden, wie beispielsweise in WO 2006/008120 bzw. Foerster, S. & Antonietti, M., Advanced Materials, 10, no. 3, (1998) 195 modifiziert werden.

[0049] Bevorzugte Oberflächenmodifizierung ist die Silanisierung mit Alkoxysilanen und/oder Chlorsilanen.

[0050] Beispiele kommerzieller Partikeldispersionen, wie sie sich für C) eignen sind Organosol™ MEK-ST (Nissan Chemical America Corporation, USA) Nanobyk® 3650 (BYK Chemie, Wesel, Deutschland), Hanse XP21/1264 oder Hanse XP21/1184 (Hanse Chemie, Hamburg, Deutschland), HIGHLINK® NanO G (Clariant GmbH, Sulzbach, Deutschland).

[0051] Der Gehalt der in C) eingesetzten Partikel (gerechnet als Feststoff) bezogen auf das Gesamtsystem aus modifiziertem Polyisocyanat und Partikeln beträgt typischerweise 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%.

[0052] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die erfindungsgemäß erhältlichen nanopartikelmodifizierten Polyisocyanate sowie Polyurethansysteme, die diese enthalten.

[0053] Solche Polyurethansysteme können je nach dem, ob die NCO-Gruppen der erfindungsgemäßen Polyisocyanate blockiert sind als 1- oder 2-Komponenten-PUR-Systeme formuliert werden.

[0054] Neben den erfindungsgemäßen nanopartikelmodifizierten Polyisocyanaten enthalten die Polyurethansysteme der vorliegenden Erfindung Polyhydroxy- und/oder Polyaminverbindungen zur Vernetzung. Daneben können noch weitere von den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten verschiedene Polyisocyanate sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein.

[0055] Geeignete Polyhydroxylverbindungen sind beispielsweise tri- und/oder tetrafunktionelle Alkohole und/oder die in der Beschichtungstechnologie an sich üblichen Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und/oder Polyacrylatpolyole.

[0056] Ferner können zur Vernetzung auch Polyurethane oder Polyharnstoffe, die aufgrund der in den Urethan- bzw. Harnstoffgruppen vorliegenden aktiven Wasserstoffatome mit Polyisocyanaten vernetzbar sind, eingesetzt werden.

[0057] Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Polyaminen, deren Aminogruppen blockiert sein können, wie Polyketimine, Polyaldimine oder Oxazolane.

[0058] Bevorzugt werden zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate Polyacrylatpolyole und Po-

lyesterpolyole eingesetzt.

[0059] Als Hilfs- und Zusatzstoffe können Lösemittel wie Butylacetat, Ethylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Toluol, 2-Butanon, Xylol, 1,4-Dioxan, Diacetonalkohol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder beliebige Gemische solcher Lösungsmittel verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Butylacetat, 2-Ethylacetat und Diacetoalkohol.

[0060] Ferner können als Hilfs- und Zusatzstoffe wie anorganische oder organische Pigmente, Lichtschutzmittel, Lackadditive, wie Dispergier-, Verlauf-, Verdickungs-, Entschäumungs- und andere Hilfsmittel, Haftmittel, Fungizide, Bakterizide, Stabilisatoren oder Inhibitoren und Katalysatoren enthalten sein.

[0061] Die Applikation des erfindungsgemäßen Polyurethansysteme auf Substrate erfolgt nach den in der Beschichtungstechnologie üblichen Applikationsverfahren, wie z.B. Spritzen, Fluten, Tauchen, Schleudern oder Rakeln.

[0062] Die erfindungsgemäßen nanopartikelmodifizierten Polyisocyanate sowie die darauf basierenden Polyurethansysteme eignen sich für die Herstellung von Polyurethanldebstoffen, Polyurethanlacken und Polyurethanbeschichtungen.

Beispiele:

[0063] Soweit nicht abweichend vermerkt, sind die Prozentangaben als Gewichtsprozent zu verstehen.

[0064] Die Bestimmung der Hydroxylzahl (OH-Zahl) erfolgte gemäß DIN 53240-2.

[0065] Die Viskositätsbestimmung erfolgte mittels Rotationsviskosimeter „RotoVisco 1" der Fa. Haake, Deutschland gemäß DIN EN ISO 3219.

[0066] Die Bestimmung der Säurezahl erfolgte gemäß DIN EN ISO 2114.

[0067] Die Farbzahlbestimmung (APHA) erfolgte gemäß DIN EN 1557.

[0068] Die Bestimmung des NCO-Gehaltes erfolgte gemäß DIN EN ISO 11909.
Desmodur® N3300: Hexamethylendiisocyanat Trimerisat; NCO-Gehalt 21,8 +/– 0,3 Gew.-%, Viskosität bei 23°C ca. 3000 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
Desmodur® 24470 BA: IPDI-Isocyanurat, 70%ig in Butylacetat mit einer Viskosität bei 23°C von 600 mPa·s, einem mittleren NCO-Gehalt von 11,9% und einer NCO-Funktionalität von 3,2, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
Desmodur® IL 1351: TDI-Isocyanurat, 51 Gew.-% in Butylacetat, NCO-Gehalt 8 Gew.-%, Eq.-Gewicht 525; Viskosität bei 23°C 1600 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
Desmodur® VPLS 2253: 3,5-Dimethylpyrazol-blockiertes Polyisocyanat (Trimerisat) auf Basis HDI; 75% in MPA/SN 100 (8:17), Viskosität bei 23°C ca. 3600 mPas, blockierter NCO-Gehalt 10,5%, Equivalentgewicht 400, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
Desmodur® PL 340: 3,5-Dimethylpyrazol-blockiertes Polyisocyanat auf Basis IPDI, 60% in BA/SN, blockierter NCO-Gehalt 7,3%, Viskosität 600 mPas bei 23°C, Equivalentgewicht 575, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
Desmophen® 670 BA: Schwach verzweigter, hydroxylgruppenhaltiger Polyester mit einem Hydroxylgehalt von 3,5%, einer Viskosität von 2800 mPa·s (23 DEG C) und einem Equivalentgewicht von 485, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
Organosilicasol™ MEK-ST: kolloidales silica dispergiert in Methyl-ethyl-keton, Teilchengröße 10–15 nm, 30 wt% SiO_2, < 0,5 wt% H_2O, < 5 mPa s Viskosität, Nissan Chemical America Corporation, USA
Baysilone®-Lackadditiv OL 17: Verlaufshilfsmittel 10 Gew.-% in Xylol, Borchers GmbH, Langenfeld, DE)
BYK® 070: Entschäumer, BYK-Chemie GmbH, Wesel, DE
Tinuvin® 123: HALS Amin, Ciba Specialty Chemicals, Basel, CH
Tinuvin® 384-2: UV-Absorber, Ciba Specialty Chemicals, Basel, CH
Modaflow®: Verlaufshilfsmittel, 1 Gew.-% in Xylol, Cytec Surface Specialties GmbH Solventnaphtha 100: aromatenhaltiges Lösemittelgemisch
Dynasilan® 1505: 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, Fa. Degussa-Hüls AG, DE

Beispiel 1

[0069] N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester wurde, entsprechend der Lehre aus US-A 5 364 955, Beispiel 5, durch Umsetzung von äquimolaren Mengen 3-Aminopropyltrimethoxysilan mit Maleinsäurediethylester hergestellt.

Beispiel 2

[0070] In einem 5-1-Edelstahldruckreaktor mit Rührer, Destillationseinrichtung, Vorlagebehälter für Monomermischung und Initiator inklusive Dosierpumpen sowie automatischer Temperaturregelung wurden 3155 g Trimethylolpropan und 1345 g ε-Caprolacton und 2,2 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) eingewogen. Der Kesselinhalt wurde auf 160°C aufgeheizt, 6 Stunden bei 160°C gerührt und anschließend auf 20°C abgekühlt, wobei ein klares, farbhelles Harz mit folgenden Kenndaten erhalten wurde:

Festgehalt:	99,5 Gew.-%
Viskosität bei 23°C:	4100 mPa·s
Säurezahl:	0,5 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	881 mg KOH/g
Hydroxylgehalt:	26,7 Gew.-%
Hazen-Farbzahl:	44 APHA
Aussehen:	klar

Beispiel 3

[0071] In einem 15-1-Edelstahldruckreaktor mit Rührer, Destillationseinrichtung, Vorlagebehälter für Monomermischung und Initiatorlösung inklusive Dosierpumpen sowie automatischer Temperaturregelung wurden 3375 g Solventnaphtha® 100 vorgelegt und auf 160°C aufgeheizt. Dann wurden durch separate Zuläufe gemeinsam beginnend eine Monomermischung, bestehend aus 1457 g Styrol, 2945 g Hydroxyethylmethacrylat, 4524 g Butylacrylat, 148 g Acrylsäure und 128 g Nisso B1000 (Polybutadien, Nippon Soda, Japan), in 3 Stunden und eine Initiatorlösung, bestehend aus 383 g Di.-tert.-Butylperoxid und 540 g Solventnaphtha® 100, in 3,5 Stunden zudosiert, wobei die Polymerisationstemperatur nahezu konstant (± 2°C) gehalten wurde. Anschließend wurde 1 Stunde bei 160°C nachgerührt. Dann wurde auf 80°C abgekühlt und 399 g des Oligoester aus Beispiel 2 zudosiert. Anschließend wurden 30 Minuten bei 80°C nachgerührt, danach auf 40°C abgekühlt und über einen Filter (Supra T5500, Porengröße 25–72 µm, Seitz-Filter-Werke GmbH, Bad Kreuznach, DE) filtriert. Es wurde eine klare, farbhelle Harzlösung mit folgenden Kenndaten erhalten.

Festgehalt:	70,0 Gew.-%
Viskosität bei 23°C:	3793 mPa·s
Säurezahl:	9,7 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	112 mg KOH/g
Hydroxylgehalt:	3,39 Gew.-%
Hazen-Farbzahl:	10 APHA
Aussehen:	klar

Beispiel 4

[0072] In einem 5 L Glaskolben mit Rührer wurden unter Einleitung von 2L/h Stickstoff 2557 g 3-Metyl-1,5-pentandiol mit 0,6 g Ytterbium(III)acetylacetonat bei 90°C und 20 mbar 2 h entwässert. Anschließend wurde zur Durchführung der Umesterung ein Rückflußkühler montiert, bei 90°C 2300 g Dimethylcarbonat hinzugegeben anschließend bei 98°C 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Rückflußkühlers und anbringen einer Claisenbrücke und eines Kühlers wurde die Temperatur auf 150°C erhöht, 4 h erhitzt, anschließend auf 180°C erhöht und erneut 4 h erhitzt. Nach Abkühlen auf 130°C wurde unter 2 L/h Stickstoff bei 20 mbar die Temperatur vorsichtig auf 180°C erhöht und mindestens 6 h bei konstanter Kopftemperatur von 60°C im Vakuum destilliert.

[0073] OH-Zahl und Viskosität wurden bei 75°C gemessen. Zum Erreichen der Kennzahlen wurde gegebenenfalls durch Zugabe von Dimethylcarbonat oder Diol korrigiert (unter Erhitzen auf 110 bis 130°C über 8 h). Nach Belüftung und Abkühlung des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur, wurde ein farbloses, wachsartiges Oligocarbonatdiol mit folgenden Kennzahlen erhalten:
Man erhielt ein farbloses, flüssiges Oligocarbonatdiol mit folgenden Kennzahlen: M_n = 650 g/mol; OH-Zahl = 166 mg KOH/g; OH-Gehalt 5.03%; Viskosität: 4150 mPas bei 23°C.

Beispiel 5

[0074] In einer Standard-Rührapparatur wurden 192,7 g Desmodur N3300 in 85 g Butylacetat bei 60°C vorgelegt. Dann wurden vorsichtig 70,3 g des Alkoxysilans aus Beispiel 1 zugetropft, wobei die Temperatur auf maximal 60°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion (Überprüfung des NCO-Gehaltes IR-spektroskopisch auf Konstanz) wurde auf RT abgekühlt und vorsichtig 76,9 g 1,3-Dimethylpyrrazol (DMP) hinzugegeben und die Temperatur bei 50°C gehalten, bis der NCO-Peak im IR-Spektrometer verschwunden war.

[0075] Man erhielt ein farbloses, flüssiges, blockiertes Polyisocyanat mit folgenden Kennzahlen: Feststoffgehalt 80 Gew.-%, Viskosität 3440 mPas bei 23°C.

Beispiel 6

[0076] In einer Standard-Rührapparatur wurden 682 g (1 val NCO) Desmodur® 24470 BA sowie 172,7 g Butylacetat bei 0°C vorgelegt. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren und Stickstoffüberlagerung 72,51 g (0,2 mol) 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan in 172,7g Butylacetat über einen Zeitraum von 3 h zugetropft und der NCO-Gehalt überprüft. Das resultierende Additionsprodukt hat einen NCO-Gehalt von 5,74 Gew.-% und einen Feststoffgehalt von 49,4 Gew.-%. Es wurde über einen Tiefenfilter (T5500, Pall Corporation) abfiltriern.

Beispiel 7

[0077] In Analogie zum Vorgehen in Beispiel 6 wurden 1389,6 g (1 Val) des unmodifizierten Polyisocyanats Desmodur® 24470 BA mit 37,03 (0,05 mol) 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan umgesetzt. Das so erhaltene Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 7,71 Gew.-% und einen Feststoffgehalt von 49,8 Gew.-%

Beispiel 8

[0078] In Analogie zum Vorgehen in Beispiel 6 wurden 820,9 g (1 Val) des unmodifizierten Polyisocyanats Desmodur® 24470 BA mit 181,11 (0,2 mol) des Aminosilans gemäß Beispiel 1 umgesetzt. Das so erhaltene Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 4,96 Gew.-% und einen Feststoffgehalt von 49,8 Gew.-%

Beispiel 9

[0079] In Analogie zum vorgehen in Beispiel 6 wurden 885,84 g (1 Val) des unmodifizierten Polyisocyanats Desmodur® N3300 mit 364,16 (0,2 mol) des Aminosilans gemäß Beispiel 1 umgesetzt. Das so erhaltene Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 6,00 Gew.-% und einen Feststoffgehalt von 49,3 Gew.-%

Beispiel 10

[0080] In Analogie zum Vorgehen in Beispiel 6 wurden 378,3 g (1 Val) des unmodifizierten Polyisocyanats Desmodur® IL 1351 mit 57,1 g (0,2 mol) des Aminosilans gemäß Beispiel 1 umgesetzt. Das so erhaltene Produkt hatte einen NCO-Gehalt von 4,64 Gew.-% und einen Feststoffgehalt von 50,0 Gew.-%.

Beispiel 11

[0081] 387,3 g des Produkts aus Beispiel 6 wurden in einer Standard-Rührapparatur vorgelegt und mit 712,69 g Organosilicasol™ MEK-ST innerhalb von 30 min versetzt. Das resultierende modifizierte Polyisocyanat war transparent und hatte einen NCO-Gehalt von 2,0 Gew.-% bei einem Feststoffgehalt von 38,4 Gew.-%. Der Anteil an SiO_2-Nanopartikeln in der Dispersion betrug 19,4 Gew.-% und im Feststoff 50,6 Gew.-%.

Beispiele 12 bis 19

[0082] In Analogie zu Beispiel 11 wurden die nachstehend genannten Mengen an modifizierten Polyisocyanaten mit Organosilicasol™ MEK-ST versetzt. Die sich ergebenden NCO- und Feststoffgehalte sind ebenfalls nachstehend aufgeführt. In Beispiel 16 und Beispiel 17 wurde der Feststoffgehalt durch Einengen im Rotationsverdampfer bei 60°C und 120 mbar eingestellt.

Tabelle 1

Bsp.	Polyisocyanat	Silicasol	NCO-/Feststoffgehalt [Gew.-%]	SiO_2 im FK [Gew.-%]
12	1285,8 g (Bsp. 6)	714,2 g	3,7/43,4	24,7
13	387,3 (Bsp. 6)	712,7 g	2,01/38,4	50,6
14	249,0 (Bsp. 6)	851,0 g	1,29/36,1	64,3
15	642,3 (Bsp. 7)	457,7 g	4,43/42,1	30,0
16	331,2 g (Bsp.8)	568,8 g	2,78/59,6	51,2
17	50,2 g (Bsp.9)	49,8 g	4,55/55,1	15,0
18	13,34g (Bsp. 5)	36,7 g	(7,91 blockiert)/43,34	35,0
19	58,3 g (Bsp.10)	41,7 g	2,73/41,7	30,0

Beispiel 20

[0083] In einem 2 L-Kolben wurden 500 g Organosilicasol™ MEK-ST und 500 g Butylacetat eingewogen. Die Dispersion wurde im Rotationsverdampfer bei 60°C und 120 mbar eingeengt und der Rückstand wieder mit 500 g Butylacetat aufgefüllt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis in der Dispersion der Methylethylketon-Anteil < 0,1 Gew.-% gesunken war (mittels GC-FID ermittelt).

[0084] Sowohl das in Beispiel 8 eingesetzte Organosilicasol™ MEK-ST als auch das Butylacetat und die resultierende Dispersion in Butylacetat wurden jeweils über Molekularsieb 4 A getrocknet.

[0085] Der Wassergehalt des so erhaltenen Silica-Organosols in Butylacetat lag bei 440 ppm. Der Feststoffgehalt wurde auf 30 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 21

[0086] In Analogie zu Beispiel 11 wurden 35,2 g des modifizierten Polyisocyanats aus Beispiel 9 mit 80 g des Organosilicasols gemäß Beispiel 20 versetzt. Es ergab sich sich ein NCO-Gehalt von 2,39 Gew.-%, ein Feststoffgehalt von 37,5 Gew.-% und ein Gehalt an SiO2 bezogen auf Feststoffgehalt von 50 Gew.-%.

[0087] Bei den Versuchen 11 bis 19 sowie 21 wurden jeweils kolloidal stabile, nicht sedimentierende und transparente bzw. transluzente Dispersionen erhalten. Eine Vernetzung der so modifizierten Polyisocyanate mit Desmophen® 670 BA führte zu transparenten Oberflächenbeschichtungen.

Beispiele 22 bis 24

[0088] Zu Vergleichszwecken wurden in Analogie zu den Beispielen 11 bis 19 nicht-modifizierte Polyisocyanate mit Organosilicasol™ MEK-ST versetzt. Es wurden jeweils stark getrübte Mischungen erhalten, aus denen sich auch keine transparenten Oberflächenbeschichtungen herstellen ließen.

Tabelle 2

Bsp.	Polyisocyanat	Silicasol	NCO-/Feststoffgehalt [Gew.-%]	SiO_2 im FK [Gew.-%]
22	356 g Desmodur® Z4470 BA	245,7 g	4,96/43,1	4,8
23	180 $_g$ Desmodur® VPLS 2253	150,0 g	10,5 blockiert)/54,55	70,0
24	219 g Desmodur® PL 340	146,0 g	(7,3 blockiert)/48	70,0

Beispiel 25

Lackformulierung aus

52,1 g der Polyole aus Beispiel 3 und 4 im Gewichtsverhältnis 9:1
76,7 g aminosilan-modifiziertes Polyisocyanat aus Beispiel 6
0,8 g Baysilone®-Lackadditiv OL 17
1,5 g BYK® 070
0,8 g Tinuvin 123
1,1 g Tinuvin® 384-2
66,8 g Lösemittelgemisch 1-Methoxypropylacetat-2/Solventnaphtha® 100 (Gewichtsverhältnis 1:1)

[0089] Die Polyolmischung wurde vorgelegt, Additive und Lichtschutzmittel zugewogen und unter Rühren gut vermischt. Anschließend wurden das Polyisocyanat und das Lösemittelgemisch zugegeben und nochmals gut verrührt. Bis zur Verarbeitung wurde der Lack noch 10 min. entlüftet. Der Lack wurde dann mit einer Fließbecherpistole in 1,5 Kreuzgängen auf den vorbereiteten Untergrund appliziert (3,0–3,5 bar Druckluft, Düse: 1,4–1,5 mm ∅, Abstand Düse-Substrat: ca. 20–30 cm). Nach einer Ablüftzeit von 15 min. wurde der Lack bei 140°C für 25 min. eingebrannt. Die Trockenschichtdicke betrug jeweils ca. 40 µm. Nach einer Konditionierung/Alterung von 16 h bei 60°C wurde mit der lacktechnischen Prüfung begonnen.

Beispiel 26

Lackformulierung aus

32,9 g Mischung der Polyole aus Beispiel 3 und 4 im Gewichtsverhältnis 9:1
141,7 g nanopartikel-modifiziertes Polyisocyanat aus Beispiel 11
0,8 g Baysilone®-Lackadditiv OL 17
1,5 g BYK® 070
0,8 g Tinuvin® 123
1,1 g Tinuvin® 384-2
21,1 g Lösemittelgemisch 1-Methoxypropylacetat-2/Solventnaphtha® 100 (Gewichtsverhältnis 1:1)

[0090] Die Lackherstellung und Verarbeitung erfolgte entsprechend Beispiel 25.

Beispiel 27

Lackformulierung aus

78,1 g Mischung der Polyole aus Beispiel 3 und 4 im Gewichtsverhältnis 9:1
57,8 g Desmodur Z 4470 BA
1,0 g Baysilone®-Lackadditiv OL 17
1,0 g Modaflow®
1,9 g Tinuvin® 123
2,9 g Tinuvin® 384-2
57,3 g Lösemittelgemisch 1-Methoxypropylacetat-2/Solventnaphth® 100 (Gewichtsverhältnis 1:1)

[0091] Die Lackherstellung und Verarbeitung erfolgte entsprechend Beispiel 25.

Tabelle 3 Lacktechnologische Prüfung

	Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27
Spritzfestkörpergehalt [%]	40,0	40,0	50,0
SiO_2-Anteil im Lackfilm [%]	0	36,1	0
Visuelle Beurteilung des Lackes	klar Oberfläche i.O.	klar Oberfläche i.O..	klar Oberfläche i.O..

Klarlackschichtdicke [µm]	40–42	50	45–50
Pendeldämpfung n. König [Schwingungen] [s]	135 189	145 203	140 196
Lösemittelbeständigkeit (X/MPA/EA/Ac) [Note][1)] 1 min. 5 min.	0 0 1 2 0 0 3 4	0 0 0 1 0 0 0 2	0 0 0 1 0 0 3 3
Chemikalienbeständigkeit			
(Gradientenofen) [°C]			
Baumharz	52	58	52
Pankreatin, 50%	36	36	36
VE-Wasser	> 68	> 68	> 68
NaOH, 1%	> 68	> 68	67
H_2SO_4, 1%	48	51	53
FAM, 10 min. [Note][1)]	3	1	3
Kratzfestigkeit			
Amtec Kistler-Laborwaschanlage			
Ausgangsglanz 20°	85,3	83,4	86,7
Glanzverlust (ΔGl.) n. 10 Waschzylden 20°	22,7	20,2	23,9
Relativer Restglanz [%]	73,4	75,8	72,4
Relativer Restglanz n. Reflow 2h 60°C [%]	76,4	77,2	76,2
Hammertest + Stahlwolle			
Ausgangsglanz 20°	85,3	83,4	86,7
Glanzverlust (ΔGl.) n. 10 Doppelhüben 20°	68,6	41,1	61,0
Relativer Restglanz [%]	19,6	50,7	29,4
Relativer Restglanz n. Reflow 2 h 60°C [%]	23,7	61,3	40,7
Hammertest + Polishing Paper			
Ausgangsglanz 20°	85,3	83,4	86,7
Glanzverlust (ΔGl.) n. 10 Doppelhüben 20°	69,7	47,6	52,9
Relativer Restglanz [%]	18,3	43,2	39,0
Relativer Restglanz n. Reflow 2 h 60°C [%]	22,2	49,3	44,8
Lagerstabilität (3 Tage RT)	Viskositätsanstieg	i.O.	fest

1) Note 0 (gut) bis 5 (schlecht)

Pendeldämpfung (König) nach DIN EN ISO 1522 „ Pendeldämpfungsprüfung"
Chemikalienbeständigkeit nach DIN EN ISO 2812-5 „Beschichtungsstoffe – Bestimmung der

Beständigkeit gegen Flüssigkeiten – Teil 5: Verfahren mit dem Gradientenofen"
Kratzfestigkeit Laborwaschanlage (Nassverkratzung) nach DIN EN ISO 20566 „Beschichtungsstoffe – Prüfung der Kratzfestigkeit eines Beschichtungssystems mit einer Laborwaschanlage"

Bestimmung der Lösemittelbeständigkeit

[0092] Mit dieser Prüfung wurde die Widerstandsfähigkeit eines ausgehärteten Lackfilmes gegen verschiedene Lösemittel festgestellt. Hierzu lässt man die Lösemittel für eine bestimmte Zeit auf die Lackoberfläche einwirken. Anschließend wird visuell und durch Abtasten mit der Hand beurteilt, ob und welche Veränderungen auf der Prüffläche aufgetreten sind. Der Lackfilm befindet sich in der Regel auf einer Glasplatte, andere Substrate sind ebenfalls möglich. Der Reagenzglasständer mit den Lösemitteln Xylol, 1-Methoxypropylacetat-2, Ethylacetat und Aceton (s.u.) wird so auf die Lackoberfläche aufgesetzt, dass die Öffnungen der Reagenzgläser mit den Wattepfropfen auf dem Film aufliegen. Wichtig ist die dadurch entstehende Benetzung der Lackoberfläche durch das Lösemittel. Nach der festgelegten Einwirkzeit der Lösemittel von 1 Minute und 5 Minuten wird der Reagenzglasständer von der Lackoberfläche entfernt. Anschließend werden die Lösemittelreste sofort mittels eines saugfähigen Papiers oder Textilgewebe entfernt. Man mustert nun sofort die Prüffläche nach behutsamem Kratzen mit dem Fingernagel visuell auf Veränderungen ab. Folgende Stufen werden unterschieden:
0 = unverändert
1 = Spur verändert z.B. nur sichtbare Veränderung
2 = gering verändert z.B. mit Fingernagel spürbare Erweichung feststellbar
3 = merklich verändert z.B. mit dem Fingernagel starke Erweichung feststellbar
4 = stark verändert z.B. mit dem Fingernagel bis zum Untergrund
5 = zerstört z.B. ohne Fremdeinwirkung Lackoberfläche zerstört

[0093] Die gefundenen Bewertungsstufen für die oben angegebenen Lösemittel werden in der folgenden Reihenfolge dokumentiert:
Beispiel 0000 (keine Veränderung)
Beispiel 0001 (sichtbare Veränderung nur bei Aceton)

[0094] Dabei beschreibt die Zahlenreihenfolge die Reihenfolger der ausgetesteten Lösungsmittel (Xylol, Methoxypropylacetat, Ethylacetat, Aceton)

Bestimmung der Kratzfestigkeit mittels Hammertest (Trockenverkratzung)

[0095] Die Verkratzung wird mit einem Hammer (Gewicht: 800 g ohne Stiel) durchgeführt, an dessen flacher Seite Stahlwolle oder Polishing Paper befestigt werden. Dazu wird der Hammer vorsichtig im rechten Winkel auf die beschichtete Oberfläche aufgesetzt und ohne zu verkanten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Beschichtung geführt. Es werden 10 Doppelhübe durchgeführt. Nach der Belastung mit dem Verkratzungsmedium wird die Prüffläche mit einem weichen Tuch gereinigt und anschließend der Glanz nach DIN EN ISO 2813 quer zur Verkratzungsrichtung gemessen. Es dürfen nur homogene Bereiche vermessen werden.

Anmerkungen zu den Beispielen:

[0096] Erfindungsgemäß modifizierte Polyisocyanate aus den Beispielen 5 bis 10 zeigten nach Abmischen mit Organosilicasol™ MEK-ST in den Beispielen 11 bis 19 sowie 21 kolloidal stabile, flüssige nicht sedimentierende, transparente oder transluzente Dispersionen aus denen sich bspw. mit Desmophen® 670 BA transparente Filme machen ließen. Hingegen trübten nicht erfindungsgemäß modifizierte Polyisocyanate in den Beispielen 22 bis 24 nach Zugabe von Organosilicasol™ MEK-ST stark ein.

[0097] In den Beispielen 23 und 24 wurden die vollständig blockierte Polyisocyanate Desmodur® VPLS 2253 und Desmodur® PL 340 mit Organosilicasol™ MEK-ST abgemischt. Die Polyisocyanat-Silica-Dispersionen trübten kurzfristig ein. Beispiel 18 basiert auf einem HDI-Isocyanurat, das erfindungsgemäß entsprechend Beispiel 5 zu 0,2 Val der NCO-Gruppen mit einem Aminosilan umgesetzt und die restlichen Gruppen mit 1,3-Dimethylpyrazol blockiert wurden. Dieses erfindungsgemäße Polyisocyanat zeigte hingegen nach Abmischen mit Organosilicasol™ MEK-ST keine Eintrübung.

[0098] In Beispiel 25 wurde das IPDI-Isocyanurat Desmodur® 24470 BA mit Organosilicasol™ MEK-ST abgemischt – es trat eine Trübung auf. Wurde Desmodur® 24470 BA hingegen erfindungsgemäß mit den Alkoxysi-

lanen aus Beispiel 1 oder 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan zu 0.05 oder 0.2 Val umgesetzt, so resultierten transparente Dispersionen nach Abmischung mit dem Organosol (Beispiele 12–16), auch wenn keine Restblockierung durchgeführt wurde.

[0099] In Tabelle 3 sind die lacktechnologischen Prüfungen aufgeführt. In Beispiel 25 wurde das alkoxysilamnodifizierte Polyisocyanat aus Beispiel 6 als Härterkomponente eingesetzt, in Beispiel 26 das erfindungsgemäße, entsprechende mit Organosilikasol modifizierte Alkoxysilan-Polyisocyanat aus 11 und in Beipiel 27 das ebenfalls den Beispielen 25 und 26 zugrundeliegende Desmodur® 24470 BA. Der nanopartikel-modifizierte, erfindungsgemäße Härter in Beispiel 26 führte zu einer Verbesserung des Eigenschaftsprofils des resultierenden Films. Pendeldämpfung, Lösemittelbeständigkeit gegen Ethylacetat und Aceton, Chemikalienbeständigkeit gegen Baumharz sowie die FAM-Beständigkeit (Nachstellung Superbenzin, entsprechend Fachausschuß Mineralöle) waren besser als der nanopartikelfreie Vergleich. In der Naßverkratzung war eine leichte Verbesserung im erfindungsgemäßen Beispiel 26 zu erkennen. Deutlich besser waren hier die Werte für die Trockenverkratzung (hoher rel. Restglanz vor und nach Reflow, niedriger Glanzverlust). Die Lagerstabilität der Lackmischung war ebenfalls verbessert (keine Eindickung).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung nanopartikelmodifizierter Polyisocyanate, bei dem
A) Polyisocyanate mit
B) Alkoxysilanen der Formel (I)

$$Q\text{-}Z\text{-}SiX_aY_{3-a} \qquad (I)$$

in welcher
Q eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe,
X eine hydrolysierbare Gruppe,
Y gleiche oder verschiedene Alkylgruppen
Z eine C_1-C_{12}-Alkylengruppe und
a eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,
umgesetzt werden, und anschließend
C) gegebenenfalls oberflächenmodifizierte anorganische Partikel mit einer mittels dynamischer Lichtstreuung in Teilchenzahlgewichtung bestimmten mittleren Partikelgröße von kleiner als 200 nm eindispergiert werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in A) Polyisocyanate auf Basis von IPDI, MDI, TDI, HDI oder deren Gemischen eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) die Gruppe Q eine gegenüber Isocyanaten unter Urethan-, Harnstoff- oder Thioharnstoffbildung reagierende Gruppe, X eine Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy-Gruppe, Y eine Methyl oder Ethyl-Gruppe, Z eine lineare oder verzweigte C_1-C_4-Alkylengruppe und a = 1 oder 2 ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxysilane der Formel (I) sekundäre Aminogruppen aufweisende Asparaginsäureester oder Di- bzw. Monoalkoxysilane sind.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von freien NCO-Gruppen der zu modifizierenden Polyisocyanate der Komponente A) zu den NCO-reaktiven Gruppen Q des Alkoxysilans der Formel (1) 1:0,01 bis 1:0,75 beträgt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Umsetzung mit B) die verbleibenden freien NCO-Gruppen mit einem Blockierungsmittel blockiert werden.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in C) anorganische Oxide, Mischoxide, Carbide, Boride und Nitride von Elementen der II bis IV Hauptgruppe und/oder Elemente der I bis VIII Nebengruppe des Periodensystems einschließlich der Lanthanide verwendet werden.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mittleren Partikelgrößen der Partikel 5 bis 50 nm betragen.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 90% aller in

C) eingesetzten Partikel die definierte Größe aufweisen.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel durch Silanisierung mit Alkoxysilanen und/oder Chlorsilanen oberflächenmodifiziert sind.

11. Nanopartikelmodifizierte Polyisocyanate erhältlich gemäß einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Polyurethansysteme erhältlich unter Verwendung von nanopartikelmodifizierten Polyisocyanaten gemäß Anspruch 11.

13. Polyurethansysteme gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass dies Polyurethanklebstoffe, Polyurethanlacke oder Polyurethanbeschichtungen sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen