

(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  
16. März 2017 (16.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/042177 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/62* (2006.01)    *C08G 18/80* (2006.01)  
*C08G 18/72* (2006.01)    *C08G 18/22* (2006.01)  
*C08G 18/73* (2006.01)    *C09D 175/04* (2006.01)  
*C08G 18/78* (2006.01)    *C08G 18/28* (2006.01)  
*C08G 18/79* (2006.01)    *C08G 18/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/071004

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. September 2016 (07.09.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15184421.4 9. September 2015 (09.09.2015) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**  
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen  
(DE).

(72) Erfinder: **LAAS, Hans-Josef**; Amselweg 14, 51519  
Odenthal (DE). **HEBESTREIT, Tanja**;  
Borromäerinnenstraße 91, 51688 Wipperfürth (DE).  
**WEIKARD, Jan**; Tempelhofer Straße 39, 51375  
Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG Alfred-Nobel-Str. 10,  
40789 Monheim am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
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, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: SCRATCH-RESISTANT TWO-COMPONENT POLYURETHANE COATINGS

(54) Bezeichnung : KRATZFESTE 2K-PUR-BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to coating agents that contain thioallophanates, containing silane groups, as cross-linking agents and to the use of said coating agents to produce coatings, in particular clear coats for automobile painting.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Beschichtungsmittel, die Silangruppen enthaltende Thioallophanate als Vernetzungsmittel enthalten, und die Verwendung dieser Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen, insbesondere von Klarlacken für die Automobillackierung.



WO 2017/042177 A1

### Kratzfeste 2K-PUR-Beschichtungen

Die Erfindung betrifft Beschichtungsmittel, die Silangruppen enthaltende Thioallophanate als Vernetzungsmittel enthalten, und die Verwendung dieser Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen, insbesondere von Klarlacken für die Automobillackierung.

- 5 Seit ihrer Einführung in die Automobilserienlackierung Mitte der 1980er Jahre haben Zweikomponenten-Polyurethan(2K-PUR)-Klarlacke aufgrund ihrer im Vergleich zu klassischen Acrylat/Melaminharz-Lacksystemen (Thermosetting Acrylics, TSA-Lacke) überlegenen technologischen Eigenschaften stetig an Marktanteilen gewonnen.

- 10 Die heutigen 2K-PUR-Klarlacke, die in der Regel hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylatharze enthalten, die mit aliphatischen Polyisocyanaten, insbesondere Derivaten des Hexamethylendiisocyanats (HDI), gegebenenfalls in Kombination mit Polyisocyanaten auf Basis des cycloaliphatischen Isophorondiisocyanats (IPDI) vernetzt werden, liefern Beschichtungen hoher mechanischer und chemischer Beständigkeit und sehr guter Optik.

- 15 Trotz des bereits erreichten hohen Qualitätsniveaus der 2K-PUR-Lacke besteht im Markt ein beständiges Interesse an Beschichtungssystemen mit immer weiter verbesserten Eigenschaften, insbesondere einer verbesserter Kratzbeständigkeit.

- 20 Eine Möglichkeit, die Kratzfestigkeit von Polyurethanlacken zu erhöhen, besteht in der Verwendung Silangruppen enthaltender Polyisocyanatvernetzer. Alkoxysilangruppen enthaltende Polyisocyanatgemische sind seit längerer Zeit bekannt. Derartige Produkte, die neben der Isocyanatgruppe eine zweite reaktive, d. h. zur Vernetzung fähige Struktur enthalten, wurden in der Vergangenheit in Polyurethansystemen für unterschiedliche Anwendungen zur Erzielung spezieller Eigenschaften, beispielsweise zur Verbesserung der Haftung, der Chemikalienbeständigkeit und auch der Kratzfestigkeit von Beschichtungen, eingesetzt.

- 25 So wurden beispielsweise in EP-A1 273 640 zur Verbesserung der Kratzbeständigkeit von Lösungsmittelhaltigen wärmehärtenden 2K-PUR-Automobil-Klarlacken bzw. -Decklacken Umsetzungsprodukte von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten mit N,N-Bis-(trialkoxysilylpropyl)-aminen als Vernetzerkomponente vorgeschlagen.

- 30 Weitere Veröffentlichungen beschreiben Beschichtungsmittel zur Herstellung wetterstabiler, kratzfester Klarlackschichten für die OEM-Serienlackierung und Automobilreparaturlackierung, bei denen als Vernetzerkomponenten Umsetzungsprodukte aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Polyisocyanate mit molar unterschüssigen Mengen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiver Alkoxysilane zum Einsatz kommen. Als geeignete reaktive Alkoxysilane werden dabei insbesondere spezielle Gemische von Bis(alkoxysilylalkyl)aminen mit N-Alkylmono(alkoxysilylalkyl)aminen (z. B. WO 2008/074489, WO 2008/074490, WO 2010/149236

und WO 2014/086530) sowie Mercaptoalkylalkoxysilane und/oder sekundären Alkoxysilylalkylaminen (z. B. WO 2009/156148) genannt.

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

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

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

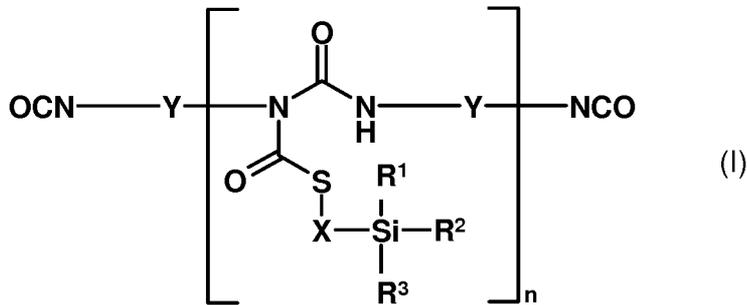
Eine Ausnahme diesbezüglich stellen die in der EP-A2 014 692 und EP-A2 305 691 beschriebenen, durch Umsetzung von Silangruppen enthaltenden Hydroxyurethanen bzw. Hydroxyamiden mit überschüssigen Mengen monomerer Diisocyanate erhältlichen Allophanat- und Silangruppen enthaltenden Polyisocyanate dar, die trotz hoher Isocyanatfunktionalitäten und hoher Silangehalte vergleichsweise niedrige Viskositäten aufweisen. Die Herstellung dieser speziellen silanfunktionellen Polyisocyanate ist allerdings aufgrund der geringen Stabilität der aus Aminoalkylsilanen mit cyclischen Carbonaten bzw. Lactonen gebildeten Hydroxyurethan- bzw. Hydroxyamid-Zwischenstufen sehr aufwendig und schlecht reproduzierbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Beschichtungsmittel auf Basis Silangruppen enthaltender Polyisocyanate zur Verfügung zu stellen, die zu hoch kratzfesten Lacken aushärten. Die in diesen Beschichtungsmitteln zum Einsatz kommenden Silangruppen enthaltenden Polyisocyanatvernetzer, sollten dabei in einem einfachen Verfahren sicher und reproduzierbar herstellbar sein und insbesondere auch bei hohen Silangruppengehalten niedrige Viskositäten aufweisen.



Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Beschichtungsmittel zur Herstellung von Polyurethanlacken, insbesondere zur Herstellung von Klarlacken für die Automobillackierung.

Die Polyisocyanatkomponente A) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthält  
5 mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanat der allgemeinen Formel (I)



in welcher

10  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann,

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

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

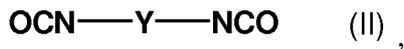
n für eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Polyisocyanatkomponente A) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel aus mindestens einem Silangruppen enthaltenden Thioallophanat der allgemeinen Formel (I).

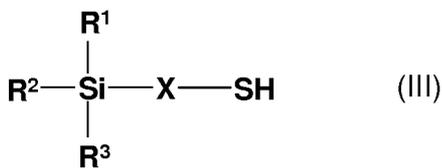
Die Herstellung dieser Silangruppen enthaltender Thioallophanate erfolgt durch Umsetzung

- a) mindestens eines monomeren Diisocyanates der allgemeinen Formel (II)



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

- b) Mercaptosilanen der allgemeinen Formel (III)



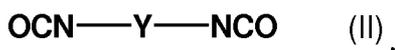
in welcher

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die oben genannte Bedeutung haben,

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

- Als Ausgangsverbindungen a) zur Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate B) sind beliebige Diisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen geeignet, die nach beliebigen Verfahren, z. B. durch Phosgenierung oder auf phosgenfreiem Weg, beispielsweise durch Urethanspaltung, hergestellt werden können.

Geeignete Diisocyanate sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (II)

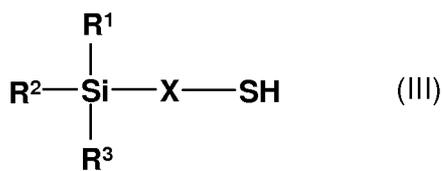


- in welcher Y für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 5 bis 18 Kohlenstoffatomen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

- cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat; IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H<sub>12</sub>-MDI), 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4' Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetra-methyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 1,8-Diisocyanato-pmenthan, 1,3-Diisocyanatoadamantan, 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)benzol, 1,3- und 1,4-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI), Bis(4-(1-isocyanato-1-methylethyl)phenyl)-carbonat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat und Naphthylen-1,5-diisocyanat sowie beliebige Gemische solcher Diisocyanate. Weitere ebenfalls geeignete Diisocyanate finden sich darüberhinaus beispielsweise in Justus Liebigs Annalen der Chemie Band **562** (1949) S. 75 – 136.
- 15 Als Ausgangskomponente a) besonders bevorzugt sind Diisocyanate der allgemeinen Formel (II), in welcher Y für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen steht.

- Ganz besonders bevorzugte Ausgangskomponenten a) für das erfindungsgemäße Verfahren sind 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder beliebige Gemische dieser Diisocyanate.
- 20

Ausgangskomponenten b) zur Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate sind beliebige Mercaptosilane der allgemeinen Formel (III)



- 25 in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gege-

benenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann, und

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

5 Geeignete Mercaptosilane b) sind beispielsweise 2-Mercaptoethyltrimethylsilan, 2-Mercaptoethylmethyldimethoxysilan, 2-Mercaptoethyltrimethoxysilan, 2-Mercaptoethyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyldimethylmethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropylethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropylethyldiethoxysilan und/oder 4-  
10 Mercaptobutyltrimethoxysilan.

Bevorzugte Mercaptosilane b) zur Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate sind solche der allgemeinen Formel (III), in welcher

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

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

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

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

25 X für einen Propylenrest (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) steht.

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

30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht, und

X für einen Propylenrest (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) steht.

Zur Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate werden die Diisocyanate a) mit den Mercaptosilanen b) bei Temperaturen von 20 bis 200 °C, vorzugsweise 40 bis 160 °C, unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Mercaptogruppen  
5 von 2 : 1 bis 40 : 1, vorzugsweise von 4 : 1 bis 30 : 1, besonders bevorzugt 6 : 1 bis 20 : 1, zu Thioallophanaten umgesetzt.

Die Umsetzung kann unkatalysiert als thermisch induzierte Allophanatisierung durchgeführt werden. Bevorzugt kommen zur Beschleunigung der Allophanatisierungsreaktion aber geeignete Katalysatoren zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um die üblichen bekannten Allophanatisierungskatalysatoren, beispielsweise um Metallcarboxylate, Metallchelate oder ter-  
10 tiär Amine der in der GB-A0 994 890 beschriebenen Art, um Alkylierungsmittel der in der US-A3 769 318 beschriebenen Art oder um starke Säuren, wie sie in der EP-A0 000 194 beispielhaft beschrieben sind.

Geeignete Allophanatisierungskatalysatoren sind insbesondere Zinkverbindungen, wie z. B.  
15 Zink-(II)-stearat, Zink-(II)-n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zink-(II)-naphthenat oder Zink-(II)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, wie z. B. Zinn-(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat oder Dioctylzinndiacetat, Zirconiumverbindungen, wie z. B. Zirconium-(IV)-2-ethyl-1-hexanoat, Zirconium-(IV)-neodecanoat, Zirconium-(IV)-naph-  
20 thenat oder Zirconium-(IV)-acetylacetonat, Aluminium-tri(ethylacetoacetat), Eisen-(III)-chlorid, Kaliumoctoat, Mangan- Cobalt- oder Nickelverbindungen sowie starke Säuren, wie z. B. Trifluoressigsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Phosphorsäure oder Perchlorsäure, oder beliebige Gemische dieser Katalysatoren.

Geeignete, wenngleich weniger bevorzugte Katalysatoren zur Herstellung der Silangruppen  
25 enthaltenden Thioallophanate sind auch solche Verbindungen, die neben der Allophanatisierungsreaktion auch die Trimerisierung von Isocyanatgruppen unter Bildung von Isocyanuratstrukturen katalysieren. Solche Katalysatoren sind beispielsweise in der EP-A0 649 866 Seite 4, Zeile 7 bis Seite 5, Zeile 15 beschrieben.

Bevorzugte Katalysatoren zur Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate  
30 sind Zink- und/oder Zirconiumverbindungen der obengenannten Art. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung Zink-(II)-n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat und/oder Zink-(II)-stearat, Zirconium-(IV)-n-octanoat, Zirconium-(IV)-2-ethyl-1-hexanoat und/oder Zirconium-(IV)-neodecanoat.

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

Die Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate wird vorzugsweise lösungsmittelfrei durchgeführt. Gegebenenfalls können aber auch geeignete, gegenüber den reaktiven Gruppen der Ausgangskomponenten inerte Lösungsmittel mitverwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise die an sich bekannten üblichen Lacklösungsmittel, wie z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat (MPA), 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanone, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Testbenzin, höher substituierte Aromaten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solventnaphtha, Solvesso<sup>®</sup>, Isopar<sup>®</sup>, Nappar<sup>®</sup>, Varsol<sup>®</sup> (ExxonMobil Chemical Central Europe, Köln, DE) und Shellsol<sup>®</sup> (Shell Deutschland Oil GmbH, Hamburg, DE) im Handel sind, aber auch Lösungsmittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diethylenglykolethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher Lösungsmittel. Bevorzugt enthalten diese Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische einen Wassergehalt von höchstens 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-% bezogen auf eingesetztes Lösungsmittel auf.

In einer möglichen Ausführungsform wird bei der Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate das Ausgangsdiisocyanat a) bzw. eine Mischung verschiedener Ausgangsdiisocyanate a) gegebenenfalls unter Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, und gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels der genannten Art bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C vorgelegt. Anschließend wird das Mercaptosilan b) bzw. eine Mischung verschiedener Mercaptosilane in der oben angegebenen Menge zugegeben und die Reaktionstemperatur für die Thiourethanisierung gegebenenfalls durch eine geeignete Maßnahme (Heizen oder Kühlen) auf eine Temperatur von 30 bis 120°C, vorzugsweise von 50 bis 100°C eingestellt. Im Anschluß an die Thiourethanisierungsreaktion, d. h. wenn der einem vollständigen Umsatz von Isocyanat- und Mercaptogruppen theoretisch entsprechende NCO-Gehalt erreicht ist, kann die Thioallophanatisierung beispielsweise ohne Zusatz eines Katalysators durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur von 120 bis 200°C gestartet werden. Vorzugsweise kommen zur Beschleunigung der Thioallophanatisierungsreaktion jedoch geeignete Katalysatoren der obengenannten Art zum Einsatz, wobei in Abhängigkeit von der Art und Menge des eingesetzten Katalysators Tempe-

raturen im Bereich von 60 bis 140°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, zur Durchführung der Reaktion ausreichend sind.

In einer anderen möglichen Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate wird der gegebenenfalls mitzuverwendenden Katalysator  
5 entweder der Diisocyanatkomponente a) und/oder der Silankomponente b) bereits vor Beginn der eigentlichen Umsetzung zugemischt. In diesem Fall reagieren die sich intermediär bildenden Thiourethangruppen spontan weiter zur gewünschten Thioallophanatstruktur. Bei dieser Art der einstufigen Reaktionsführung werden die gegebenenfalls den Katalysator enthaltenden Ausgangsdiisocyanate a) gegebenenfalls unter Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, und gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels der genannten Art,  
10 in der Regel bei für die Thioallophanatisierung optimalen Temperaturen im Bereich von 60 bis 140°C, vorzugsweise 70 bis 120°C, vorgelegt und mit der gegebenenfalls den Katalysator enthaltenden Silankomponente b) zur Reaktion gebracht.

Es ist aber auch möglich, den Katalysator dem Reaktionsgemisch zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Thiourethanisierungsreaktion zuzusetzen. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate wird für die vor der Katalysatorzugabe ablaufende reine Thiourethanisierungsreaktion in der Regel eine Temperatur im Bereich von 30 bis 120°C, vorzugsweise von 50 bis 100°C, eingestellt. Nach Zugabe eines geeigneten Katalysators wird die Thioallophanatisierungsreaktion schließlich bei  
20 Temperaturen von 60 bis 140°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C, durchgeführt.

Bei der Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate kann der Verlauf der Umsetzung durch z. B. titrimetrische Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Nach Erreichen des angestrebten NCO-Gehaltes, vorzugsweise wenn der Thioallophanatisierungsgrad (d. h. der aus dem NCO-Gehalt erchenbare prozentuale Anteil der zu Thioallophanatgruppen umgesetzten, aus den Mercaptogruppen der Komponente b) sich intermediär bildenden Thiourethangruppen) des Reaktionsgemisches mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 90 % beträgt, ganz besonders bevorzugt nach vollständiger Thioallophanatisierung, wird die Reaktion abgebrochen. Dies kann bei rein thermischer Reaktionsführung beispielsweise durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur erfolgen. Bei der bevorzugten Mitverwendung eines Thioallophanatisierungskatalysators der genannten Art wird die Umsetzung im allgemeinen aber durch Zugabe geeigneter Katalysatorgifte, beispielsweise Säurechloride wie Benzoylchlorid oder Isophthaloyldichlorid, abgestoppt.  
30

Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch anschließend durch Dünnschichtdestillation im Hochvakuum, beispielsweise bei einem Druck von unter 1,0 mbar, vorzugsweise unter 0,5  
35

mbar, besonders bevorzugt unter 0,2 mbar, unter möglichst schonenden Bedingungen, beispielsweise bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C, vorzugsweise von 120 bis 180 °C, von flüchtigen Bestandteilen (überschüssigen monomeren Diisocyanaten, gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmitteln und, bei Verzicht auf den Einsatz eines Katalysatorgiftes, gegebenenfalls aktivem Katalysator) befreit.

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

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

15 Unabhängig von der Art der Aufarbeitung erhält man als Produkte klare, praktisch farblose Thioallophanatpolyisocyanate, die in der Regel Farbzahlen von unter 120 APHA, vorzugsweise von unter 80 APHA, besonders bevorzugt von unter 60 APHA, und einen NCO-Gehalt von 2,0 bis 18,0 Gew.-%, vorzugsweise 7,0 bis 17,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 10,0 bis 16,0 Gew.-%, aufweisen. Dabei beträgt die mittlere NCO-Funktionalität in Abhängigkeit vom  
20 Umsatzgrad und verwendetem Thioallophanatisierungskatalysator in der Regel von 1,8 bis 3,0, vorzugsweise von 1,8 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,1,

Neben den Thioallophanatpolyisocyanaten kann die Polyisocyanatkomponente A) gegebenenfalls noch weitere Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen enthalten, die gegebenenfalls auch bereits  
25 Silangruppen aufweisen können. Bei diesen weiteren Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um die bekannten Lackpolyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielhaft in *Laas et al., J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200*, der DE-A1 670 666, DE-A3 700 209, DE-A3 900 053, EP-A0 330 966, EP-A0 336 205, EP-A0 339 396 und EP-A 0 798 299 beschrieben sind, sowie um Umsetzungsprodukte solcher Polyisocyanate mit Silangruppen  
30 enthaltenden, gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen, wie sie z. B. in EP-A1 273 640, WO 2014/086530 oder WO 2009/156148 beschrieben sind.

Bevorzugte weitere Polyisocyanate, die neben den Silangruppen enthaltenden Thioallophanaten gegebenenfalls in der Polyisocyanatkomponente A) enthalten sein können, sind sol-

che der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere solche auf Basis von PDI, HDI und/oder IPDI.

Falls überhaupt kommen in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln diese weiteren Polyisocyanate in der Polyisocyanatkomponente A) in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der aus mindestens einem Silangruppen enthaltenden Thioallophanat und gegebenenfalls weiteren Polyisocyanaten bestehenden Polyisocyanatkomponente A) zum Einsatz.

In den im Falle der Mitverwendung weiterer Polyisocyanate der genannten Art als Polyisocyanatkomponenten A) vorliegenden Abmischungen übernehmen die Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate aufgrund ihrer sehr niedrigen Viskosität die Rolle eines Reaktivverdünners für die in der Regel höherviskosen Lackpolyisocyanate. Solche Abmischungen von Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanaten mit weiteren Polyisocyanaten zeigen gegenüber den bisher bekannten silanfunktionellen Polyisocyanaten des Standes der Technik bei vergleichbaren Silangehalten den Vorteil erheblich höherer Isocyanatgehalte und -funktionalitäten bei gleichzeitig deutlich niedrigeren Viskositäten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten als Bindemittelkomponente B) beliebige Polyole, die mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen. Geeignete Bindemittelkomponenten B) sind beispielsweise die üblichen aus der Polyurethanchemie bekannten Polyhydroxylverbindungen, wie z. B. Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole und/oder Polyacrylatpolyole, oder beliebige Abmischungen solcher Polyole.

Geeignete Polyesterpolyole B) sind beispielsweise solche eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 200 bis 3000, vorzugsweise von 250 bis 2500, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 1 bis 21 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 18 Gew.-%, wie sie sich in an sich bekannter Art und Weise durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit überschüssigen Mengen an mehrwertigen Carbonsäuren, entsprechenden Carbonsäureanhydriden, entsprechenden Polycarbonsäureestern von niederen Alkoholen oder Lactonen herstellen lassen.

Zur Herstellung dieser Polyesterpolyole geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere solche des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 wie z. B. 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propantriol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole und Octandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propantriol oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat.

Die zur Herstellung der Polyesterpolyole B) verwendeten Säuren oder Säurederivate können aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder heteroaromatischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Beispiele geeigneter Säuren sind beispielsweise mehrwertige Carbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs 118 bis 300 oder deren Derivate wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, dimere und trimere Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole B) können auch beliebige Gemische dieser beispielhaft genannten Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Geeignete Polyesterpolyole B) sind auch solche, wie sie sich in an sich bekannter Weise aus Lactonen und einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. den oben beispielhaft genannten, als Startermolekülen unter Ringöffnung herstellen lassen. Geeignete Lactone zur Herstellung dieser Polyesterpolyole sind beispielsweise  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder beliebige Gemische solcher Lactone.

Die Herstellung dieser Lactonpolyester erfolgt im allgemeinen in Gegenwart von Katalysatoren wie beispielsweise Lewis- oder Brönstedt-Säuren, organischen Zinn- oder Titanverbindungen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 160°C.

Geeignete Polyetherpolyole B) sind beispielsweise solche eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 200 bis 6000, vorzugsweise 250 bis 4000, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 0,6 bis 34 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 27 Gew.-%, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Polyetherpolyole können beliebige mehrwertige Alkohole, beispielsweise solche des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400, wie sie oben bei der Herstellung von Polyesterpolyolen beschrieben werden, als Startermoleküle eingesetzt werden.

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

Geeignete Polyacrylatpolyole B) sind beispielsweise solche eines mittleren aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren oder durch Gelpermeationschromatografie (GPC) bestimmbaren Molekulargewichtes von 800 bis 50.000, vorzugsweise von 1000 bis 20.000, mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10, wie sie sich in an sich bekannter Weise durch Copolymerisation Hydroxylgruppen aufweisender olefinisch

ungesättigter Monomere mit hydroxylgruppenfreien olefinischen Monomeren herstellen lassen.

Beispiele für geeignete Monomere zur Herstellung der Polyacrylatpolyole B) sind Vinyl- bzw. Vinylidenmonomere wie z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Acrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acryl- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Amylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isooctylacrylat, 3,3,5-Trimethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Laurylacrylat, Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylacrylat, Isobornylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Amylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylmethacrylat, 3,3,5-Trimethylhexylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Norbornylmethacrylat oder Isobornylmethacrylat, Diester der Fumarsäure, Itaconsäure oder Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkoholen, Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, Vinylester von Alkanmonocarbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Vinylacetat oder Vinylpropionat, Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest, wie z. B. 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Trimethylolpropanmono- oder Pentaerythritmonoacrylat oder -methacrylat, sowie beliebige Gemische solcher beispielhaft genannter Monomere.

Bevorzugte Bindemittelkomponenten B) sind Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole und/oder Polyacrylatpolyole der genannten Art. Besonders bevorzugte Bindemittelkomponenten B) sind Polyacrylatpolyole der genannten Art, die gegebenenfalls im Gemisch mit Polyesterpolyolen und/oder Polycarbonatpolyolen der genannten Art eingesetzt werden können. Ganz besonders bevorzugt enthält die Bindemittelkomponenten B) ausschließlich Polyacrylatpolyole der genannten Art.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten mindestens einen Katalysator C) zur Vernetzung von Silangruppen. Hierbei handelt es sich um beliebige Verbindungen, die in der Lage sind, die Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilangruppen oder bevorzugt die thermisch induzierte Silankondensation zu beschleunigen.

Geeignete Katalysatoren C) sind beispielsweise Säuren, wie z. B. organische Carbonsäuren, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Phosphorsäuremonoester und Phosphorsäurediester, wie z. B. Dibutylphosphat, Phosphorsäure-2-ethylhexylester, Phosphorsäurephenylester und

Phosphorsäure-bis(2-ethylhexyl)ester, sowie Phosphonsäurediester und Diphosphonsäurediester, wie sie z. B. in der WO 2007/033786 beschrieben sind.

Als Katalysatoren C) ebenfalls geeignet sind auch Basen, wie z. B. die N-substituierten Amidine 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU),  
5 oder auch Metallsalze und Metallchelate, wie z. B. Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat, Titan(IV)acetylacetonat, Aluminium-tri-sec-butylat, Aluminiumacetylacetonat, Aluminiumtriflat, Zinntriflat oder Zirkonethylacetoacetat, wie sie z. B. in WO 2006/042658 beschrieben sind.

Geeignete Katalysatoren C) sind auch Phosphorsäure- und Phosphonsäureester der oben  
10 genannten Art, die in mit Aminen, vorzugsweise mit tertiären Aminen blockierter Form vorliegen. Besonders bevorzugte Katalysatoren dieses Typs sind solche, die im Temperaturbereich der Aushärtung von Automobildeck- und -klarlacken, beispielsweise im Bereich von 100 bis 150°C unter Abspaltung des Blockierungsamins die sauren Phosphorsäure- und Phosphonsäureester wieder freisetzen, die die eigentlich wirksamen Katalysatoren darstellen.  
15 Geeignete aminblockierte Phosphorsäurekatalysatoren C) sind beispielsweise in WO 2008/074489 und WO 2009/077180 beschrieben.

Ebenfalls geeignete Katalysatoren C) sind organische Sulfonsäuren der oben genannten Art, die in blockierter Form, beispielsweise in amin-neutralisierter Form oder als Addukt an Epoxiden, wie in der DE 2 356 768 B1 beschrieben, eingesetzt werden und oberhalb von  
20 100°C die katalytisch aktiven Sulfonsäuren wieder freisetzen.

Weitere zur Vernetzung von Silangruppen geeignete Katalysatoren C) sind auch Tetraalkylammoniumcarboxylate, wie z. B. Tetramethylammoniumformiat, Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumpropionat, Tetramethylammoniumbutyrat, Tetramethylammoniumbenzoat, Tetraethylammoniumformiat, Tetraethylammoniumacetat, Tetraethylammoniumpropionat, Tetraethylammoniumbutyrat, Tetraethylammoniumbenzoat, Tetrapropylammoniumformiat, Tetrapropylammoniumacetat, Tetrapropylammoniumpropionat, Tetrapropylammoniumbutyrat, Tetrapropylammoniumbenzoat, Tetrabutylammoniumformiat, Tetrabutylammoniumacetat, Tetrabutylammoniumpropionat, Tetrabutylammoniumbutyrat und/oder Tetrabutylammoniumbenzoat.

30 Zur Vernetzung von Silangruppen geeignete Katalysatoren C) sind auch quaternäre Ammonium- und Phosphoniumpolyfluoride, wie sie z. B. aus der EP-A0 798 299, EP-A0 896 009 und EP-A0 962 455 als Trimerisierungskatalysatoren für Isocyanatgruppen bekannt sind.

Geeignete Katalysatoren C) sind schließlich auch Zink-Amidin-Komplexe, die nach dem Verfahren der WO 2014/016019 durch Umsetzung eines oder mehrerer Zink(II)biscarboxylate mit Amidinen hergestellt werden können.  
35

Bevorzugte Katalysatoren C) zur Vernetzung von Silangruppen sind saure Phosphorsäureester, Phosphonsäureester und Sulfonsäuren der genannten Art, die gegebenenfalls in mit Aminen blockierter Form vorliegen können, sowie Tetraalkylammoniumcarboxylate der genannten Art. Besonders bevorzugte Katalysatoren C) sind mit Aminen blockierte Phosphorsäureester und Sulfonsäuren sowie die genannten Tetraalkylammoniumcarboxylate. Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren C) sind mit Aminen blockierte Phosphorsäurephenylester und Phosphorsäure-bis(2-ethylhexyl)ester, Tetraethylammoniumbenzoat und Tetrabutylammoniumbenzoat.

Neben den vorstehend beispielhaft genannten Katalysatoren C) zur Silanvernetzung können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls zusätzlich auch in der Isocyanatchemie übliche Urethanisierungskatalysatoren enthalten, die die Umsetzung der Isocyanatgruppen der Komponente A) mit den Hydroxylgruppen der Bindemittelkomponente B) beschleunigen, wie z. B. tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyltrimethylamin, N,N-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin oder Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-ethylcaproat, Zinn(II)-octanoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Zirkonium(IV)-isopropylat, Zirkonium(IV)-n-butylat, Zirkonium(IV)-2-ethylhexanoat, Zirkonyloctanoat, Wismut(III)-2-ethylhexanoat, Wismut(III)-octoat oder Molybdänglykolat.

Die Katalysatoren C) kommen in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln als Einzelsubstanz oder in Form beliebiger Gemische untereinander in Mengen von 0,005 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 Gew.-% bis zu 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis zu 1 Gew.-%, berechnet als Summe aller eingesetzten Katalysatoren C) und bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyisocyanatkomponente A) und hydroxyfunktioneller Bindemittelkomponente B) zum Einsatz.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe D) enthalten. Hierbei handelt es sich insbesondere um die dem Fachmann aus der Lacktechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe, wie z. B. Lösungsmittel, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Wasserfänger, Verlaufsmittel, Rheologieadditive, Slipadditive, Entschäumer, Füllstoffe und/oder Pigmente.

Zur Verringerung der Verarbeitungviskosität können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel beispielsweise mit üblichen organischen Lösungsmitteln D<sub>1</sub>) verdünnt werden. Hierfür geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise die bereits vorstehend bei der Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate als gegebenenfalls mitzuverwendende Lösungsmittel beschriebenen Lacklösungsmittel, die sich gegenüber den reaktiven Gruppen der Beschichtungsmittelbestandteile chemisch inert verhalten und einen Wassergehalt von

höchstens 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-% bezogen auf eingesetztes Lösungsmittel aufweisen.

Geeignete UV-Stabilisatoren D<sub>2</sub>) können vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus Piperidinderivaten, wie z.B. 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Benzoyloxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)-sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-1-4-piperidiny)l-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-suberat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-dodecandioat; Benzophenonderivaten, wie z.B. 2,4-Dihydroxy-, 2-Hydroxy-4-methoxy-, 2-Hydroxy-4-octoxy-, 2-Hydroxy-4-dodecyloxy- oder 2,2'-Dihydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon; Benzotriazolderivaten, wie z.B. 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol, 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, Isooctyl-3-(3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)propionat), 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol, 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol; Oxalaniliden, wie z.B. 2-Ethyl-2'-ethoxy- oder 4-Methyl-4'-methoxyoxalanilid; Salicylsäureestern, wie z.B. Salicylsäurephenylester, Salicylsäure-4-tert-butylphenylester, Salicylsäure-4-tert-octylphenylester; Zimtsäureesterderivaten, wie z.B.  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -methyl-4-methoxyzimtsäuremethylester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -methyl-4-methoxyzimtsäurebutyl-ester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -phenylzimtsäureethylester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -phenylzimtsäureisooctylester; und Malonesterderivaten, wie z.B. 4-Methoxy-benzylidenmalonsäuredimethylester, 4-Methoxybenzylidenmalonsäurediethylester, 4-Butoxy-benzylidenmalonsäuredimethylester. Diese bevorzugten UV-Stabilisatoren können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen untereinander zum Einsatz kommen.

Gegebenenfalls werden ein oder mehrere der beispielhaft genannten UV-Stabilisatoren D<sub>2</sub>) dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten UV-Stabilisatoren bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyisocyanatkomponente A) und hydroxyfunktioneller Bindemittelkomponente B) zugesetzt.

Geeignete Antioxidantien D<sub>3</sub>) sind vorzugsweise sterisch gehinderten Phenole, welche vorzugsweise ausgewählt werden können aus der Gruppe, bestehend aus 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Ionol), Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat), Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Triethylen-glykol-bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat, 2,2'-Thio-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol) und 2,2'-Thio-

diethyl-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]. Diese können bei Bedarf sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden.

Diese Antioxidantien D<sub>3</sub>) werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 2,0 Gew.-%, berechnet als Gesamtmenge an eingesetzten Antioxidantien bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyisocyanatkomponente A) und hydroxyfunktioneller Bindemittelkomponente B) eingesetzt.

Um eine vorzeitige Vernetzung der Silangruppen in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln zu unterbinden, kann der Zusatz von Wasserfängern D<sub>4</sub>), beispielsweise Orthoameisenestern, wie z. B. Triethylorthoformiat, oder Vinylsilanen, wie z. B. Vinyltrimethoxysilan, vorteilhaft sein. Diese Wasserfänger kommen, falls überhaupt, in Mengen von 0,01 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 Gew.-% bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die auf die Gesamtmenge aus Polyisocyanatkomponente A) und hydroxyfunktioneller Bindemittelkomponente B) zum Einsatz.

Zur Verbesserung der Substratbenetzung können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel gegebenenfalls geeignete Verlaufsmittel D<sub>5</sub>), beispielsweise organisch modifizierte Siloxane, wie z. B. Polyethermodifizierte Siloxane, Polyacrylate und/oder Fluortenside, enthalten. Diese Verlaufsmittel kommen, falls überhaupt, in Mengen von 0,01 Gew.-% bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 Gew.-% bis zu 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die auf die Gesamtmenge aus Polyisocyanatkomponente A) und hydroxyfunktioneller Bindemittelkomponente B) zum Einsatz.

Die in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln ebenfalls als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe D) gegebenenfalls enthaltenen Rheologieadditive, Slipadditive, Entschäumer, Füllstoffe und/oder Pigmente sind dem Fachmann bekannt und kommen falls überhaupt in der Lacktechnologie üblichen Mengen zum Einsatz. Eine ausführliche Übersicht über derartige geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe findet sich beispielsweise in Bodo Müller, „Additive kompakt“, Vincenz Network GmbH & Co KG (2009).

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden die beschriebenen Komponenten A), B), C) und gegebenenfalls D) in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder gemeinsam vorzugsweise mit Hilfe geeigneter Mischaggregate innig vermischt bis eine homogene Lösung vorliegt. Dabei kommen die Polyisocyanatkomponente A), die mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanatpolyisocyanat enthält, und die hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente B) üblicherweise in solchen Mengen zum Einsatz, dass auf jede Isocyanatgruppe der Polyisocyanatkomponente A) 0,5 bis 3,0, vorzugsweise 0,6 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,6 Hydroxylgruppen der Bindemittelkomponente B) entfallen.

Die Katalysatorkomponente C) sowie die gegebenenfalls mitzuverwendenden weiteren Hilfs- und Zusatzstoffe D) können dabei gegebenenfalls bereits vor dem eigentlichen Vermischen der Reaktivkomponenten entweder der Polyisocyanatkomponente A) und/oder der Bindemittelkomponente B) zugesetzt werden, wobei die Katalysatorkomponente C) zur Vermeidung einer vorzeitigen Silankondensation besonders bevorzugt der Bindemittelkomponente B) zugesetzt wird.

Die Applikation der so erhaltenen erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, die Silangruppen enthaltende Thioallophanatpolyisocyanate als Vernetzungsmittel enthalten, kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten oder mit Hilfe von Walzen oder Rakeln in einer oder mehrerer Schichten.

Als Untergründe kommen dabei beliebige Substrate in Betracht, wie z. B. Metall, Holz, Glas, Stein, keramische Materialien, Beton, harte und flexible Kunststoffe, Textilien, Leder und Papier, die vor der Beschichtung gegebenenfalls auch mit üblichen, bekannten Grundierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen und/oder Klarlackierungen versehen werden können.

Bevorzugt finden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Einsatzgebieten Verwendung, in denen an eine Beschichtung hohe Anforderungen an die optische Qualität und Beständigkeit gegenüber mechanischer Verkratzung gestellt werden. Hierzu zählen insbesondere dekorative, schützende und/oder effektgebende, hoch kratzfeste Beschichtungen und Lackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, wie z. B. Motorrädern, Bussen, LKW oder PKW oder von Teilen hiervon. Ganz besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere von Klarlacken, in der Autoreparaturlackierung sowie in der Automobilerienlackierung (OEM).

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel dabei auch in der Klar- oder Decklackschicht von Mehrschichtaufbauten eingesetzt, insbesondere bei mehrstufigen Beschichtungsverfahren, bei denen auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat zunächst eine pigmentierte Basislackschicht und danach eine Schicht des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels aufgetragen werden.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen, enthalten die Schritte

- a) Aufbringen des Beschichtungsmittels auf ein Substrat; und
- b) Aushärten des Beschichtungsmittels.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel nach Methoden der Spritzapplikation verarbeitet, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Das Vermischen der Einzelbestandteile der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, insbesondere der miteinander reaktiven Komponenten A) und B) erfolgt in diesen Spritzapplikationsanwendungen vorzugsweise erst unmittelbar vor der Verarbeitung und kann vorteilhafterweise in sogenannten 2-Komponentenanlagen erfolgen.

Die Aushärtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann unmittelbar im Anschluss an die Applikation oder nach Einhalten einer bestimmten Ablüftzeit erfolgen. Die Ablüftzeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten flüchtiger Bestandteile, wie z. B. Lösungsmittel. Die erforderliche Dauer der Ablüftzeit kann beispielsweise durch Anwendung erhöhter Temperaturen und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte gezielt gesteuert werden.

Die endgültige Aushärtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erfolgt schließlich nach üblichen und bekannten Methoden, wie z. B. Erhitzen in einem Umluftofen, Bestrahlen mit IR-Lampen oder nahem Infrarot (NIR-Strahlung), vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 30 bis 200°C, besonders bevorzugt 40 bis 190°C und ganz besonders bevorzugt 50 bis 180°C während einer Zeit von 1 min bis zu 12 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 6 h und ganz besonders bevorzugt 3 min bis 4 h.

Bevorzugt wird das Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen in den weiter oben genannten Anwendungsgebieten eingesetzt.

Die auf diese Weise aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln hergestellten Beschichtungen, die vorzugsweise Klarlacke darstellen, zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Kratzbeständigkeit sowie eine sehr gute Lösungsmittel- und Chemikalienbeständigkeit aus.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen und Lackierungen.

Bevorzugt werden besagte Beschichtungen und Lackierungen zur Herstellung von Klarlacken verwendet.

Besonders bevorzugt ist eine Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen und Lackierungen in der Autoreparaturlackierung und in der Automobilserienlackierung.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Substrate, die mit einem oder mehreren erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln beschichtet sind.

Das Substrat ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metall, Holz, Holzwerkstoffen, Glas, Stein, keramischen Materialien, mineralischen Baustoffen, harten  
5 und flexiblen Kunststoffen, Textilien, Leder und Papier.

Die folgenden Beispiele dienen dazu, die Erfindung zu illustrieren. Sie sind nicht dazu gedacht, den Schutzbereich der Ansprüche in irgendeiner Weise zu beschränken.

### **Beispiele**

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

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

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

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

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

Die Gehalte (mol-%) der bei der Herstellung der Silangruppen enthaltenden Thioallophanate (Ausgangsverbindungen A)) entstehenden Isocyanatfolgeprodukte Thiourethan, Thioallophanat und Isocyanurat wurden aus den Integralen protokonenentkoppelter <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (aufgenommen an einem Gerät Bruker DPX-400) errechnet und beziehen sich  
15 jeweils auf die Summe an vorliegenden Thiourethan-, Thioallophanat- und Isocyanuratgruppen. Die einzelnen Strukturelemente weisen folgende chemische Verschiebungen (in ppm) auf: Thiourethan: 166.8; Thioallophanat: 172.3 und 152.8; Isocyanurat: 148.4.

- 20 Der Glanz der erhaltenen Beschichtungen wurde reflektometrisch nach DIN EN ISO 2813 im 20°-Winkel gemessen.

Die Bestimmung der Pendeldämpfung nach König erfolgte nach DIN EN ISO 1522 auf Glasplatten.

- Zur Prüfung der Beschichtungen auf Lösungsmittelbeständigkeit wurden jeweils kleine Mengen der Lösungsmittel Xylol, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Ethylacetat und Aceton in Reagenzgläser gegeben und mit einem Wattebausch an der Öffnung versehen, so dass eine mit Lösungsmittel gesättigte Atmosphäre innerhalb der Reagenzgläser entstand. Die Reagenzgläser wurden anschließend mit dem Wattebausch auf die Oberfläche der auf Glas applizierten Lacke gebracht und verblieben dort für 5 Min. Nach Abwischen des Lösungsmittels wurde  
25 der Film auf Zerstörung/Erweichung/Haftverlust geprüft und bewertet (0 = keine Veränderung, 5 = Film völlig aufgelöst). Angegeben sind die Bewertungen für die vier Lösungsmittel  
30 jeweils in der Reihenfolge Xylol (X), 1-Methoxypropyl-2-acetat (MPA), Ethylacetat (EA) und Aceton (A) in Form vier aufeinanderfolgender Ziffern.

Die Nasskratzbeständigkeit der Beschichtungen wurde mittels einer Labor-Waschanlage nach DIN EN ISO 20566 geprüft. Angegeben wird der Glanzverlust in Gloss Units (GU) nach Verkratzung (10 Zyklen). Je geringer der Glanzverlust in GU, desto widerstandsfähiger ist die Beschichtung gegen Nassverkratzung.

- 5 Die Beständigkeit gegenüber einer Trockenverkratzung wurde mittels eines sogenannten Hammertests geprüft. Dabei wurde ein Hammer (Gewicht: 800 g ohne Stiel), der an seiner flachen Seite mit Polishing Paper bzw. Stahlwolle 00 bespannt war, 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 wurden jeweils 10 Doppel-
- 10 hube durchgeführt. Nach der Belastung mit dem Verkratzungsmedium wurde die Prüffläche mit einem weichen Tuch gereinigt und anschließend der Glanz an 3 verschiedenen Stellen quer zur Verkratzungsrichtung gemessen. Je geringer der aus dem Mittelwert dieser Messungen berechnete Glanzverlust in GU, desto widerstandsfähiger ist die Beschichtung gegen Nassverkratzung.

15

### **Herstellung der Ausgangsverbindungen**

#### **Polyisocyanatkomponente A1)**

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

- Zu diesem Zeitpunkt wurde dem Reaktionsgemisch eine Probe entnommen und die Zusammensetzung <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bestimmt. Danach lagen ausschließlich Thiourethan-
- 25 gruppen vor. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wies keine Signale von Thioallophanat- oder Iso-cyanuratgruppen auf.

- Durch Zugabe von 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat als Katalysator zum 80°C warmen Reaktionsgemisch wurde die Thioallophanatisierungsreaktion gestartet, wobei die Temperatur aufgrund der exotherm einsetzenden Reaktion bis auf 85°C anstieg. Es wurde weiter bei
- 30 85°C gerührt bis der NCO-Gehalt ca. 1 h nach Katalysatorzugabe auf 34,9 % abgesunken war. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0,1 g ortho-Phosphorsäure abgestoppt und das nicht umgesetzte monomere HDI bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 0,1 mbar im Dünnschichtverdampfer abgetrennt. Man erhielt 538 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisches, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

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

### **Polyisocyanatkomponente A2)**

1008 g (6 mol) Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurden bei einer Temperatur von 80°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt und mit 0,1 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat als Katalysator versetzt. Über einen Zeitraum von ca. 30 min wurden 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan zugetropft, wobei die Temperatur der Mischung aufgrund der exotherm einsetzenden Reaktion bis auf 85°C anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde weiter bei 85°C gerührt bis der NCO-Gehalt nach ca. 2 h auf 34,9 % abgesunken war. Der Katalysator wurde durch Zugabe von 0,1 g ortho-Phosphorsäure deaktiviert und das nicht umgesetzte monomere HDI bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 0,1 mbar im Dünnschichtverdampfer abgetrennt. Man erhielt 523 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisches, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

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

25

### **Polyisocyanatkomponente A3)**

Nach dem für die Polyisocyanatkomponente B 2) beschriebenen Verfahren wurden 1344 g (8 mol) HDI in Gegenwart von 0,15 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat mit 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan bei einer Temperatur von 85°C bis zu einem NCO-Gehalt von 38,2 % umgesetzt. Nach Abstoppen der Reaktion mit 0,15 g ortho-Phosphorsäure und destillativer Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer erhielt man 528 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisch, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

30

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

#### **Polyisocyanatkomponente A4)**

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

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

#### **Polyisocyanatkomponente A5)**

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

30	NCO-Gehalt:	11,8 %
	monomeres HDI:	0,06 %
	Viskosität (23°C):	452 mPas

Thiourethan:	0,0 mol-%
Thioallophanat:	99,0 mol-%
Isocyanuratgruppen:	1,0 mol-%
Si-Gehalt (berechnet):	6,1 %

5

**Polyisocyanatkomponente A6)**

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

NCO-Gehalt:	11,3 %
monomeres HDI:	0,21 %
15 Viskosität (23°C):	267 mPas

Thiourethan:	0,0 mol-%
Thioallophanat:	98,4 mol-%
Isocyanuratgruppen:	1,6 mol-%

**Polyisocyanatkomponente A7)**

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

30

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

#### **Polyisocyanatkomponente A8)**

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

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

25

#### **Polyisocyanatkomponente A9)**

Zu 756 g (4,5 mol) HDI wurden bei einer Temperatur von 80°C unter trockenem Stickstoff und Rühren über einen Zeitraum von ca. 30 min 196 g (1,0 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 140°C erwärmt und weiter gerührt bis der NCO-Gehalt nach ca. 5 h auf 24,0 % abgesunken war. Nach destillativer Aufarbeitung im Dünnschichtverdampfer erhielt man 685 g eines praktisch farblosen klaren Polyisocyanatgemisches, das folgende Kenndaten und Zusammensetzung aufwies:

30

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

### **Polyisocyanatkomponenten A10) – A13) und Vergleichspolyisocyanat V1)**

80 Gew.-Teile eines monomerarmen Polyisocyanuratpolyisocyanates auf Basis von HDI mit  
 10 einem NCO-Gehalt von 21,6 %, einer mittleren Isocyanatfunktionalität von 3,5 und einer  
 Viskosität (23°C) von 3200 mPas wurden mit 20 Gew.- Teilen des Thioallophanatpolyisocya-  
 nates A5) versetzt und durch 30 minütiges Rühren bei 60°C zu einem silanfunktionellen  
 Polyisocyanatgemisch A10) homogenisiert. Nach dem gleichen Verfahren wurden unter  
 Verwendung der in der unten stehenden Tabelle 1 aufgeführten Mengen der gleichen Aus-  
 15 gangskomponenten die silanfunktionellen Polyisocyanatgemische A11) bis A13) hergestellt.

Zum Vergleich wurde in Anlehnung an Beispiel 1 der WO 2009/156148 durch lösungsmittel-  
 freie Umsetzung von 79 Gew.-Teilen des oben beschriebenen monomerarmen Polyiso-  
 cyanuratpolyisocyanates auf Basis von HDI (NCO-Gehalt: 21,6 %; mittlere NCO-Funktiona-  
 lität: 3,5; Viskosität (23°C): 3200 mPas) mit 21 Ge w.-Teilen Mercaptopropyltrimethoxysilan in  
 20 Gegenwart von 500 ppm Dibutylzinndilaurat als Katalysator bei 60°C ein teilsilanisiertes  
 HDI-Trimerisat (Vergleichspolyisocyanat V1) hergestellt.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt Zusammensetzungen (Gew.-Teile) und Kenndaten der  
 silanfunktionellen Polyisocyanatgemische A10) bis A13) sowie die Kenndaten des Ver-  
 gleichspolyisocyanates V1) nach WO 2009/156148.

25

Tabelle 1:

<b>Polyisocyanat</b>	<b>A10)</b>	<b>A11)</b>	<b>A12)</b>	<b>A13)</b>	<b>V1)</b>
HDI-Polyisocyanurat	80	70	60	50	-
Polyisocyanat A5)	20	30	40	50	-
NCO-Gehalt [%]	19,6	18,7	17,6	16,7	12,6

Viskosität (23°C) [mPas]	2240	1820	1490	1210	11800
mittlere NCO-Funktionalität	3,2	3,1	2,9	2,8	2,6

Der direkte Vergleich des silanfunktionellen Polyisocyanatgemisches A13) mit dem Vergleichspolyisocyanat V1) gemäß WO 2009/156148, die beide einen Gehalt an Silangruppen (berechnet als  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ; Mol.-Gewicht = 121 g/mol) von 13 % aufweisen, belegt ein-  
 5 drucksvoll den deutlichen Vorteil der silanfunktionellen Thioallophanatpolyisocyanate bezüglich Isocyanatgehalt, -funktionalität und Viskosität gegenüber dem bisherigen Stand der Technik.

### Vergleichspolyisocyanat V2)

In Anlehnung an ein Ausführungsbeispiel der WO 2012/168079 (Härterssystem VB2-1) wurden durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen des oben beschriebenen monomerarmen Polyisocyanuratpolyisocyanates auf Basis von HDI (NCO-Gehalt: 21,6 %; mittlere NCO-Funktionalität: 3,5; Viskosität (23°C): 3200 mPas) mit einer Mischung aus 30 Gew.-Teilen Bis-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin und 21 Gew.-Teilen N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-butylamin in  
 10 84 Gew.-Teilen Butylacetat bei 50°C ein teilsilanisiertes HDI-Trimerisat hergestellt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 h wurden für die vorliegende Lösung folgende Kenndaten gefunden:

NCO-Gehalt: 6,0 %  
 mittlere NCO-Funktionalität: 2,3  
 Festkörpergehalt: 64 %  
 20 Viskosität (23°C): 70 mPas  
 Si-Gehalt (berechnet): 4,1 %

### 25 Beispiele 1 - 4 (erfindungsgemäß und Vergleich, Automobilklarlack)

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels wurden 44,60 Gew.-Teile eines handelsüblichen Polyacrylatpolyols (Setalux 1774 SS-65; Fa. Nuplex Resins, Bitterfeld-Wolfen, DE) mit einem Festkörpergehalt von 65 Gew.-% und einer OH-Zahl (bezogen auf Festkörper) von 165 mg KOH/g, entsprechend einem Äquivalentgewicht von 340 g/va  
 30 OH, mit 0,6 Gew.-Teilen einer 10 %igen Lösung eines handelsüblichen Verlaufsadditivs in Butylacetat (BYK 331; BYK-Chemie GmbH, Wesel, DE) und 6,0 Gew.-Teilen einer 10 %igen

Lösung von Tetrabutylbenzoat (TBAB) in MPA bei Raumtemperatur durch intensives Rühren homogen vermischt. Anschließend wurden 30,35 Gew.-Teile des Silangruppen enthaltenden Thioallophanats A5), entsprechend einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1 : 1 als Vernetzerkomponente eingerührt und der Festkörper des fertigen Beschichtungsmittels mit einer 1 : 1-Mischung aus MPA und SolventnaphtA100 auf 60 % eingestellt.

Nach dem gleichen Verfahren wurden aus Setalux 1774 SS-65 unter Verwendung der Polyisocyanate A13), V2) sowie dem V2) zugrunde liegenden monomerarmen HDI-Polyisocyanatpolyisocyanat Beschichtungsmittel (erfindungsgemäß und Vergleich) hergestellt und ebenfalls auf einen Festkörpergehalt von 60 % eingestellt. Dabei wurde in Beispiel 4 (silangruppen-freies Bindemittel) auf die Mitverwendung des Katalysators verzichtet.

Zur Bestimmung der Pendeldämpfung und Prüfung der Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Beschichtungsmittel jeweils mittels einer Lackhantel in einer Auftrags-Schichtdicke von 50 µm auf Glasplatten aufgebracht und nach 10 minütigem Ablüften bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten bei 140°C ausgehärtet.

Die Prüfung der Kratzbeständigkeit erfolgte an kompletten OEM-Mehrschichtlackaufbauten. Hierzu wurden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und Vergleichsbeschichtungen mittels einer Lackhantel in einer Auftrags-Schichtdicke von 50 µm als Klarlacke auf Aluminiumbleche appliziert, die zuvor mit einem handelsüblichen 1K-OEM-Hydrofüllerlack und einem konventionellen schwarzen 1K-OEM-Hydrobasislack beschichtet worden waren. Während der Hydrofüller durch Einbrennen bei 165°C innerhalb von 20 min vollständig ausgehärtet war, wurde der Hydrobasislack lediglich für 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Nach dem Aufbringen der Klarlacke wurden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam innerhalb von 30 Minuten bei 140°C ausgehärtet.

Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzungen der Beschichtungsmittel in Gew.-Teilen sowie die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen im Vergleich, jeweils nach einer Lagerzeit von 24 h bei 23°C sowie einem 16 stündigen Nachtempern bei 60°C.

Tabelle 2:

<b>Beispiel</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b> (Vergleich)	<b>4</b> (Vergleich)	
<i>Formulierung</i>					
Setalux 1774 SS-65, Lff.	44,60	52,48	39,38	58,63	
Polyisocyanat A5)	30,35	--	--	--	
Polyisocyanat A13)	--	25,23	--	--	
Vergleichspolyisocyanat V2)	--	--	52,72	--	
HDI-Polyisocyanuratpolyisocyanat	--	--	--	21,81	
Byk 331, 10%ig in BA	0,60	0,60	0,60	0,60	
TBAB, 10%ig in MPA	6,00	6,00	6,00	--	
MPA/ SN 100 (1:1)	18,45	15,69	1,30	18,96	
Summe Gew.-Teile	100,00	100,00	100,00	100,00	
Festkörper	60,0 %	60,0 %	60,0 %	60,0 %	
Si-Gehalt auf Bindemittel, Festharz	3,1 %	1,5 %	3,6 %	--	
Si-Gehalt auf Lack	1,8 %	0,9 %	2,2 %	--	
Ausgangsglanz (20°)	89,2	89,4	88,9	89,1	
Pendeldämpfung	24 h / 23°C	192 s	201 s	215 s	212 s
	16 h / 60°C	192 s	196 s	200 s	212 s
Lösungsmittelbeständigkeit (X, MPA, EA, A)	24 h / 23°C	0, 0, 1, 2	0, 0, 1, 4	0, 0, 0, 1	1, 1, 4, 4
	16 h / 60°C	0, 0, 1, 2	0, 0, 1, 2	0, 0, 0, 1	1, 0, 2, 4
Nasskratzbeständigkeit	24 h / 23°C	15 GU	18 GU	16 GU	33 GU
	16 h / 60°C	16 GU	20 GU	17 GU	33 GU
Trockenkratzbeständigkeit mit Polishing Paper	24 h / 23°C	8 GU	22 GU	14 GU	54 GU
	16 h / 60°C	13 GU	23 GU	13 GU	53 GU
Trockenkratzbeständigkeit mit Stahlwolle	24 h / 23°C	3 GU	8 GU	3 GU	50 GU
	16 h / 60°C	3 GU	12 GU	3 GU	50 GU

Wie die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, führen die erfindungsgemäßen, unter Verwendung der neuen Silangruppen enthaltenden Thioallophanatpolyisocyanate hergestellten Beschichtungsmittel (Beispiele 1 und 2) zu harten, hoch glänzenden Lacken, die sich gegenüber dem silangruppenfreien Vergleichslack (Beispiel 4) durch sehr gute Lösungsmittelbeständigkeiten und hervorragende Kratzbeständigkeiten auszeichnen.

Dabei zeigt die erfindungsgemäße Beschichtung aus Beispiel 1 auch gegenüber dem unter Verwendung des silanmodifizierten Vergleichspolyisocyanates des Standes der Technik (Beispiel 3) hergestellten Lack noch einmal deutliche Verbesserungen bezüglich Nass- und Trockenkratzbeständigkeit.

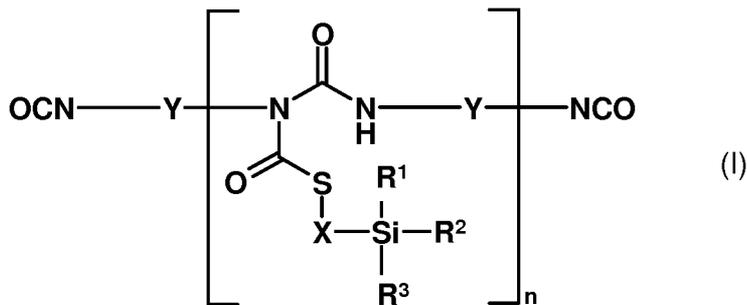
10

**Patentansprüche**

1. Nichtwässrige Beschichtungsmittel, enthaltend

- A) mindestens eine Polyisocyanatkomponente,  
 5 B) mindestens eine hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente,  
 C) mindestens einen Katalysator zur Vernetzung von Silangruppen und  
 D) gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe,

wobei die Polyisocyanatkomponente A) mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanat der allgemeinen Formel (I)



10

enthält, in welcher

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder araliphatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, der gegebenenfalls bis zu 3 Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten kann,  
 15 X für einen linearen oder verzweigten organischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen steht,  
 20 Y einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen, einen araliphatischen oder aromatischen Rest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und  
 n für eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht.

2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente A) mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanat der Formel (I) enthält, in welcher

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

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

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

3. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente A) mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanat der Formel (I) enthält, in welcher

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils Alkylreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxyreste, die bis zu 3 Sauerstoffatomen enthalten, bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für einen solchen Alkoxyrest steht, und

X für einen Propylenrest (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) steht,

Y und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

- 20 4. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente A) mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanat der Formel (I) enthält, in welcher

25 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für gleiche oder verschiedene Reste stehen und jeweils Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für einen Methoxy- oder Ethoxyrest steht,

X für einen Propylenrest (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) steht, und

Y und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente A) mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanat der Formel (I) enthält, in welcher
- 5            Y            einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeutet.
6. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente A) mindestens ein Silangruppen enthaltendes Thioallophanat der Formel (I) enthält, in welcher
- 10            Y            einen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Rest bedeutet, wie er durch Entfernen der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat, ausgewählt aus der Reihe 1,5-Diisocyanatopentan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan erhalten wird.
7. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente B) mindestens ein Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Polycarbonatpolyol und/oder Polyacrylatpolyol enthält.
- 15
8. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die hydroxyfunktionelle Bindemittelkomponente B) mindestens ein Polyacrylatpolyol enthält, das gegebenenfalls im Gemisch mit Polyesterpolyolen und/oder Polycarbonatpolyolen vorliegt.
9. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorkomponente C) mindestens einen sauren Phosphorsäureester, Phosphonsäureester und/oder eine Sulfonsäure, die gegebenenfalls in mit Aminen blockierter Form vorliegen können, und/oder mindestens ein Tetraalkylammoniumcarboxylat enthält.
- 20
10. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren C) als Einzelsubstanz oder in Form beliebiger Gemische untereinander in Mengen von 0,005 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%, berechnet als Summe aller eingesetzten Katalysatoren C) bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyisocyanatkomponente A) und hydroxyfunktioneller Bindemittelkomponente B) zum Einsatz kommt.
- 25

11. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Einzelkomponenten A), B), C) und gegebenenfalls D) in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder gemeinsam in solchen Mengenverhältnissen mischt, dass auf jede Isocyanatgruppe der Polyisocyanatkomponente A) 0,5 bis 3,0 Hydroxylgruppen der Bindemittelkomponente B) entfallen.
- 5
12. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 10 zur Herstellung von Beschichtungen.
13. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere Klarlacken, in der Autoreparaturlackierung und Automobilserienlackierung.
- 10
14. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmittel in einem Temperaturbereich von 30 bis 200°C ausgehärtet werden.
15. Mit Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 1 bis 10 beschichtete Substrate.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/071004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08G18/62 C08G18/72 C08G18/73 C08G18/78 C08G18/79  
 C08G18/80 C08G18/22 C09D175/04 C08G18/28 C08G18/08  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/037265 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13 March 2014 (2014-03-13) page 1, paragraph 1 page 3, line 22 - line 27 page 19 - page 26; examples Zusammensetzung A1, Polyol B1, Beispiel 2 und 11	1-15
X	WO 02/059224 A1 (BAYER AG [DE]; HOFACKER STEFFEN [DE]; MECHTEL MARKUS [DE]; HOVESTADT W) 1 August 2002 (2002-08-01) page 15 - page 18; example 19 ----- -/-	1-8

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  14 November 2016	Date of mailing of the international search report  23/11/2016
---	--

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  Bernhardt, Max
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/071004

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/156148 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; GROENEWOLT MATTHIJS [DE]; HESENER SIMONE [DE];) 30 December 2009 (2009-12-30) cited in the application page 2, line 19 - line 34 4. Formulierungsbeispiel a; Herstellung der Beshichtungszusammensetzung; page 27 page 30 - page 32; claims 8-14 -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/071004

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2014037265	A1	13-03-2014	CN 104583260 A	29-04-2015
			EP 2892936 A1	15-07-2015
			US 2015259461 A1	17-09-2015
			WO 2014037265 A1	13-03-2014
-----				
WO 02059224	A1	01-08-2002	CA 2435430 A1	01-08-2002
			CN 1487982 A	07-04-2004
			CZ 20032033 A3	15-10-2003
			DE 10103027 A1	25-07-2002
			EP 1356004 A1	29-10-2003
			HK 1064697 A1	20-10-2006
			HU 0302795 A2	28-11-2003
			JP 2004525213 A	19-08-2004
			KR 20040030494 A	09-04-2004
			MX PA03006536 A	25-06-2004
			PL 361766 A1	04-10-2004
			SK 9182003 A3	04-11-2003
			US 2002142169 A1	03-10-2002
			WO 02059224 A1	01-08-2002
-----				
WO 2009156148	A1	30-12-2009	CN 102076796 A	25-05-2011
			DE 102008030304 A1	31-12-2009
			EP 2294151 A1	16-03-2011
			JP 5882055 B2	09-03-2016
			JP 2011525554 A	22-09-2011
			US 2011269897 A1	03-11-2011
			WO 2009156148 A1	30-12-2009
-----				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2016/071004

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08G18/62 C08G18/72 C08G18/73 C08G18/78 C08G18/79 C08G18/80 C08G18/22 C09D175/04 C08G18/28 C08G18/08 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08G C09D Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/037265 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13. März 2014 (2014-03-13) Seite 1, Absatz 1 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 27 Seite 19 - Seite 26; Beispiele Zusammensetzung A1, Polyol B1, Beispiel 2 und 11 -----	1-15
X	WO 02/059224 A1 (BAYER AG [DE]; HOFACKER STEFFEN [DE]; MECHTEL MARKUS [DE]; HOVESTADT W) 1. August 2002 (2002-08-01) Seite 15 - Seite 18; Beispiel 19 ----- -/--	1-8
<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
14. November 2016		23/11/2016
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  Bernhardt, Max

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/156148 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; GROENEWOLT MATTHIJS [DE]; HESENER SIMONE [DE];) 30. Dezember 2009 (2009-12-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 19 - Zeile 34 4. Formulierungsbeispiel a; Herstellung der Beshichtungszusammensetzung; Seite 27 Seite 30 - Seite 32; Ansprüche 8-14 -----	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/071004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014037265 A1	13-03-2014	CN 104583260 A	29-04-2015
		EP 2892936 A1	15-07-2015
		US 2015259461 A1	17-09-2015
		WO 2014037265 A1	13-03-2014
-----			
WO 02059224 A1	01-08-2002	CA 2435430 A1	01-08-2002
		CN 1487982 A	07-04-2004
		CZ 20032033 A3	15-10-2003
		DE 10103027 A1	25-07-2002
		EP 1356004 A1	29-10-2003
		HK 1064697 A1	20-10-2006
		HU 0302795 A2	28-11-2003
		JP 2004525213 A	19-08-2004
		KR 20040030494 A	09-04-2004
		MX PA03006536 A	25-06-2004
		PL 361766 A1	04-10-2004
		SK 9182003 A3	04-11-2003
		US 2002142169 A1	03-10-2002
		WO 02059224 A1	01-08-2002
-----			
WO 2009156148 A1	30-12-2009	CN 102076796 A	25-05-2011
		DE 102008030304 A1	31-12-2009
		EP 2294151 A1	16-03-2011
		JP 5882055 B2	09-03-2016
		JP 2011525554 A	22-09-2011
		US 2011269897 A1	03-11-2011
WO 2009156148 A1	30-12-2009		
-----			