

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
7. September 2012 (07.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/117099 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 273/18 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C07C 275/62 (2006.01) C08G 18/78 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/053660
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
2. März 2012 (02.03.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11156783.0 3. März 2011 (03.03.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** LESCHINSKI, Julia [DE/BE]; Avenue des Courses 16, B-1050 Ixelles (Bruxelles) (BE). MATTKE, Torsten [DE/DE]; Reiboldstraße 14D, 67251 Freinsheim (DE). WATERS, Gerrit [DE/DE]; Zähringerstrasse 74, 76133 Karlsruhe (DE). BINDER, Horst [DE/DE]; Schwimmbadstr.24, 68623 Lampertheim (DE). SCHÄFER, Harald [DE/DE]; Schauenburgweg 24, 68219 Mannheim (DE). KRONER, Matthias [DE/DE]; Brucknerstr. 25, 67304 Eisenberg (DE). BAYER, Alexander [DE/DE]; Zeppelinweg 6, 67117 Limburgerhof (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/117099 A1

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING POLYISOCYANATES CONTAINING BIURET GROUPS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIURETGRUPPENHALTIGEN POLYISOCYANATEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to a process for preparing polyisocyanates containing biuret groups from di- or polyisocyanates with diamines.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von biuretrgruppenhaltigen Polyisocyanaten aus Di- oder Polyisocyanaten mit Diaminen.

Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten aus Di- oder Polyisocyanaten mit Diaminen.

DE 196 33 404 beschreibt die Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten unter Verwendung eines Mischelements mit hoher Scherwirkung. In der Anmeldung
10 wird die Verwendung saurer Katalysatoren bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser oder tert.-Butanol genannt. Nachteilig an der Zudosierung von Wasser oder wasserabspaltenden Mitteln ist der Abbau von Isocyanatgruppen zu Amingruppen, wobei die Isocyanate technisch aus den korrespondierenden Aminen hergestellt werden.
15 Nachteilig ist auch die Bildung von Reaktionsgasen, insbesondere Kohlenstoffdioxid und Isobuten, während der Reaktion, was zu einem gasförmig-flüssigen Reaktionsgemisch und einem Abgasstrom führt. Die explizit durchgeführten Beispiele ohne Wasser sind durchweg bei einer hohen Temperatur durchgeführt worden und führen zu leicht gefärbten Produkten. Isobuten respektive der Abgasstrom müssen zudem in einer
20 technisch dafür vorgesehenen Anlage verbrannt werden.

Wasser oder tert.-Butanol und andere unter den Reaktionsbedingungen der Biuretisierung Wasser abspaltende Verbindungen werden im Folgenden als Biuretisierungsmittel bezeichnet.

- 25 EP-A1 716 080 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Isocyanaten aus Isocyanaten und Wasser oder Wasserdampf, wobei das Wasser zur Steuerung der Reaktion in feindisperser Form eingebracht wird.

DE 10 2004 060739 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten unter Zugabe von z.B. Wasser als Biuretisierungsmittel unter hoher Scherung. Dieses Verfahren zeigt die üblichen Nachteile der Biuretisierung mit Hilfe eines Biuretisierungsmittels.

35 Als Alternative zu den bisher beschriebenen Verfahren unter Zugabe von Biuretisierungsmitteln wurde auch die Herstellung von Polyisocyanaten auf Biuretbasis durch Reaktion von Diisocyanaten und Diamin untersucht. Der erste Vorteil dieser Verfahren gegenüber der Reaktion von Diisocyanat mit Biuretisierungsmitteln besteht darin, dass als unerwünschte Nebenprodukte weder Isobuten (aus tert.-Butanol) noch Kohlendioxid entstehen.

40 Der zweite Vorteil ist, dass der Einsatzstoff Diisocyanat zu theoretisch ungefähr einem Sechstel durch den (im Vergleich zum Diisocyanat billigeren) Einsatzstoff Diamin ersetzt wird. Üblicherweise wird das Diisocyanat durch aufwändige Phosgenierung oder auf einem phosgenfreien Weg aus dem Diamin hergestellt. Verfahren unter Verwen-

dung von Diisocyanaten und Diaminen sind also im Vergleich zur Umsetzung mit Wasser anzustreben, da bei einem Teil des Einsatzstoffes auf die Umwandlung des Diamins in das Isocyanat verzichtet werden kann.

- 5 Nachteilig ist zunächst, dass nach der Vermischung von Diamin und Diisocyanat in der Regel suspendierte Feststoffe entstehen, die im Laufe der weiteren Reaktion nicht oder nur schwer gelöst werden bzw. zum biuretgruppenhaltigen Polyisocyanat weiterreagieren können. Sind die Feststoffe zu viel und / oder zu groß kann es in der Apparatur zu Materialablagerungen und Verstopfungen kommen, oder ein trübes Produkt entstehen,
10 bzw. der Nachtemperaufwand zur Umsetzung in lösliche Biurete zu lang werden oder zu hohe Temperaturen benötigen.

- DE 22 61 065 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten aus Diisocyanat und Amin. Nachteilig sind die hohen Verweilzeiten des
15 Reaktionsgemischs (siehe Beispiel 16 der Anmeldung), die unwirtschaftlich sind, und zu einer nicht akzeptablen Verfärbung des Produkts führen. Dieses Verfahren führt auch zu unlöslichen gelartigen Nebenkomponenten (siehe DE 26 09 995, Seite 4).

- DE 2 609 995 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten durch gasförmiges Einleiten von Diaminen in Diisocyanate bei Temperaturen von 100 bis 250 °C. Nachteilig sind die thermische Beanspruchung beim Verdampfen der Diamine, respektive der Extraaufwand bei der Verwendung von Vakuum. Nachteilig bei Beteiligung von Gasen ist die Stofftransportlimitierung zwischen Gas- und Flüssigphase mit negativem Einfluss auf die Raum-Zeitausbeute. Nach diesem
20 Verfahren sind zur Farbaufbesserung eine 6 bis 10-stündige Wärmebehandlung bei 120 – 195 °C, bevorzugt 160 – 180 °C erforderlich, wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute verschlechtert wird.

- EP 3 505 beschreibt die Herstellung von Biureten auf Basis von Diisocyanaten und Diamin in einer Glattstrahldüsenmischeinrichtung, in der die Edukte unter hoher Mischleistung vermischt werden. Nachteilig bei dem Verfahren ist die Verwendung hoher Reaktionstemperaturen bis zu 250 °C. Zudem ist eine spezielle Apparatur notwendig (Glattstrahldüse). Es treten insbesondere bei 1,6-Hexamethyldiisocyanat höhere Oligomere und Nebenprodukte auf, die zu einer Erhöhung der Viskosität, unerwünschter Erniedrigung des NCO-Gehalts, sowie zu einer schlechteren Verdünnbarkeit mit unpolaren Lösungsmitteln führt (vgl. EP 277 353, Seite 2).
35

- EP 12 973 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten unter Verwendung starker, mit Isocyanaten gemischte Carbamidsäureanhydride bildender Säuren. Nachteilig sind die hohen Verweilzeiten des Reaktionsgemischs zur Erreichung einer klaren biuretgruppenhaltigen Flüssigkeit, die zu einer nicht akzeptablen Verfärbung des Produkts führen.
40

EP 277 353 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten, bei dem die Reaktionspartner bei Temperaturen oberhalb von 250 °C zur Reaktion gebracht werden. Diese zeichnen sich immer noch durch eine leicht verminderte Monomerenstabilität und verminderte Verdünnungsstabilität aus (vgl. EP 1 158 013, Seite 2).

EP 1 158 013 beschreibt die Herstellung von Biureten auf Basis von Diisocyanaten und Diaminen bei Temperaturen oberhalb von 170 °C in Anwesenheit einer sauer reagierenden Substanz als Katalysator. In den Beispielen wird die Vermischung der Komponenten in einer nicht genauer spezifizierten Mischkammer mit schneller Aufheizung der Einsatzstoffe beschrieben. Es können allgemein nicht näher bezeichnete statische und dynamische Aggregate des Standes der Technik zum Einsatz kommen, jedoch ist als Mischkammer ein einfaches Reaktionsrohr ohne jegliche Einbauten bevorzugt. Nachteilig an diesem Verfahren ist wie bei EP 277 353 die höhere Farbzahl im Vergleich zu Produkten, die nach den Verfahren unter Einsatz von Biuretisierungsmitteln hergestellt werden. Nachteilig wirkt sich auch die in den Beispielen genannte immer noch hohe Temperatur auf Produktstabilität und Farbbildung aus, sowie ein dafür notwendiger hoher Energieverbrauch. Die HDI-Zufuhrtemperatur liegt bei 250 bzw. 230 °C (Beispiel 2). Die Temperatur der Mischung steigt auf 280 bzw. 260 °C an (vgl. EP 2 287 151, Vergleichsbeispiel 2 entsprechend EP 1 158 013). Eine sehr schnelle Abkühlung der Mischung ist notwendig, da die Mischungen bei der Temperatur nicht stabil sind.

EP 2 287 151 bezieht sich auf die EP 1 158 013. Sie unterscheidet sich dahingehend, dass ein Teilstrom des Hexamethyldiisocyanat erst in einer zweiten Stufe zugegeben wird. Dies hat Vorteile in besserer Variabilität der Mischungsverhältnisse von Hexamethyldiisocyanat und Hexamethyldiamin bei konstantem Volumenstrom in der ersten Stufe, höherer möglicher Katalysatorkonzentration bei der Durchmischung von Hexamethyldiisocyanat und Hexamethyldiamin, und Nutzung der zweiten Menge Hexamethyldiisocyanat zum Abkühlen der Reaktionsmischung. Die Maximaltemperatur liegt bei 255 °C, was nachteilig für Farbbildung und Stabilität bei dieser Temperatur ist.

DE-C1 197 07 576 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen aromatischen Polyisocyanaten aus Isocyanaten und Diaminen, in dem Diamin und Isocyanat in einer einfachen Mischkammer miteinander zur Reaktion gebracht werden und anschließend in einem einstufigen Rührkessel oder gegebenenfalls auch einer mehrstufigen Rührkesselkaskade ausreagiert werden.

EP 918809 (= US 6414184) beschreibt die Herstellung von Biureten aus Isocyanaten und den korrespondierenden Aminen bzw. Wasser oder wasserabspaltenden Mitteln in dem die Reaktanden in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander in Kontakt gebracht werden. Genannt werden Rotor-Stator Elemente, Ultra-Turrax, Intensivmischer und Scherscheibenmischer. Die Wirkfunktion (über Zentrifugalkräfte) eines

rotierenden Festbettreaktors unterscheidet sich signifikant davon durch Abwesenheit eines Stators im Bereich der Mischung.

5 WO 2008/110492 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten, in dem Diamin und Diisocyanat in einer Mischeinrichtung mit einer Mindestmischarbeit miteinander vermischt werden. Als Mischeinrichtungen werden verschiedene Mischeinrichtungen genannt, explizit offenbart wird eine Vermischung der Komponenten in einer Mischpumpe.

10 Es fehlt jedoch an einer konkreten Lehre, welche technischen Apparate für eine solche Vermischung eingesetzt werden können.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, technische Apparate zur Herstellung von Biureten aus Isocyanaten und Diaminen zur Verfügung zu stellen, mit dem farblosere Produkte als unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bzw. unter Einsatz von Apparaten aus dem Stand der Technik, der die biuretisierungsmittelfreie Herstellung von Biureten umfasst, erhalten werden, wobei die Lagerstabilität gemäß dem Stand der Technik zumindest beibehalten werden soll.

20 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten aus

- a) mindestens einem (cyclo)aliphatischen Di- und/oder Polyisocyanat,
- b) mindestens einem (cyclo)aliphatischen Diamin mit zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen,
- 25 c) optional mindestens einer Säure und
- d) optional mindestens einem Lösungsmittel,
- e) optional in Gegenwart von Wasser oder mindestens einer wasserabspaltenden Verbindung, sowie
- f) optional mindestens eines Stabilisators ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Ammoniak, Biuret, Harnstoffderivaten und Carbonsäureamiden,
- 30 umfassend
- i) Vermischen der Komponenten a), b) und optional c) sowie optional d) und/oder e) und/oder f) in einer Mischeinrichtung und
- ii) Leiten des aus i) erhaltenen Reaktionsgemisches in mindestens eine Reaktions-
35 apparatur, in dem man das Reaktionsgemisch thermisch behandelt,

wobei es sich bei der Mischeinrichtung um mindestens einen rotierenden Festbettreaktor mit einer auf die flüssige Phase in der Mischeinrichtung wirkenden Beschleunigung mindestens 100 g handelt. Unter "g" wird darin die Erdbeschleunigung mit einem Wert
40 von 9,81 m/s² verstanden.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. Apparats biuretgruppenhaltige Polyisocyanate geringer Farb-

zahl mit weniger Problemen mit Feststoffbildung erhalten werden können als mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

5 Die Packung eines rotierenden Festbettreaktors ist eine zusätzliche Reaktionszone, über welche die anderen Mischer wie Rotor-Stator Elemente, Ultra-Turrax, Intensivmischer und Scherscheibenmischer nicht verfügen. Es kommt zur Mehrfachmischung auf verschiedenen Packungselementen. Die Verweilzeit in der Hochscherzone ist in einem rotierenden Festbettreaktor deutlich länger als bei den anderen Mischeinrichtungen.

10 Durch die Mischung im rotierenden Festbettreaktor entstehen weniger und feinere Agglomerate als mit alternativen Verfahren. Durch gute Vermischung kann die Feststoffbildung minimiert werden.

Es stellt daher einen weiteren Vorteil der vorliegenden Erfindung dar, dass mittels des rotierenden Festbettreaktors durch Reaktion von Diamin und Diisocyanat klare Produkte mit guter bzw. verbesserter Lagerstabilität in Verdünnung in Lösungsmitteln (z.B. 15 40%-ig bezogen auf Biuret und darunter) erhalten werden können.

Als Di- und Polyisocyanate a) für das erfindungsgemäße Verfahren sind (cyclo)aliphatische Isocyanate geeignet, also solche Verbindungen, die mindestens 2, bevorzugt 20 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 und insbesondere genau 2 Isocyanatgruppen aufweisen, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die Teil eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Systems sind.

25 Geeignete Diisocyanate sind bevorzugt Diisocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen.

Cycloaliphatische Isocyanate sind solche, die mindestens ein cycloaliphatisches Ringsystem enthalten.

30 Aliphatische Isocyanate sind solche, die ausschließlich gerade oder verzweigte Ketten enthalten, also acyclische Verbindungen.

Die Begriffe "aliphatisch" und "cycloaliphatisch" werden in dieser Schrift als (cyclo)aliphatisch zusammengefasst.

35 Besonders bevorzugt sind als aliphatische Diisocyanate Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylendiisocyanat, 2,4,4- und/oder 2,2,4-Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, und als cycloaliphatische Diisocyanate 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 40 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie 3 (bzw. 4), 8 (bzw.

9)-Bis(isocyanatomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-Isomerengemische. Bevorzugt handelt es sich bei den aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten um Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, besonders bevorzugt um Hexamethylendiisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

5

2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat fallen dabei produktionsbedingt zumeist als Isomerengemisch im Verhältnis 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,2:1 – 1:1,2, besonders bevorzugt 1,1:1 – 1:1,1 und ganz besonders bevorzugt 1:1 an.

- 10 Diisocyanate können industriell z.B. durch Phosgenierung von Diaminen nach den in DE-PS 20 05 309 und DE-OS 2 404 773 beschriebenen Verfahren oder durch ein phosgenfreies Verfahren (Spaltung von Urethanen) wie beschrieben in der EP-B-0 126 299 (US-A-4 596 678), EP-B-0 126 300 (US-A-4 596 679), EP-A-0 355 443 (US-A-5 087 739) sowie in der EP-A-0 568 782 beschrieben hergestellt werden. Erfindungsgemäß spielt es keine Rolle, ob das eingesetzte Isocyanat nach einem phosgenfreien oder einem phosgenhaltigen Herstellungsweg erhalten worden ist.

- 20 Diisocyanate aus beiden Herstellungsverfahren sind gleichermaßen bevorzugt. Isocyanate, die aus einem Phosgenierungsprozess stammen, weisen häufig einen Gesamtchlorgehalt von 100-800 mg/kg auf (nach Wickbold), wohingegen die phosgenfrei hergestellten Isocyanate, einen Gesamtchlorgehalt von weniger als 80 mg/kg aufweisen, bevorzugt weniger als 60, besonders bevorzugt weniger als 40, ganz besonders bevorzugt weniger als 20 und insbesondere weniger als 10 mg/kg.

25

Der Gesamtbromgehalt (nach Wickbold) beträgt in der Regel weniger als 100 mg/kg, bevorzugt weniger als 50 mg/kg und speziell weniger als 20 mg/kg.

- 30 Der Gehalt an hydrolysierbarem Chlor wird bestimmt gemäß der ASTM D4663-98 und beträgt weniger als 200 ppm, bevorzugt weniger als 40 ppm, besonders bevorzugt weniger als 30 ppm und ganz besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.ppm.

- Die biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate werden durch Vermischung mit mindestens einem, bevorzugt genau einem Diamin b) umgesetzt.

35

- Typische organische Diamine mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen primären und/oder sekundären Aminogruppen haben ein Molekulargewicht unter 300. Beispiele sind 1,2-Diaminoethan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diamino-1,1-dimethyl-propan, 1,3-Diamino-2,2-dimethyl-propan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, Neopentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 40 1,6-Diaminohexan, 1,6-Diamino-2,2,4-trimethylhexan und/oder 1,6-Diamino-2,4,4-trimethylhexan, 1,4- und/oder 1,5-Diaminohexan, 1,1-Bis(aminomethyl)-cyclopentan, 2,4- und/oder 2,6-Diamino-1-methylcyclohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-amino-

methylcyclohexan (Isophorondiamin), 1,2-Bis(aminomethyl)-4-methylcyclohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,3- und/oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, Tetramethylxylolendiamin (TMXDA). Beliebige Gemische derartiger Diamine können ebenfalls eingesetzt werden. 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin und 1,6-Diaminohexan sind besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt sind Isophorondiamin und 1,6-Diaminohexan und insbesondere 1,6-Diaminohexan.

Ferner können auch Diamine von Polyethern, bevorzugt Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen eingesetzt werden, von denen 3-Oxapentan-1,5-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, Propylenoxid-Derivate wie Jeffamine® bzw. Polyetheramin D 230, D 400, D 2000, D 4000 der Firmen Huntsman bzw. BASF SE, Polyethylen-/polypropylen-Derivate wie Jeffamine® EDR-176, ED-600, ED-900, ED-2003, HK-511, sowie Polytetrahydrofuran-Derivate wie Polytetrahydrofuranamin 1700, sowie Polytetrahydrofuran-polypropyleneglycol-Derivate wie Jeffamine® THF-100, THF-140, XTJ-542, XTJ-559 bevorzugt sind. Denkbar ist jeweils auch der Einsatz von Mischungen.

Ebenfalls einsetzbar sind Triamine, beispielsweise Polyethertriamine wie 3-Aminomethyl-1,6-hexamethylendiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octanmethylendiamin, Polyetheramin z.B. der BASF SE.

Ein Vorteil der Direktbiuretisierung, also der direkten Umsetzung von Aminen mit Isocyanaten zu Biureten ist, dass durch Einsatz von Aminen anstelle von Wasser darauf verzichtet wird, zunächst Amin zu Isocyanat aufzubauen und es anschließend durch Wasser wieder zum Amin zu hydrolysieren.

Ferner kann durch den Verzicht auf Hydrolyse auf die Bildung von Reaktionsgasen, insbesondere Kohlendioxid (und Isobuten) als Nebenprodukt der Reaktion und im Abgas verzichtet werden.

Ein weiterer Vorteil der Direktbiuretisierung ist, dass sich die Auswahl der Amine nicht auf die durch die Verfügbarkeit von Isocyanat-Monomeren (durch deren Hydrolyse) vorgegebene Amine beschränkt.

Ein weiterer Vorteil der Direktbiuretisierung ist, dass auch nicht die gleichen Grundkörper wie bei den Isocyanat-Monomeren eingesetzt werden müssen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die genannten Isocyanate a) und Diamine b) in solchen Mengenverhältnissen zur Umsetzung gebracht, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Aminogruppen von mindestens 4:1, vorzugsweise von 4:1 bis 50:1, besonders bevorzugt von 5:1 bis 40:1 und insbesondere 5:1 bis 30:1 entsprechen, wobei die primären Aminogruppen als mono-

funktionelle Gruppen in die Berechnung eingehen. Diese Daten beziehen sich auf die eingesetzten Rohstoffe.

5 Der Umsatz der Gesamtmasse an Isocyanaten a) liegt bevorzugt zwischen 5 und 70 %, bevorzugt zwischen 10 und 55 %, besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 %. Das Diamin b) wird bei der Reaktion vollständig umgesetzt, und der Überschuss Isocyanat a) abdestilliert.

10 Das Diamin b) kann flüssig oder gasförmig in die Reaktion eindosiert werden, bevorzugt flüssig.

Die Reaktion kann optional in Gegenwart mindestens eines Katalysators c) durchgeführt werden.

15 Es stellt einen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, dass auf einen Katalysator verzichtet werden kann.

Es stellt jedoch eine mögliche Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, dass ein Katalysator anwesend ist.

20

Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform dar, dass bei einer Temperatur oberhalb von 170 °C auf die Zudosierung eines Katalysators verzichtet werden kann.

25 In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform kann bei einer Temperatur bis zu 190, insbesondere bis zu 180 °C, insbesondere bis zu 170 °C die Reaktion durch Zudosierung eines Katalysators beschleunigt werden.

30 Dabei kann es sich beispielsweise um OH-acide Verbindungen handeln, wie bekannt aus der DE-A1 44 43 885. Diese haben den Vorteil, dass sie schwerflüchtig sind und deshalb, gegebenenfalls als Salze, aus dem Produktgemisch abfiltriert werden können oder als nicht störende Verbindungen im Endprodukt verbleiben und während der Reaktion ebenfalls nicht störende Zersetzungs- oder Nebenprodukte bilden. Ein weiterer Vorteil ist die gute katalytische Aktivität der Säuren.

35 Als Katalysatoren kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren beliebige Säuren, vorzugsweise Protonensäuren, mit einem pKs-Wert < 10, besonders bevorzugt < 9 und ganz besonders bevorzugt < 8 zum Einsatz.

40 Als Protonensäuren kommen beispielsweise Hydrogensulfate in Betracht, insbesondere Tetralkylammoniumhydrogensulfate, deren aliphatische, verzweigt aliphatische oder araliphatische Reste 1 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20, Kohlenstoffatome aufweisen.

Weitere Beispiele sind Sulfonsäuren, wie z.B. Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Propansulfonsäure, 2- bzw. 4-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Cyclododecansulfonsäure, Camphersulfonsäure oder Naphthalin-1- oder -2-sulfonsäure, oder auch Mono- und Dicarbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butter-
5 säure, Pivalinsäure, Stearinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure oder Phthalsäure.

Unter diesen sind die genannten Dicarbonsäuren weniger bevorzugt, soweit sie unter den Reaktionsbedingungen signifikant, beispielsweise zu mehr als 10 mol% bzgl. der
10 eingesetzten Menge, bevorzugt zu mehr als 8 mol%, besonders bevorzugt zu mehr als 5 mol% und ganz besonders bevorzugt zu mehr als 3 mol%, Wasser freisetzen, da sich aus diesen durch Anhydridbildung Wasser als Biuretisierungsmittel freisetzen kann.

15 Die beispielsweise in EP-A-259 233 beschriebenen (ar)aliphatischen Carbonsäuren erweisen sich als weniger wirksam.

Bevorzugt eingesetzt werden und haben sich besonders bewährt: Phosphorsäuren und/oder deren (Mono- und/oder) Dialkylester oder -arylester und/oder Hydrogensulfate.
20 Verwendet werden vorzugsweise Mono- und/oder Dialkylester oder -arylester der Phosphorsäure, deren aliphatische, verzweigt aliphatische, araliphatische oder aromatische Reste 1 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20, Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugt kommen Di-iso-propylphosphat, Di-(2-ethylhexyl)phosphat, Di-(n-butyl)phosphat und Di-hexadecylphosphat zur Anwendung.

25 In einer weiteren Form können niedervalente saure Derivate der Phosphorsäure, beispielsweise phosphorige Säure eingesetzt werden.

In einer weiteren Form enthält die Packung katalytisch wirksame Festkomponenten wie
30 acide Ionenaustauscher. Diese können einen dem Rohstoffstrom zugegebenen Katalysator ganz oder teilweise ersetzen.

Diese Säuren kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt
35 von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Diisocyanaten. Die Säuren können gelöst oder dispergiert in einem geeigneten Lösungsmittel zugegeben werden. Vorzugsweise werden die Säuren in Substanz zugegeben.

Als Katalysator können ferner beispielsweise starke anorganische Lewis- oder
40 Brønstedt-Säuren, wie beispielsweise Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Schwefelsäure, Phosphorige Säure, Salzsäure und/oder Salze aus stickstoffhaltigen Basen und anorganischen und/oder organischen Säuren, wie sie beschrieben sind in DE-A-19 31 055,

Seite 3, letzter Absatz bis Seite 6, erster ganzer Absatz, was hiermit durch Referenznahme Gegenstand der vorliegenden Offenbarung sei, eingesetzt werden.

5 Falls gewünscht, kann zusätzlich noch eine kleine Menge eines Stabilisators f) zugesetzt werden ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Ammoniak, Biuret, Harnstoffderivaten oder Carbonsäureamiden, wie sie beschrieben sind in WO 96/25444, bevorzugt Harnstoff, N-Methylharnstoff, N-Ethylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, N,N-Diethylharnstoff, N,N'-Diethylharnstoff, Ethylenharnstoff oder Phenylharnstoff, besonders bevorzugt ist Harnstoff.

10

Die oben genannten Stabilisatoren, z.B. Harnstoff, können gegebenenfalls auch in Wasser oder Lösungsmittel gelöst sein. Wenn das Verfahren in Abwesenheit von CO₂ durchgeführt werden soll, ist Wasser als Lösungsmittel weniger bevorzugt.

15 Derartige Stabilisatoren werden in Mengen von 0,01 – 2,0, bevorzugt 0,05 – 1 mol%, bezogen auf die Isocyanatgruppen in (a) eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Stabilisatoren in mindestens einem Lösungsmittel d) gelöst oder dispergiert, wie sie nachfolgend aufgeführt sind.

20

Um die Bildung von unlöslichen Polyharnstoffen noch besser zu unterdrücken, können gegebenenfalls zusätzlich Lösungsmittel d) als Lösungsvermittler verwendet werden. Hierfür geeignet sind beispielsweise Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran; Alkoxyalkylcarboxylate wie z.B. Triethylenglykoldiacetat, Butylacetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 25 Methoxyethyl-2-acetat, Propylenglykoldiacetat; Ketone wie 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, aromatische Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, Xylol, Aromatengemische mit 8-20 Kohlenstoffatomen, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Hexan, Kohlenwasserstoffgemische, und/oder Trialkylphosphate. Bevorzugt sind weiterhin N-Methylpyrrolidon und andere N-(Cyclo)alkylpyrrolidone, wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-n-Butylpyrrolidon und N-Cyclohexylpyrrolidon.

30

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Trimethylphosphat, Tri-n-butylphosphat und Triethylphosphat.

35 Es können auch beliebige Mischungen der Lösungsmittel eingesetzt werden.

Wird ein Lösungsmittel eingesetzt, so wird bevorzugt das Diamin in diesem gelöst und diese Diaminlösung in die Reaktion geführt. In diesem Fall beträgt die Konzentration des Diamins in dem Lösungsmittel von 2 bis 100 Gew% (Lösungsmittelfrei), bevorzugt 5 40 bis 30 Gew%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew% und ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew%.

Es stellt jedoch eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchzuführen.

5 Bei der Verbindung e) kann es sich um flüssiges oder dampfförmiges Wasser oder mindestens eine wasserabspaltende Verbindung handeln. Letztere können beispielsweise tert.-Butanol oder Dicarbonsäuren sein, die durch Anhydridbildung Wasser freisetzen können, oder Verbindungen, die Kristallwasser enthalten sein. Die Zugabe solcher Verbindungen ist weniger bevorzugt.

10 Das Reaktionsgemisch kann auch noch zusätzliche Inertgasströme enthalten, z.B. einen flüssigen oder gasförmigen Inertstrom enthalten. Bevorzugt wird der Inertstrom gasförmig zugegeben. Als Inertmedium kommen alle Gase in Frage, die nicht wesentlich, d.h. bei den Reaktionsbedingungen zu weniger als 5 mol%, bevorzugt zu weniger als 2 mol%, besonders bevorzugt zu weniger als 1 mol% mit dem Isocyanatstrom, dem aminhaltigen Strom und/oder dem Katalysator reagieren. Beispiele dafür sind CO, N₂,
15 He, Ar, Kohlenwasserstoffe, wie Methan etc., sowie deren Mischungen. Bevorzugt werden Argon und/oder Stickstoff eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Stickstoff eingesetzt.

20 Als Mischeinrichtung in Stufe i) werden erfindungsgemäß rotierende Festbettreaktoren verwendet.

Unter einem rotierenden Festbettreaktor (engl.: Rotating Packed Bed oder auch Hi-Gee-Reaktor) wird erfindungsgemäß ein Reaktor verstanden, in dem eine flüssige
25 Phase mit einer Differenz in der Relativgeschwindigkeit auf ein rotierendes festes Element trifft, was zu einer Zerteilung und Vermischung der flüssigen Phase führt.

Bevorzugte rotierende Festbettreaktoren weisen als rotierendes festes Element strukturierte oder unstrukturierte Packungen auf, mit denen die Vermischung der flüssigen
30 Phase erfolgt.

In einer bevorzugten Form enthält der Reaktor eine kontinuierliche Gasphase. Dabei kommt es auf der Packung zu einer starken Film- und Tropfenströmung. Filmströmung bedeutet ein Dreiphasensystem aus Packung, Flüssigkeit und Gasphase. Tropfenströmung bedeutet ein Zweiphasensystem flüssig-gasförmig (oder flüssig-flüssig),
35 wenn nach erster Mischung von Polyisocyanat- und Diamin-Komponente deren Gemische von den Abrisskanten der Packung weiter nach außen fliegen. Das Vorliegen einer Gasphase erlaubt eine Film- und Dreiphasenbildung. Die Gasphase muss dabei zumindest in einem solchen Ausmaß anwesend sein, dass innerhalb der Packung eine kontinuierliche Gasphase vorliegt.

40 In Figur 1 ist eine beispielhafte schematische Ausführungsform eines rotierenden Festbettreaktors, wie er für die vorliegende Erfindung eingesetzt werden kann, dargestellt.

Die Bezugszeichen lauten darin wie folgt:

- 1 Flüssigkeitsaufgabe ((cyclo)aliphatisches Di- und/oder Polyisocyanat a) und (cyclo)aliphatisches Diamin b)
- 5 2 Packung/Rotor
- 3 Gehäuse
- 4 Gasauslass (über Hohlwelle)
- 5 Flüssigkeitsauslass
- 6 Antriebswelle
- 10 7 Gaseinlass (z.B. für Inertgas)

R₁: Gehäuseradius

R₂: Äußerer Radius zwischen Drehachse und Packung, Dicke der Mischzone

R₃: Innerer Radius zwischen Drehachse und Packung

15 H₁: Gehäusehöhe

H₂: Packungshöhe

Als Elemente 2 seien hier beispielsweise strukturierte Einbauten wie Packungen (u.a. auch aus Drahtnetzen und Geweben), statische Mischer, Trennbleche, Metallplatten (dünn, gewellt und/oder gelocht) als auch unstrukturierte poröse Systeme wie Schüt-

20 tungen aus Füllkörpern oder offenporige Schaumstrukturen genannt.

Die Packungen können optional durch Stege stabilisiert sein. In einer bevorzugten Form sind solche Stege nicht vorhanden um potentielle Feststoffablagerungen zu vermeiden.

25 Der rotierende Festbettreaktor hat den Vorteil dass seine Höhe H₂ durch Einbau fixer Elemente gegenüber Teilen der Packung variabel eingestellt werden kann. Dies erlaubt bei variablem Volumenstrom im Mischreaktor gleiches Geschwindigkeitsprofil.

(Cyclo)aliphatisches Di- und/oder Polyisocyanat a) und (cyclo)aliphatisches Diamin b) werden getrennt dosiert. Diese können beispielsweise über mehrere separate Düsen oder Lanzen zugeführt werden

Der Flüssigkeitsstrom bewegt sich nach Dosierung von (cyclo)aliphatischem Di- und/oder Polyisocyanat und (cyclo)aliphatischem Diamin von der Mitte über die Packung nach außen, um dann in gemischter und zumindest partiell reagierter Form über den Flüssigkeitsauslass aus der Mischeinrichtung abzufließen.

Erfindungsgemäß beträgt die auf die flüssige Phase in der Mischeinrichtung wirkende Beschleunigung mindestens 100 g, bevorzugt 100 – 2000 g, besonders bevorzugt 500 – 1000 g. Durch die hohe Beschleunigung werden Staueffekte der Flüssigkeit im Gegenstrom vermindert. Damit können Durchsatz und Raumzeitausbeute gesteigert werden.

Die Geschwindigkeit der Flüssigphase in der Mischeinrichtung beträgt in der Regel 0,001 - 1 m/s, bevorzugt 0,003 – 0,05 m/s.

Die Zugabe von Inertgasen ist bevorzugt um die Präsenz einer Gasphase im rotierenden Festbettreaktor soweit zu gewährleisten, dass die Packung nicht geflutet ist und somit eine gute Mischung zu gewährleisten.

In einer weiteren Verfahrensoption wird ohne Inertgas gearbeitet. Bei ausreichend hoher Rotationsgeschwindigkeit in Bezug auf die Zugabe der Teilströme kann sich auch so eine Gasphase mit Unterdruck in der Apparatur ausbilden.

In der in Figur 1 dargestellten Ausführung wird der Gasstrom über das Gehäuse appliziert, durchläuft die Packung im Gegenstrom zum Flüssigkeitsstrom und tritt über die Hohlwelle wieder aus.

Die Flüssigkeitsaufgabe findet in der Regel bei Temperaturen von mindestens 30°C oberhalb des Schmelzpunkts der Amine statt, bei Hexamethyldiamin bevorzugt oberhalb von 60 °C, insbesondere oberhalb von 80 °C.

Bevorzugt findet die Vermischung oberhalb von 120, besonders oberhalb von 140 °C Austrittstemperatur aus dem rotierenden Festbettreaktor i) statt. Die Obergrenze der Temperatur ist bevorzugt so gewählt, dass sie am Flüssigkeitsauslass von i) nicht höher ist als die im nachfolgenden Reaktionsreaktor ii). Dabei muss die Exothermie bei der Reaktion von (cyclo)aliphatischem Di- und/oder Polyisocyanat (a) und (cyclo)aliphatischen Diamin (b) im rotierenden Festbettreaktor berücksichtigt werden.

Die obere Grenze der Temperatur des Reaktionsgemischs während der Vermischung i) liegt bei weniger als 270 °C, bevorzugt bei nicht mehr als 250 °C.

In einer bevorzugten Variante liegt die Temperatur bei nicht mehr als 200 °C.

Der Absolutdruck am Ausgang der Mischeinrichtung liegt im Bereich von 0,3 bar bis 10 bar, bevorzugt von 0,6 bar bis 7 bar, besonders bevorzugt von 0,8 bar bis 5 bar.

In der Mischeinrichtung werden die Edukte a) und b) und der Katalysator c) mit oder ohne Lösungsmittel und mit oder ohne Inertgas und mit oder ohne Verbindung e) vermischt.

Als Reaktionsapparatur für die Stufe ii) können alle üblichen Verweilzeitreaktoren, wie Rührkessel, Strahlschlaufenreaktoren, Rohrreaktoren, Behälter, Kolonnen eingesetzt werden. Es sind auch Kombinationen oder mehrfache Verwendung der Apparatearten möglich. Z.B. kann ein Rührkessel mit einem Rohrreaktor kombiniert werden. In dem Prozess kann als Reaktionsapparatur auch eine Kaskade von Rührkesseln verwendet werden.

Wenn es sich bei der Reaktionsapparatur um einen oder mehrere Rührkessel handelt, so wird der Strömungszustand bevorzugt so eingestellt, dass die den Leistungseintrag kennzeichnende Newton-Zahl nicht umgekehrt proportional von der mit dem Rührerdurchmesser gebildeten Reynolds-Zahl bei Variation der Drehzahl abhängt. Besonders

bevorzugt wird der Strömungszustand so eingestellt, dass die Newton-Zahl nicht von der Reynolds-Zahl bei Variation der Drehzahl abhängt.

5 Wenn es sich um einen Rohrreaktor ohne Einbauten handelt, so ist die Reynolds-Zahl bevorzugt mindestens 2300, besonders bevorzugt mindestens 2700, ganz bevorzugt mindestens 3000, insbesondere mindestens 4000, mindestens 7000 oder speziell mindestens 10000.

10 Bevorzugt wird mindestens ein längs durchströmter Rührkessel mit einem Durchmesser zu Längenverhältnis von 1 zu 1,2 bis 1 zu 10, bevorzugt von 1 zu 1,5 bis 1 zu 6 verwendet.

15 Der volumenspezifische Leistungseintrag in diesem Rührkessel sollte bei mindestens 0,1 Watt/l, bevorzugt mindestens 0,3, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Watt/l liegen. In der Regel sind bis 20 Watt/l, bevorzugt bis 6 Watt/l und besonders bevorzugt bis 2 Watt/l ausreichend.

20 Die Leistung kann über alle möglichen Rührertypen, wie Schrägblatt, Anker, Scheiben, Turbinen, Balken-Rührer eingetragen werden. Bevorzugt werden Scheiben- und Turbinen-Rührer eingesetzt.

25 Es können auch mehrere Rührer auf der Welle installiert sein. Bevorzugt wird pro Segment der Kaskade ein Rührer auf der Welle verwendet. Der Durchmesser der Rührer-elemente beträgt das 0,1 bis 0,9 fache des Rührkesseldurchmessers, bevorzugt das 0,2 bis 0,6 fache des Rührkesseldurchmessers.

30 Der Rührkessel oder kaskadierte Rührkessel kann mit oder ohne Stromstörer betrieben werden. Bevorzugt erfolgt der Betrieb mit Stromstörern. Der Betrieb erfolgt üblicherweise mit 1 bis 10 Stromstörern, bevorzugt mit 2 bis 4 Stromstörern je Segment.

35 Das Reaktionsgemisch wird nach Verlassen der Mischstufe i) dem Reaktionsapparat zugeführt. Falls ein Inertgas anwesend ist, kann es eine bevorzugte Ausführungsform darstellen, dass es sich bei dem Reaktionsapparat um einen überwiegend senkrecht angeordneten Apparat handelt (beispielsweise senkrechter Rohrreaktor, Kolonne oder schlanker Rührkessel). In diesem Fall kann die Zufuhr des Reaktionsgemisches von unten erfolgen (Gleichstrom der flüssigen Phase mit dem Inertgas) oder von oben (Gegenstrom zum Inertgas), bevorzugt von unten.

40 Die Entnahme des gegebenenfalls zudosierten Inertgases kann an jeder Stelle im System erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Entnahme erst nach vollständiger Umsetzung des Reaktionsgemisches.

Die Verweilzeit in der Reaktionsapparatur ii) liegt bevorzugt im Bereich von 1 min bis 8 Stunden, bevorzugt 1 min bis 8 Stunden, besonders bevorzugt von 30 min bis 6 Stunden und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 Stunden. Die Reaktionszeit wird dabei günstigerweise so gewählt, dass am Ende der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Der theoretische NCO-Wert ist der NCO-Wert, den die Reaktionsmischung aufweist, wenn die gesamte eingesetzte Menge an Amin die theoretisch zu erwartende Menge an Biuretgruppen gebildet hat.

Die Temperatur beträgt im Bereich der Reaktionsstrecke ii) im Bereich von 30-300 °C, bevorzugt 80 bis unter 300 °C, besonders bevorzugt von 120 bis 250 °C.

Der Absolutdruck in der Reaktionsapparatur liegt im Bereich von 0,3 bis 100 bar, bevorzugt von 0,5-10 bar, besonders bevorzugt von 0,6 bis 4 bar, besonders bevorzugt von 0,8 bis 2 bar.

Der Katalysator c) wird dem Reaktionsgemisch in der Mischeinrichtung i) beigelegt. Das Einmischen des Katalysatorstroms kann auch stattdessen oder zusätzlich separat in der Reaktionsapparatur ii) oder auch an mehreren Stellen. Bevorzugt wird der Katalysator in einen der Ströme eingemischt, die zum rotierenden Festbettreaktor geführt werden. Besonders bevorzugt wird der Katalysatorstrom dem Isocyanatgruppen enthaltenden Strom zugeführt, der in die Mischeinrichtung geht.

In der einfachsten Ausführung besteht die Erfindung aus der Kombination Mischeinrichtung i) und Reaktionsapparatur ii). Hier wird dann der Isocyanatstrom a) und Katalysator c) vorgemischt und mit dem aminhaltigen Strom b) vermischt und nach Durchlaufen der Mischeinrichtung dann in die Reaktionsapparatur ii) eingebracht. Dabei müssen die Mischeinrichtung i) und die Reaktionsapparatur ii) nicht apparatetechnisch getrennt sein, sondern die Reaktionsapparatur ii) kann sich auch direkt an die Mischeinrichtung anschließen.

In der Mischeinrichtung i) kann die Reaktion bereits unmittelbar nach Vermischung der Komponenten beginnen, so dass die Reaktion nicht notwendigerweise auf die Reaktionsapparatur ii) beschränkt ist.

In einer weiteren Ausführung kann ein Isocyanatteilstrom erst nach der Mischeinrichtung, beispielsweise zwischen Mischeinrichtung und Reaktionsapparatur oder direkt in die Reaktionsapparatur eingeführt werden. Der Mischaufwand dafür ist niedriger als der für den Isocyanat- und Aminstrom. Dadurch wird für den Fall, dass die Mischtemperatur in der Mischeinrichtung höher ist als in der Nachreaktion eine schnelle Abkühlung des Produkts erfolgen vor und / oder in der Reaktionsapparatur erfolgen.

(Cyclo)aliphatisches Di- und/oder Polyisocyanat und Katalysator werden kontinuierlich in das Mischorgan dosiert und parallel dazu das Gemisch aus Amin und gegebenen-

falls Lösungsmittel eingeleitet. Das Rohprodukt aus Biuret-Oligomeren und überschüssigem Monomeren wird kontinuierlich ausgetragen. Die Reaktionsapparatur ii) kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, bevorzugt kontinuierlich. Das Rohprodukt wird anschließend mittels Destillation aufgearbeitet.

5

Im Allgemeinen wird es erforderlich sein, um Produkte zu erhalten, die bei der Verarbeitung keine gefährlichen Mengen an Isocyanaten freisetzen, den größten Teil der unumgesetzten Isocyanate (a) von den gebildeten biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten abzutrennen. Meistens werden Produkte gewünscht, deren Gehalt an den monomeren Isocyanaten (a) weniger als 1 Gew%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,2 Gew%, bezogen auf die biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate, beträgt. Die Abtrennung der überschüssigen Diisocyanate aus (a) nimmt man günstigerweise bei vermindertem Druck bei Temperaturen vor, die zwischen 50 °C und der bei der Umsetzung gewählten Reaktionstemperatur liegen, indem man sie beispielsweise abdestilliert.

10

15

20

Als Apparate dafür dienen Flash-, Fallfilm-, Dünnschicht- oder Kurzwegverdampfer, denen gegebenenfalls eine Destillationskolonne aufgesetzt sein kann.

Die Destillation erfolgt in der Regel bei einem Druck zwischen 0,1 und 300 hPa, bevorzugt unter 200 hPa und besonders bevorzugt unter 100 hPa.

Das so abgetrennte und wieder gewonnene, unumgesetzte Diisocyanat a) kann vorteilhaft wieder in die Reaktion eingesetzt werden.

25

Wenn in der Reaktion ein Lösungsmittel eingesetzt worden ist, so wird dieses ebenfalls bevorzugt destillativ aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Die Destillationsbedingungen und -apparate sind etwa die Gleichen wie bei der Abtrennung des überschüssigen Diisocyanats beschrieben.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten durch Umsetzung eines Diisocyanats mit einem Diamin in Gegenwart mindestens einer Säure und gegebenenfalls eines Lösungsmittel, in dem man den (cyclo)aliphatischen Di- und/oder Polyisocyanatstrom 1 und den Diaminstrom 2 sowie einen Strom 9 von rückgeführtem gegebenenfalls vorhandenem Lösungsmittel sowie rückgeführtes überschüssiges Diisocyanat 13 in Gegenwart mindestens eines Katalysators in einer Mischeinrichtung (I) miteinander vermischt, das so erhaltene Gemisch aus Diamin und Diisocyanat dann in mindestens eine Reaktionsapparatur (II) führt und zum biuretgruppenhaltigen Polyisocyanat umsetzt, anschließend gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel, überschüssiges Diisocyanat und biuretgruppenhaltiges Polyisocyanat destillativ voneinander trennt und

35

40

das gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel und das überschüssige Diisocyanat in die Mischeinrichtung (I) zurückführt (vgl. Figur 2).

5 Die Ströme von (cyclo)aliphatischem Di- und/oder Polyisocyanat 1 und 13 werden bevorzugt gemischt und zusammen dem rotierendem Festbettreaktor zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Ausführungsform in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeübt werden wie in Figur 2 dargestellt ist:

10 Das Verfahren umfasst in einer möglichen Ausführungsform eine Mischeinrichtung (I), mindestens eine Reaktionsapparatur (II), zwei Destillationsapparaturen (III) und (IV) sowie gegebenenfalls eine weitere Mischeinrichtung (V) sowie gegebenenfalls eine weitere Destillationseinheit (VI). Die Destillationseinheiten (III) bis (VI) können auch
15 durch beliebige andere Verschaltungen von Destillationseinheiten in anderer Anzahl und Ausführung ersetzt werden, solange ein Produkt mit einer ausreichenden Reinheit erhalten wird.

Di- und/oder Polyisocyanatstrom 1 und Diaminstrom 2 sowie ein Strom 9 von Lösungsmittel sowie rückgeführtes überschüssiges Diisocyanat 13, wobei die Ströme 1
20 und/oder 13 optional mit Katalysator 15 versetzt worden sind, werden in der Mischeinrichtung (I), erfindungsgemäß einem rotierenden Festbettreaktor, miteinander vermischt. In diesem Fall kann der Frischstrom 8 an Lösungsmittel deutlich reduziert oder gegebenenfalls auf Null gesetzt werden.

25 Bevorzugt wird das Diamin als Strom 17 anstelle des Stroms 2 bereits in einer vorgeschalteten Mischeinheit (V) mit rückgeführtem Lösungsmittel 7 vermischt und dieses Gemisch als Strom 9 in die Mischeinheit (I) geführt. In diesem Fall ist der Strom 2 Null.

30 Das in der Mischeinheit (I) erhaltene Gemisch aus Diamin und Di- und/oder Polyisocyanat wird dann in mindestens eine Reaktionsapparatur (II) geführt und zum biuretgruppenhaltigen Polyisocyanat umgesetzt.

In einer besonderen Ausführungsform erfolgt zwischen Mischapparatur (I) und Reaktionsapparatur (II) bzw. weniger bevorzugt in der Reaktionsapparatur eine schnellst
35 mögliche Abkühlung. Dies ist insbesondere dann nötig, wenn in Mischapparatur (I) zur Reduktion von Niederschlägen eine Temperatur größer 190, insbesondere größer 200 °C bis 270 °C gewählt wird, die zur Vermeidung von Farbbildung und aus sicherheitstechnischen Gründen möglichst kurz gehalten werden sollte (autotherme Zersetzung).

40 In einer weiteren besonderen Ausführungsform erfolgt zwischen Mischapparatur (I) und Reaktionsapparatur (II) bzw. bevorzugt in der Reaktionsapparatur (II) eine Teildosierung der Isocyanatkomponente. Dies hat den Vorteil, dass die Isocyanatkomponente

bei höherer Temperatur in der Mischkammer nicht vollständig auf eine hohe Temperatur gebracht werden muss, bzw. mit dem zweiten Teilstrom gekühlt werden kann. Außerdem hat dies bei Verwendung eines Katalysators den Vorteil einer höheren Katalysatorkonzentration während der Mischung von Isocyanat- und Aminkomponente in der Mischapparatur (bei gleicher Konzentration der Restmenge Katalysator im Endprodukt).

Das so erhaltene Reaktionsgemisch 4 wird dann in die erste Destillationseinheit (III) geführt, in der das überschüssige Diisocyanat und Lösungsmittel im Gemisch als Strom 5 als Leichtsieder abgetrennt werden.

Die Destillationseinheit (III) kann eine oder mehrere theoretische Trennstufen aufweisen, bevorzugt handelt es sich um eine mehrstufige, bevorzugt mindestens zweistufige, besonders bevorzugt mindestens dreistufige, ganz besonders bevorzugt mindestens vierstufige Kaskade aus Flashverdampfer, Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer und/oder Kurzwegverdampfer.

Bei dem Ablauf 6 aus der Destillationseinheit (III) handelt es sich um das biuretgruppenhaltige Polyisocyanat als Wunschprodukt, das in der Regel ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden kann.

Die Brüden der Destillationseinheit (III), bestehend aus überschüssigem Diisocyanat und Lösungsmittel, werden dann in eine weitere Destillationseinheit (IV) geführt, in dem das bevorzugt leichter als Diisocyanat siedende Lösungsmittel als Leichtsiederstrom 7 als Brüden von dem überschüssigen Diisocyanat als Sumpfablauf 10 abgetrennt wird.

Bei der Destillationseinheit (IV) handelt es sich beispielsweise um eine Destillationseinheit mit 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 theoretischen Trennstufen.

Um aus dem Sumpfablauf 10 im überschüssigen Diisocyanat enthaltene höhermolekulare Verunreinigungen zu entfernen, kann optional dieser Strom einer bevorzugt einstufigen Verdampfung (VI), beispielsweise in einem Fallfilmverdampfer, unterworfen werden. Das aufgereinigte über Kopf abgezogene Diisocyanat 13 wird dann optional mit Katalysator 15 versetzt und in die Mischeinheit (I) geführt, der Sumpfablauf 14 wird verworfen.

In einer bevorzugten Ausführungsform, wenn die Destillationseinheit (VI) anwesend ist, wird das frisch eingesetzte Di- und/oder Polyisocyanat nicht über den Strom 1 direkt in die Mischeinheit geführt, sondern als Strom 11 dem Strom 10 zugemischt und dieses Gemisch 12 dann destilliert. Durch diese Destillation des frisch zugeführten Diisocyanats wird in der Regel die Qualität, insbesondere die Farbqualität des Produktes nochmals verbessert.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist in Figur 3 dargestellt und unterscheidet sich von der in Figur 2 dargestellten durch die Verschaltung der Destillationseinheiten (III) und (IV):

5

Darin wird von dem aus der Reaktionsapparatur (II) erhaltene Reaktionsgemisch 4 zunächst in einer Destillationseinheit (IV), die bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 theoretischen Trennstufen aufweist, das Lösungsmittel 7 als Leichtsieder abgetrennt und überschüssiges Diisocyanat und biuretgruppenhaltiges Polyisocyanat enthaltende Strom 15 im Sumpf abgezogen und bevorzugt in die Destillationseinheit (III) geführt, bei der es sich um eine mehrstufige, bevorzugt mindestens zweistufige, besonders bevorzugt mindestens dreistufige, ganz besonders bevorzugt mindestens vierstufige Kaskade aus Flashverdampfer, Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer und/oder Kurzwegverdampfer handelt.

15

Dort wird das überschüssige Diisocyanat als Brüden 10 abgezogen und wie oben beschrieben rückgeführt und das biuretgruppenhaltige Polyisocyanat 6 als Sumpfablauf abgenommen.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform werden der Rückstrom an Isocyanat und die Frischzufuhr von (cyclo)aliphatischem Diisocyanat vereinigt.

In einer bevorzugten vereinfachten Ausführungsform kann auf die Destillationsapparatur IV in Figur 2 verzichtet werden und der Destillatstrom 5 ohne Trennung von (cyclo)aliphatischem Diisocyanat und Lösungsmittel dem rotierenden Festbettreaktor bzw. dem Strom aus (cyclo)aliphatischem Di- und/oder Polyisocyanat 1 zugeführt werden.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Lösungsmittelströme dem Strom 1 aus (cyclo)aliphatischem Di- und/oder Polyisocyanat und/oder Strom 2 aus (cyclo)aliphatischem Diamin und/oder Strom 15 (Katalysator) zugeführt.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform wird kein Lösungsmittel verwendet, wird Diisocyanat in einer Destillationsapparatur (III) vom Biuret abgetrennt, mit Frisch Di- und/oder Polyisocyanat gemischt, gegebenenfalls Katalysator zugegeben und diese getrennt vom Diaminstrom dem rotierenden Festbettreaktor zugeführt.

35

Der optionale Katalysator wird bevorzugt dem Di- und/oder Polyisocyanatstrom und nicht getrennt zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform wird der Katalysator erst nach dem rotierenden Festbettreaktor vor der Reaktionsapparatur zugegeben.

40

Mit dem erfindungsgemäß beschriebenen Verfahren werden in der Regel klare Produkte erhalten, die eine Farbzahl von weniger als 100, bevorzugt weniger als 50, beson-

ders bevorzugt weniger als 20 APHA gemäß DIN ISO 6271 und/oder eine Viskosität von 1000 bis 15000 mPas, bevorzugt 1000 bis 10000 mPas bei 23 °C gemäß DIN 53019 Teil 1 (Rotationsviskosimeter) aufweisen.

- 5 In der Lackindustrie werden vor allem biuretgruppenhaltige Polyisocyanate mit einer Viskosität von 2.000 bis 15.000, bevorzugt von 2.500 bis 10.000 mPas (bezogen auf einen Feststoffgehalt von 100% gemessen bei einer Temperatur von 23°C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹), gewünscht. Derartige Polyisocyanate können bei Bedarf mit Lösungsmitteln verdünnt werden, beispielsweise den oben angeführten, bevorzugt
- 10 Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Xylol und Aromatengemische mit 8-20 Kohlenstoffatomen und deren Mischungen.

- Neben biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten können in untergeordnetem Maße auch uretdion- und/oder carbodiimidgruppenhaltige Polyisocyanate und/oder Isocyanurat,
- 15 sowie bei Anwesenheit von Alkoholen allophanatgruppenhaltige Polyisocyanate enthalten sein.

- Da das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit von Wasser oder wasserfreisetzen-
20 löst und/oder teilweise eine Gasphase neben dem Reaktionsgemisch ausbilden kann.

- Durch die Abwesenheit des Kohlenstoffdioxids im Reaktionsgemisch bilden sich keine oxadiazinriongruppenhaltige Polyisocyanate bilden. In der Regel beträgt der Anteil an oxadiazinriongruppenhaltigen Polyisocyanaten im erfindungsgemäßen Reaktionsgemisch weniger als 1 Gew%, bevorzugt 0,75 Gew%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew%, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew% und insbesondere weniger als 0,1 Gew%.
- 25

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate können auch nachträglich reversibel mit Blockierungsgruppen blockiert werden.
- 30

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate werden in der Regel in der Lackindustrie verwendet und können beispielsweise in Beschichtungsmitteln für 1K- oder 2K-Polyurethanlacke eingesetzt werden, beispielsweise für Grundierungen, Füller, Basecoats, unpigmentierte Decklacke, pigmentierte Decklacke und Klarlacke im Bereich Industrie-, insbesondere Flugzeug-, Schiffs- oder Großfahrzeuglackierung, Windkraftanlagenlackierung, Holz-, Kunststoff-, Auto-, insbesondere OEM- oder Autoreparaturlackierung, oder Dekolackierung eingesetzt werden. Besonders geeignet sind die Beschichtungsmittel für Anwendungen, in denen eine besonders hohe Applikationssicherheit, Außenwitterungsbeständigkeit, Optik, Lösemittel- und/oder Chemikalienfestigkeit gefordert werden. Die Härtung dieser Beschichtungsmittel ist dabei erfindungsgemäß nicht wesentlich. Insbesondere in der
- 35
- 40

Automobilindustrie werden zunehmend Mehrschichthärtungen, z.B. von Clear- und Basecoat, (sogenanntes two-in one), oder von Füller, Clear- und Basecoat, (sogenanntes three-in-one), durchgeführt.

5 Bezugszeichen in Figur 1

- 1 Flüssigkeitsaufgabe ((cyclo)aliphatisches Di- und/oder Polyisocyanat a) bzw. (cyclo)aliphatisches Diamin b))
- 2 Packung/Rotor
- 10 3 Gehäuse
- 4 Gasauslass (über Hohlwelle)
- 5 Flüssigkeitsauslass
- 6 Antriebswelle
- 7 Gaseinlass (z.B. für Inertgas)
- 15 R₁: Gehäuseradius
- R₂: Äußerer Radius zwischen Drehachse und Packung, Dicke der Mischzone
- R₃: Innerer Radius zwischen Drehachse und Packung
- H₁: Gehäusehöhe
- 20 H₂: Packungshöhe

Bezugszeichen in Figuren 2 und 3

- 1: Flüssigkeitsaufgabe (cyclo)aliphatisches Di- und/oder Polyisocyanat
2: Flüssigkeitsaufgabe (cyclo)aliphatisches Diamin
5 3: Reaktionsgemisch von (cyclo)aliphatischem Di- und/oder Polyisocyanat und (cyclo)aliphatischem Diamin zwischen rotierendem Festbettreaktor und Reaktionsapparatur
4: Reaktionsgemisch von (cyclo)aliphatischem Di- und/oder Polyisocyanat und (cyclo)aliphatischem Diamin nach Reaktionsapparatur
10 5: Destillat aus (cyclo)aliphatischem Diisocyanat und Lösungsmittel
6: Biuret-haltiges Polyisocyanat
7: Rückgeführtes Lösungsmittel (optional)
8: Frisches Lösungsmittel (optional)
9: Flüssigkeitsaufgabe Lösungsmittel (optional)
15 10: (Cyclo)aliphatisches Diisocyanat aus Trennung von (Cyclo)aliphatischem Diisocyanat und Lösungsmittel
11: Frisches (cyclo)aliphatisches Di- und/oder Polyisocyanat
12: Redestilliertes (cyclo)aliphatischem Diisocyanat respektive Mischung aus frischem (cyclo)aliphatischen Di- und/oder Polyisocyanat und (cyclo)aliphatischem Diisocyanat aus Trennung von (cyclo)aliphatischem Diisocyanat und Lösungsmittel
20 13: Rückgeführtes (cyclo)aliphatisches Diisocyanat
14: Abgetrennter Destillationsrückstand aus der Destillation von Diisocyanat
15: Katalysator (optional)
25 16: Katalysator (optional)
17: (Cyclo)aliphatisches Diamin

(I): Rotierender Festbettreaktor
(II): Reaktionsapparatur
30 (III): Destillationsapparatur zur Trennung von (cyclo)aliphatischem Diisocyanat (gegebenenfalls Lösungsmittel) und Biuret-haltigem Polyisocyanat 6
(IV): Destillationsapparatur
(V): Mischeinrichtung für Lösungsmittel
(VI): Destillationsapparatur
35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten aus
- 5 a) mindestens einem (cyclo)aliphatischen Di- und/oder Polyisocyanat,
b) mindestens einem (cyclo)aliphatischen Diamin mit zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen,
c) optional mindestens einer Säure und
d) optional mindestens einem Lösungsmittel,
e) optional in Gegenwart von Wasser oder mindestens einer wasserabspaltenden
10 Verbindung, sowie
f) optional mindestens eines Stabilisators ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Ammoniak, Biuret, Harnstoffderivaten oder Carbonsäureamiden
umfassend
- 15 i) Vermischen der Komponenten a), b) und optional c) sowie optional d) und/oder e) in einer Mischeinrichtung und
ii) Leiten des aus i) erhaltenen Reaktionsgemisches in mindestens eine Reaktionsapparatur, in dem man das Reaktionsgemisch thermisch behandelt,
- dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Mischeinrichtung um mindestens einen rotierenden Festbettreaktor mit einer auf die flüssige Phase in der Mischeinrichtung wirkenden Beschleunigung von mindestens 100 g handelt.
- 20
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das (cyclo)aliphatische Di- und/oder Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylendiisocyanat, 2,4,4- und/oder 2,2,4-Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan und 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, oder deren Mischungen, insbesondere Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan) und Isophorondiisocyanat.
- 25
3. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (cyclo)aliphatische Diamin ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Diaminoethan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,3-Diamino-1,1-dimethylpropan, 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, Neopentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,6-Diaminohexan, 1,6-Diamino-2,2,4-trimethylhexan und/oder 1,6-Diamino-2,4,4-trimethylhexan, 1,4- und/oder 1,5-Diaminohexan, 1,1-Bis(aminomethyl)cyclopentan, 2,4- und/oder 2,6-Diamino-1-methylcyclohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan (Isophorondiamin), 1,2-Bis(aminomethyl)-4-
- 30
- 35
- 40

methylcyclohexan, 1,8-Diaminooctan, 1,3- und/oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'diaminodicyclohexylmethan, Tetramethylxylylendiamin (TMXDA), deren Mischungen, und insbesondere 1,6-Diaminohexan und Isophorondiamin.

5

4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente a) um Hexamethyldiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan) und der Komponente b) um 1,6-Diaminohexan handelt oder bei der Komponente a) um Isophorondiisocyanat und der Komponente b) um Isophorondiamin, oder bei der Komponente a) um Hexamethyldiisocyanat und der Komponente b) um Isophorondiamin oder ein cycloaliphatisches Diamin handelt.

10

5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten a) und b) formal auf unterschiedlichen Aminen basieren.

15

6. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Umsetzung das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Aminogruppen mindestens 4:1 beträgt.

20

7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator c) eingesetzt wird und es sich bei diesem um eine Protonensäure mit einem pKs-Wert < 10 handelt.

25

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säure c) um Di-iso-propylphosphat, Di-(2-ethylhexyl)phosphat, Di-(n-butyl)phosphat oder Di-hexadecylphosphat handelt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dass die Säure dem Isocyanat-Strom zugeführt wird.

30

10. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit in der Reaktionsapparatur ii) im Bereich von 15 min bis 8 Stunden liegt.

11. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Lösungsmittel d) anwesend ist.

35

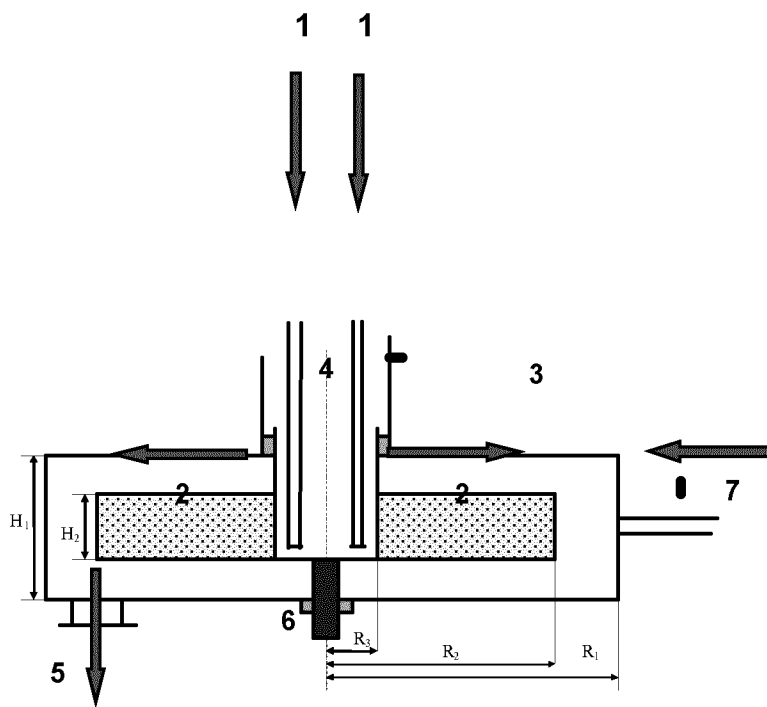
12. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethern, bevorzugt Dioxan, Tetrahydrofuran; Alkoxyalkylcarboxylaten, bevorzugt Triethylglykoldiacetat, Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Methoxyethyl-2-acetat, Propylenglykoldiacetat; Ketonen, bevorzugt 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Hexan, Toluol, Xylol, Aromatengemische mit 8-20 Kohlenstoffatomen, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trialkylphospha-

40

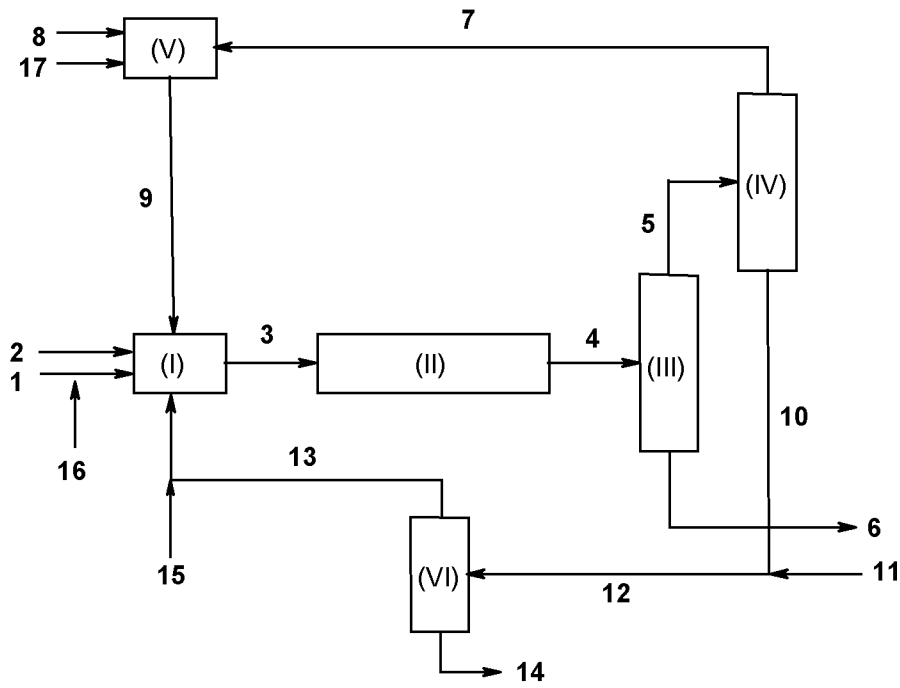
ten und N-(Cyclo)alkylpyrrolidonen.

- 5
13. Verfahren gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Isocyanatstroms des (cyclo)aliphatischen Di- und oder Polyisocyanates (a) erst nach der Mischeinrichtung (I) zugegeben wird.
14. Verfahren gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Mischeinrichtung (I) und im Reaktionsapparat (II) unter 200 °C beträgt.
- 10 15. Verfahren gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Mischeinrichtung (I) über 200 °C und im Reaktionsapparat (II) unter 200 °C beträgt.
- 15 16. Biuretgruppenhaltiges Polyisocyanat, erhalten nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einer Farbzahl von weniger als 100 APHA gemäß DIN ISO 6271.
17. Biuretgruppenhaltiges Polyisocyanat gemäß Anspruch 16 mit einer Viskosität von 1000 bis 15000 mPas bei 23 °C gemäß DIN 53019 Teil 1 (Rotationsviskosimeter).
- 20 18. Verwendung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten gemäß einem der Ansprüche 16 bis 17 oder erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Beschichtungsmitteln für 1K- oder 2K-Polyurethanlacke, für Grundierungen, Füller, Basecoats, unpigmentierte Decklacke, pigmentierte Decklacke und Klarlacke im Bereich Industrie-, Flugzeug-, Schiffs- oder Großfahrzeuglackierung, Windkraftanlagenlackierungen, Holz-, Kunststoff-, Auto-, OEM- oder Autoreparaturlackierung.
- 25

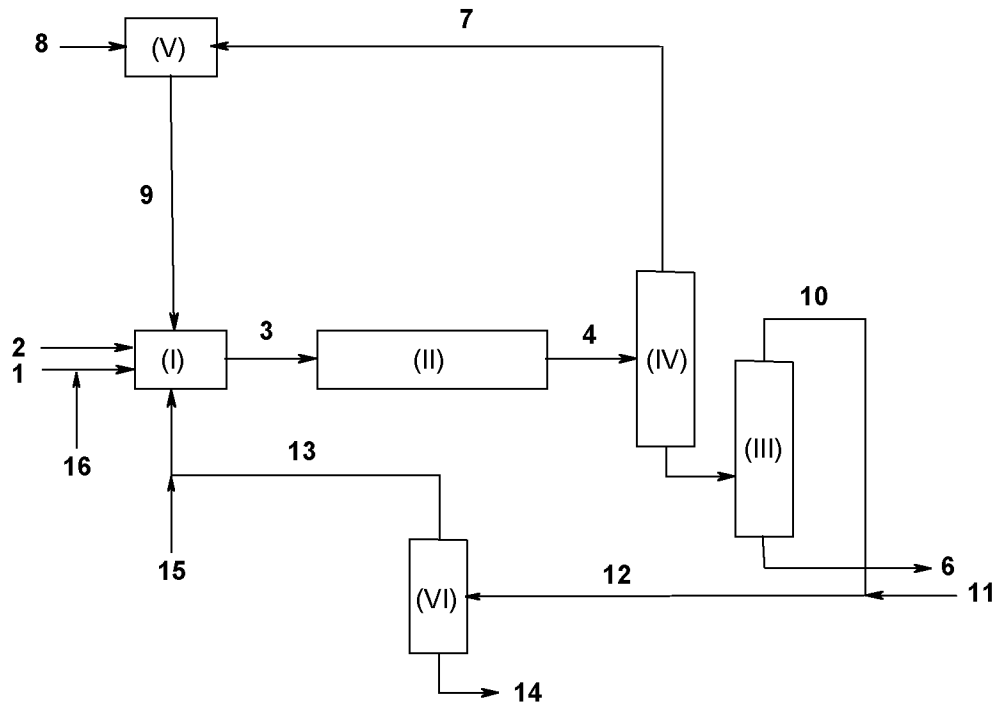
Figur 1



Figur 2



Figur 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C273/18 C07C275/62 C08G18/32 C08G18/78
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)
C07C C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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 2008/110492 A1 (BASF SE [DE]; WOELFERT ANDREAS [DE]; METZNER KLAUS-PETER [DE]; JOKISCH) 18 September 2008 (2008-09-18) cited in the application page 18, line 4 - line 14 page 18, line 34 - page 19, line 9 page 10, line 5 - line 11 -----	16-18
X	WO 2006/063750 A1 (BASF AG [DE]; WAGNER EVA [DE]; BEY OLIVER [DE]; WOELFERT ANDREAS [DE];) 22 June 2006 (2006-06-22) page 18, line 29 - line 32 page 19, line 6 - line 8 page 8, line 5 - line 10 ----- -/--	16-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 May 2012	Date of mailing of the international search report 22/05/2012
--	--

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 Fitz, Wolfgang
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053660

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 33 404 A1 (BASF AG [DE]) 26 February 1998 (1998-02-26) cited in the application page 2, line 55 - line 57 page 4, line 26 - line 30 page 3, line 65 - page 4, line 1 -----	16-18
A	LIN ET AL: "Prediction of Liquid Holdup in Countercurrent-Flow Rotating Packed Bed", CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, PART A, INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, XX, vol. 78, no. 3, 1 April 2000 (2000-04-01), pages 397-403, XP022536516, ISSN: 0263-8762, DOI: 10.1205/026387600527293 page 397, column 1, line 8 - line 10 Seite 397, Spalt 1, letzte sechs Zeilen - Spalte 2, Zeile 1 -----	1,16,18
A	EP 0 023 745 A2 (ICI PLC [GB]) 11 February 1981 (1981-02-11) abstract page 11, line 28 - page 14, line 15 -----	1,16,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/053660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008110492 A1	18-09-2008	EP 2132249 A1 WO 2008110492 A1	16-12-2009 18-09-2008

WO 2006063750 A1	22-06-2006	AT 402211 T EP 1831280 A1 JP 2008523128 A US 2009292098 A1 WO 2006063750 A1	15-08-2008 12-09-2007 03-07-2008 26-11-2009 22-06-2006

DE 19633404 A1	26-02-1998	DE 19633404 A1 EP 0918809 A1 ES 2167018 T3 JP 3939763 B2 JP 2000516287 A US 6414184 B1 WO 9807771 A1 ZA 9707399 A	26-02-1998 02-06-1999 01-05-2002 04-07-2007 05-12-2000 02-07-2002 26-02-1998 18-02-1999

EP 0023745 A2	11-02-1981	AU 528113 B2 AU 4186078 A CA 1122782 A1 DE 2862420 D1 EP 0002568 A1 EP 0023745 A2 IT 1101467 B JP 1729421 C JP 4002281 B JP 54085179 A US 4283255 A	14-04-1983 07-06-1979 04-05-1982 26-07-1984 27-06-1979 11-02-1981 28-09-1985 29-01-1993 17-01-1992 06-07-1979 11-08-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C273/18 C07C275/62 C08G18/32 C08G18/78 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/110492 A1 (BASF SE [DE]; WOELFERT ANDREAS [DE]; METZNER KLAUS-PETER [DE]; JOKISCH) 18. September 2008 (2008-09-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 18, Zeile 4 - Zeile 14 Seite 18, Zeile 34 - Seite 19, Zeile 9 Seite 10, Zeile 5 - Zeile 11 -----	16-18
X	WO 2006/063750 A1 (BASF AG [DE]; WAGNER EVA [DE]; BEY OLIVER [DE]; WOELFERT ANDREAS [DE];) 22. Juni 2006 (2006-06-22) Seite 18, Zeile 29 - Zeile 32 Seite 19, Zeile 6 - Zeile 8 Seite 8, Zeile 5 - Zeile 10 ----- -/--	16-18
<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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Mai 2012	22/05/2012	
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 Fitz, Wolfgang	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 33 404 A1 (BASF AG [DE]) 26. Februar 1998 (1998-02-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 55 - Zeile 57 Seite 4, Zeile 26 - Zeile 30 Seite 3, Zeile 65 - Seite 4, Zeile 1 -----	16-18
A	LIN ET AL: "Prediction of Liquid Holdup in Countercurrent-Flow Rotating Packed Bed", CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN, PART A, INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS, XX, Bd. 78, Nr. 3, 1. April 2000 (2000-04-01), Seiten 397-403, XP022536516, ISSN: 0263-8762, DOI: 10.1205/026387600527293 Seite 397, Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 10 Seite 397, Spalt 1, letzte sechs Zeilen - Spalte 2, Zeile 1 -----	1,16,18
A	EP 0 023 745 A2 (ICI PLC [GB]) 11. Februar 1981 (1981-02-11) Zusammenfassung Seite 11, Zeile 28 - Seite 14, Zeile 15 -----	1,16,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008110492 A1	18-09-2008	EP 2132249 A1	16-12-2009
		WO 2008110492 A1	18-09-2008

WO 2006063750 A1	22-06-2006	AT 402211 T	15-08-2008
		EP 1831280 A1	12-09-2007
		JP 2008523128 A	03-07-2008
		US 2009292098 A1	26-11-2009
		WO 2006063750 A1	22-06-2006

DE 19633404 A1	26-02-1998	DE 19633404 A1	26-02-1998
		EP 0918809 A1	02-06-1999
		ES 2167018 T3	01-05-2002
		JP 3939763 B2	04-07-2007
		JP 2000516287 A	05-12-2000
		US 6414184 B1	02-07-2002
		WO 9807771 A1	26-02-1998
		ZA 9707399 A	18-02-1999

EP 0023745 A2	11-02-1981	AU 528113 B2	14-04-1983
		AU 4186078 A	07-06-1979
		CA 1122782 A1	04-05-1982
		DE 2862420 D1	26-07-1984
		EP 0002568 A1	27-06-1979
		EP 0023745 A2	11-02-1981
		IT 1101467 B	28-09-1985
		JP 1729421 C	29-01-1993
		JP 4002281 B	17-01-1992
		JP 54085179 A	06-07-1979
		US 4283255 A	11-08-1981
