

(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  
28. März 2019 (28.03.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/057539 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/79 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)  
C07C 265/04 (2006.01) C08G 18/02 (2006.01)  
C08K 5/521 (2006.01) C08K 5/134 (2006.01)  
C08K 5/54 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)  
C08G 18/73 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/074384

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. September 2018 (11.09.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
17192033.3 20. September 2017 (20.09.2017) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **SCHAEFER, Harald**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). **GENGER, Thomas**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). **EMMERLING, Sebastian**; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP - C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungstaaten (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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) Bestimmungstaaten (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).

(54) Title: COLOUR-STABLE CURING COMPOSITIONS CONTAINING POLYISOCYANATE (CYCLO)ALIPHATIC DIISOCYANATES

(54) Bezeichnung: FARBSTABILE HÄRTERZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND POLYISOCYANATE (CYCLO)ALIPHATISCHER DIISOCYANATE

(57) Abstract: The present invention relates to novel colour-stable compositions containing polyisocyanates of (cyclo) aliphatic diisocyanates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue farbdriftstabile Zusammensetzungen von Polyisocyanate von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten.



WO 2019/057539 A1

Farbstabile Härterzusammensetzungen enthaltend Polyisocyanate (cyclo)aliphatischer Diisocyanate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue farbdriftstabile Zusammensetzungen enthaltend Polyisocyanate von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Stabilisierung von Polyisocyanatzusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlacken sowie die Verwendung der farbdriftstabilen Zusammensetzung als Härter in Beschichtungsmitteln.

10 JP4178370 B2 beschreibt eine Lösung bestehend aus einem NCO-terminierten Urethan-Präpolymeren, insbesondere auf Basis Toluoldiisocyanat, einem Phosphor- und/oder Phosphonsäuresilylester und Lösungsmittel, sowie einen Klebstoff oder eine Anstrichfarbe unter Verwendung der Lösung.

15 In den Beispielen werden konkret drei Toluoldiisocyanat-, ein Methyldiphenyl-, und ein Hexamethylen-diisocyanat-basiertes Präpolymer beschrieben.

US 8552137 B2 beschreibt Silylverbindungen als Dehydratisierungsmittel (Wasserränger), insbesondere in Bezug auf Feuchtigkeit in polaren Lösungsmitteln, bei polaren Polyisocyanaten. Das Polyisocyanat in den Beispielen ist ein hydrophiliertes Polyisocyanat enthaltend 4,66% Phosphatester eines polyethoxylierten Alkohols enthaltend Kohlenstoffatome und sechs Ethylenoxid-Einheiten, mono-/di-substituiert im Verhältnis 70/30, sowie 4.66% Phosphatester eines polyethoxylierten Alkohols enthaltend acht Ethylenoxid-Einheiten; mono-/di-substituiert im Verhältnis 70/30, sowie 2,22 % Dimethylcyclohexylamin zur Neutralisation und liegt damit als hydrophiles Salz vor.

25 WO 2005/089085 beschreibt Polyisocyanatzusammensetzungen als Härter für 2K-Polyurethanlacke, die neben einem Katalysator für die Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und dagegen reaktiven Gruppen eine Stabilisatormischung enthält, ausgewählt aus sterisch gehinderten Phenolen und sekundären Arylaminen sowie Trialkyl- oder Triarylphosphiten. Explizit offenbart wird in den Beispielen eine Polyisocyanatzusammensetzung, das Isocyanurat Tolonate HDT, mit Dibutylzinn-dilaurat als Katalysator in Butylacetat/Methylamylketon/Xylol 1:1:0,5.

35 WO 2008/116895 beschreibt Polyisocyanatzusammensetzungen als Härter für 2K-Polyurethanlacke, die neben einem Katalysator für die Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und dagegen reaktiven Gruppen eine Stabilisatormischung enthält, ausgewählt aus sterisch gehinderten Phenolen und Phosphonaten.

Die Farbstabilisierung gegen Drift kann noch weiter verbessert werden.

WO 2013060614 beschreibt Polyisocyanatzusammensetzungen, enthaltend (A) mindestens ein Polyisocyanat, erhältlich durch Umsetzung mindestens eines monomeren Isocyanats, (B) mindestens eine Lewis-saure organische Metallverbindung, die die Umsetzung von Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen zu beschleunigen vermag, (C) mindestens eine Brønsted-Säure mit einem pKs-Wert kleiner 4, (D) mindestens ein sterisch gehindertem Phenol, (E) mindestens ein Lösungsmittel, (F) gegebenenfalls andere lacktypische Additive. Brønsted-Säuren wie di-(2-ethylhexyl)-phosphat bilden in Anwesenheit von Dibutylzinn-dilaurat in lacktypischen Lösungsmitteln wie Butylacetat Niederschläge unter Bildung eines Komplexes enthaltend Zinn : Phosphor = 1:2.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, lagerstabile Polyisocyanatzusammensetzungen bereitzustellen, die bereits einen Katalysator für die Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und mit diesen reaktive Gruppen enthalten und bei Lagerung farbstabil sind, und deren Stabilisierungswirkung gegenüber dem Stand der Technik verbessert ist. Weiterhin sollen die Polyisocyanatzusammensetzungen keine starke Trübung aufweisen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Polyisocyanatzusammensetzungen, enthaltend

- (A) mindestens ein Polyisocyanat, erhältlich durch Umsetzung mindestens eines monomeren (cyclo)aliphatischen Isocyanats, wobei das mindestens eine Polyisocyanat einen NCO-Gehalt von mindestens 15 Gew.% aufweist,
- (B) mindestens ein Silylester ausgewählt aus der Gruppe Phosphorsäuresilylester und Phosphonsäuresilylester in einer Menge von 0,2 bis 300 Gew.ppm bezogen auf Komponente (A),
- (C) mindestens ein sterisch gehindertem Phenol,
- (D) mindestens eine Lewis-saure organische Metallverbindung, die die Umsetzung von Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen zu beschleunigen vermag,
- (E) mindestens ein Lösungsmittel,
- (F) optional mindestens ein weiteres Antioxidanz,
- (G) optional andere lacktypische Additive.

Derartige Polyisocyanatzusammensetzungen weisen eine gute Farbstabilität über den zeitlichen Verlauf in einer Lagerung auf ("Farbdrift") und können mit Komponenten, die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, in Polyurethanlacken umgesetzt werden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Stabilisierung der Polyisocyanatzusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlacken sowie die Verwendung der Polyisocyanatzusammensetzungen als Härter in Beschichtungsmitteln gefunden.

Die eingesetzten monomeren Isocyanate können aliphatisch oder cycloaliphatisch sein, was in dieser Schrift kurz als (cyclo)aliphatisch bezeichnet wird. Besonders bevorzugt sind aliphatische Isocyanate.

5

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

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

10

Bei den monomeren Isocyanaten handelt es sich bevorzugt um Diisocyanate, die genau zwei Isocyanatgruppen tragen.

Es kommen prinzipiell auch höhere monomere Isocyanate mit im Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen in Betracht. Dafür eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie Triisocyanatononan und 2'-Isocyanatoethyl-(2,6-diisocyanatohexanoat).

15

Diese monomeren Isocyanate weisen keine wesentlichen Umsetzungsprodukte der Isocyanatgruppen mit sich selbst auf.

20

Bei den monomeren Isocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethyldiisocyanat, 1,5-Pentamethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Tetradecamethyldiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanats, (z.B. Methyl- oder Ethyl-2,6-diisocyanatohexanoat), Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 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 oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie 3 (bzw. 4), 8 (bzw. 9)-Bis(isocyanatomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-Isomerengemische.

25

30

Besonders bevorzugt sind 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,5-Pentamethyldiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, ganz besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat und 1,6-Hexamethyldiisocyanat, insbesondere bevorzugt ist 1,6-Hexamethyldiisocyanat.

35

40

Es können auch Gemische der genannten Isocyanate vorliegen.

Isophorondiisocyanat liegt zumeist als ein Gemisch, und zwar der cis- und trans-Isomere vor, in der Regel im Verhältnis von ca. 60:40 bis 90:10 (w/w), bevorzugt von 70:30-90:10.

- 5 Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat kann ebenfalls als Gemisch der verschiedenen cis- und trans-Isomere vorliegen.

Für die vorliegende Erfindung können sowohl solche Diisocyanate eingesetzt werden, die durch Phosgenierung der korrespondierenden Amine erhalten werden, als auch  
10 solche, die ohne die Verwendung von Phosgen, d. h. nach phosgenfreien Verfahren, hergestellt werden. Nach Angaben der EP-A-0 126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679) und EP-A-355 443 (US 5 087 739) können beispielsweise (cyclo)aliphatische Diisocyanate, z.B. wie 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), isomere aliphatische Diisocyanate mit 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, 4,4'- oder 2,4'-  
15 Di(isocyanatocyclohexyl)methan und 1-Isocyanato-3-isocyanato-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat bzw. IPDI) hergestellt werden durch Umsetzung der (cyclo)aliphatischen Diamine mit beispielsweise Harnstoff und Alkoholen zu (cyclo)aliphatischen Biscarbaminsäureestern und deren thermische Spaltung in die  
20 entsprechenden Diisocyanate und Alkohole. Die Synthese erfolgt meist kontinuierlich in einem Kreislaufverfahren und optional in Gegenwart von N-unsubstituierten Carbaminsäureestern, Dialkylcarbonaten und anderen aus dem Reaktionsprozess zurückgeführten Nebenprodukten. So erhaltene Diisocyanate weisen in der Regel einen sehr geringen oder sogar nicht messbaren Anteil an chlorierten Verbindungen auf, was beispielsweise in Anwendungen in der Elektronikindustrie vorteilhaft ist.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die eingesetzten Isocyanate an hydrolysierbarem Chlor weniger als 100 ppm auf, bevorzugt weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 30 ppm und speziell weniger als 20 ppm. Dies kann beispielsweise durch die ASTM-Vorschrift D4663-98 gemessen werden. Die Gehalte  
30 an gesamtem Chlor liegen beispielsweise bei unter 1000 ppm, bevorzugt unter 800 ppm und besonders bevorzugt unter 500 ppm (ermittelt per argentometrischer Titration nach Hydrolyse).

Selbstverständlich können auch Gemische aus solchen monomeren Isocyanaten, die  
35 durch Umsetzung der (cyclo)aliphatischen Diamine mit beispielsweise Harnstoff und Alkoholen und Spaltung der erhaltenen (cyclo)aliphatischen Biscarbaminsäureester erhalten worden sind, mit solchen Diisocyanaten, die durch Phosgenierung der korrespondierenden Amine erhalten worden sind, eingesetzt werden.

- 40 Die Polyisocyanate (A), zu denen die monomeren Isocyanate oligomerisiert werden können, sind in der Regel wie folgt charakterisiert:

Die mittlere NCO Funktionalität solcher Verbindungen beträgt in der Regel mindestens 1,8 und kann bis zu 8 betragen, bevorzugt 2 bis 5 und besonders bevorzugt 2,4 bis 4.

Der Gehalt an Isocyanatgruppen nach der Oligomerisierung, berechnet als NCO = 42 g/mol, beträgt mindestens 15 Gew%, bevorzugt mindestens 20 Gew%. Besonders bevorzugt beträgt der Gehalt an Isocyanatgruppen nach der Oligomerisierung mindestens 20 Gew% und höchstens 30 Gew%.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten (A) um folgende Verbindungen:

10

1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei Diisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimerer der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratrium aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 15 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 8.

15

20

Die Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate können in geringerem Umfang auch Allophanat- und/oder Urethangruppen enthalten, bevorzugt mit einem Gehalt gebundenen Alkohols von kleiner 2 % bezogen auf das Polyisocyanat.

25

2) Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.

30

Die Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanate werden häufig im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, erhalten. Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate weisen üblicherweise Funktionalitäten von 2 bis 3 auf.

35

Dies umfasst auch Uretdion-/Isocyanurat-Gemische beliebiger Zusammensetzung, insbesondere mit einem Gehalt an monomerem Uretdion (Dimer) von 1-40%, insbesondere 3-15, insbesondere 5-10 %.

40

Dazu können die Diisocyanate unter Reaktionsbedingungen umgesetzt werden, unter denen sowohl Uretdiongruppen als auch die anderen Polyisocyanate gebildet werden, oder zunächst die Uretdiongruppen gebildet und diese anschließend zu den anderen Polyisocyanaten umgesetzt werden oder die Diisocyanate zunächst zu den anderen Polyisocyanaten und diese anschließend zu Uretdiongruppenhaltigen Produkten umgesetzt werden.

- 3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 24 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 6 auf.
- 4) Allophanat- und/oder Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat, beispielsweise Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen entstehen. Diese Allophanat- und/oder Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 15 bis 24 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5. Solche Allophanat- und/oder Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate können unkatalysiert oder bevorzugt in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Ammoniumcarboxylaten oder -hydroxiden, oder Allophanatisierungskatalysatoren, z.B. Wismut-, Kobalt-, Cäsium-, Zn-(II)- oder Zr-(IV)-Verbindungen, jeweils in Anwesenheit von ein-, zwei- oder mehrwertigen, bevorzugt einwertigen Alkoholen, hergestellt werden.
- Diese Allophanat- und/oder Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate treten häufig in Mischformen mit den unter 1) genannten Polyisocyanaten auf.
- 5) Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanaten mittels spezieller Katalysatoren, z.B. Phosphonium-hydrogen-difluorid, herstellbar.
- 6) Hyperverzweigte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise bekannt sind aus der DE-A1 10013186 oder DE-A1 10013187.
- 7) Die genannten Polyisocyanate können nach deren Herstellung in Biuretgruppen- oder Allophanat/Urethan-Gruppen aufweisende Polyisocyanate mit cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, überführt werden. Die Bildung von Biuretgruppen erfolgt beispielsweise durch Zugabe von Wasser oder Umsetzung mit Aminen. Die Bildung von Allophanat-/Urethangruppen erfolgt durch Umsetzung mit ein-, zwei- oder mehrwertigen, bevorzugt einwertigen Alkoholen, optional in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Diese Biuret- oder Allophanat-/Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 8 auf.

- 8) Modifizierte Polyisocyanate für Dual Cure Anwendungen, d.h. Polyisocyanate, die neben den unter 1) - 7) beschriebenen Gruppen solche enthalten, die formal durch Addition von Molekülen mit NCO-reaktiven Gruppen und durch UV- oder aktinische Strahlung vernetzbare Gruppen an die Isocyanatgruppen obiger Moleküle entstehen. Bei diesen Molekülen handelt es sich beispielsweise um Hydroxyalkyl(meth)acrylate und andere Hydroxy-Vinylverbindungen.

Die oben aufgeführten Diisocyanate oder Polyisocyanate können auch zumindest teilweise in blockierter Form vorliegen.

Zur Blockierung eingesetzte Verbindungsklassen sind beschrieben in D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999), 41, 1-83 (2001) sowie 43, 131-140 (2001).

Beispiele für zur Blockierung eingesetzte Verbindungsklassen sind Phenole, Imidazole, Triazole, Pyrazole, Oxime, N-Hydroxyimide, Hydroxybenzoesäureester, sekundäre Amine, Lactame, CH-acide cyclische Ketone, Malonsäureester oder Alkylacetoacetate.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuraten, Biureten, Allophanat- / (Urethan-) / Isocyanurat-Mischungen, asymmetrischen Isocyanuraten (Iminooxadiazindion), bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuraten, Allophanat- / (Urethan-) / Isocyanurat-Mischungen, besonders bevorzugt handelt es sich um ein isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisocyanat um Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanate von 1,6-Hexamethylendiisocyanat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisocyanat um ein Gemisch von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten, ganz besonders bevorzugt von 1,6-Hexamethylendiisocyanat und von Isophorondiisocyanat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyisocyanat um ein vornehmlich Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat, mit einer Viskosität von 500-4000 mPa\*s, und/oder um ein niederviskoses Allophanat gegebenenfalls enthaltend Isocyanurat und/oder Urethan, mit einer Viskosität von 150-1600 mPa\*s.

In dieser Schrift wird die Viskosität bei 23 °C gemäß DIN EN ISO 3219/A.3 in einem Kegel-Platte-System mit einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 s<sup>-1</sup> angegeben, falls nicht anders vermerkt.

Das Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanate kann erfolgen, wie in WO 2008 / 68198 beschrieben, dort besonders von Seite 20, Zeile 21 bis Seite 27, Zeile 15, was hiermit durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Anmeldung sei.

5

Die Reaktion kann beispielsweise abgebrochen werden, wie dort von Seite 31, Zeile 19 bis Seite 31, Zeile 31 beschrieben und die Aufarbeitung erfolgen wie dort beschrieben von Seite 31, Zeile 33 bis Seite 32, Zeile 40, was hiermit jeweils durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Anmeldung sei.

10

Die Reaktion kann alternativ und bevorzugt erfolgen wie in der WO 2005 / 087828 für Ammonium-alpha-hydroxycarboxylat-Katalysatoren beschrieben. Die Reaktion kann beispielsweise abgebrochen werden, wie dort von Seite 11, Zeile 12 bis Seite 12, Zeile 5 beschrieben, was hiermit durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Anmeldung sei.

15

Die Reaktion kann alternativ wie in der CN 10178994A oder CN 101805304 beschrieben erfolgen.

20

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Polyisocyanate unter Verwendung eines Katalysators basierend auf Ammoniumcarboxylat, Ammonium- $\alpha$ -hydroxyalkyl-carboxylat oder Ammoniumhydroxid.

25

Bei thermisch labilen Katalysatoren ist es weiterhin auch möglich, die Reaktion durch Erhitzen des Reaktionsgemischs auf eine Temperatur oberhalb von mindestens 80°C, bevorzugt mindestens 100 °C, besonders bevorzugt mindestens 120 °C abzubrechen. Dafür reicht in der Regel bereits die Erwärmung des Reaktionsgemischs, wie sie zur Abtrennung des unumgesetzten Isocyanats durch Destillation in der Aufarbeitung erforderlich ist.

30

Sowohl bei thermisch nicht-labilen als auch bei thermisch labilen Katalysatoren besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Deaktivatoren die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen abzubrechen. Geeignete Deaktivatoren sind beispielsweise Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, organische Phosphate, wie Dibutylphosphat oder Diethylhexylphosphat, und Carbamate wie Hydroxyalkylcarbamate.

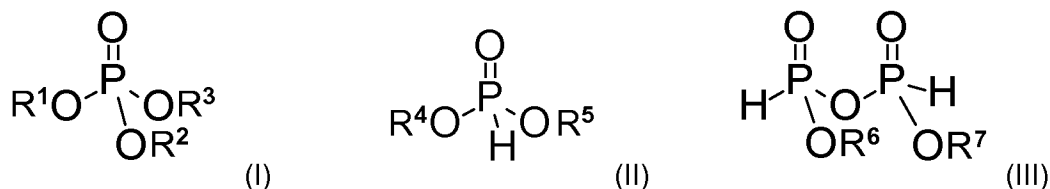
35

Diese Verbindungen werden pur oder verdünnt in geeigneter Konzentration, die zum Reaktionsabbruch erforderlich ist, zugegeben.

40

Silylester (B) sind ausgewählt aus der Gruppe aus Phosphorsäuresilylester und Phosphorsäuresilylester.

Bevorzugt sind als Silylester (B) folgende Verbindungen:



5

Darin bedeuten die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> jeweils unabhängig voneinander Trialkylsilylgruppe, Alkylgruppe oder Wasserstoff, wobei jede Verbindung mindestens eine Trialkylsilylgruppe enthalten muss. Bevorzugt sind die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> jeweils Trialkylsilylgruppen oder Alkylgruppen, wobei jede Verbindung mindestens eine Trialkylsilylgruppe enthalten muss. Besonders bevorzugt sind alle Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> Trialkylsilylgruppen.

Die Alkylgruppen und die Alkylgruppen der Trialkylsilylgruppen sind bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylgruppen.

15 Bevorzugt sind die Alkylgruppen der Trialkylsilylgruppen gleich.

Bevorzugt sind die Alkylgruppen der Trialkylsilylgruppen Methyl bzw. Ethyl, besonders bevorzugt Methyl.

Tris-(trimethylsilyl)-phosphorsäure ist die besonders bevorzugte Spezies.

20 Besonders bevorzugte Silylester (B) sind Phosphorsäuresilylester, insbesondere bevorzugt Phosphorsäure-tris-(silyl)-ester, ganz besonders bevorzugt Phosphorsäure-tris-(trimethylsilyl)-ester.

25 Die Silylester (B) werden in Mengen bezogen auf die Komponente (A) von 0,2 bis kleiner 300 Gew.ppm, bevorzugt von 1 bis 300 Gew.ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 300 Gew.ppm, ganz besonders bevorzugt von 30 bis 200 Gew.ppm zugesetzt.

30 Sterisch gehinderte Phenole (C) haben im Sinne der Erfindung die Funktion eines primären Antioxidanz. Darunter werden vom Fachmann üblicherweise Verbindungen verstanden, die Radikale abfangen.

Derartige sterisch gehinderte Phenole sind beispielsweise beschrieben in WO 2008/116894, bevorzugt die dort von Seite 14, Zeile 10 bis Seite 16, Zeile 10 beschriebenen Verbindungen, was hiermit per Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

35

Dabei handelt es sich bevorzugt um solche Phenole, die an dem aromatischen Ring genau eine phenolische Hydroxygruppe aufweisen und besonders bevorzugt um solche, die in den ortho-Positionen, ganz besonders bevorzugt in ortho- und para-Position

zur phenolischen Hydroxygruppe einen Substituenten, bevorzugt eine Alkylgruppe aufweisen, insbesondere um Alkyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate, respektive um substituierte Alkyl-Derivate solcher Verbindungen.

- 5 Solche Phenole können auch Bestandteile eines polyphenolischen Systems mit mehreren Phenol-Gruppen sein, Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (z.B. Irganox® 1010); Ethylen-bis(oxyethylen)-bis-(3-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat) (z.B. Irganox® 245); 3,3',3'',5,5',5''-Hexa-tert.-butyl- $\alpha,\alpha',\alpha''$ -(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (z.B. Irganox® 1330); 1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (z.B. Irganox® 3114), jeweils Produkte  
10 der Ciba Spezialitätenchemie, jetzt BASF SE.

- Entsprechende Produkte sind z.B. unter den Handelsnamen Irganox® (BASF SE), Sumilizer® der Firma Sumitomo, Lowinox® der Fa. Great Lakes, Cyanox® der Fa.  
15 Cytec erhältlich.

- Möglich sind auch z.B. Thiodiethylen-bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (z.B. Irganox® 1035) und 6,6'-Di-tert.-butyl-2,2'-thiodi-p-kresol (z.B. Irganox® 1081), jeweils Produkte BASF SE.

- 20 Bevorzugt sind 2,6-Bis-tert.-butyl-4-methyl-phenol (BHT), 3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionsäureester, Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (CAS-Nr. 6683-19-8; z.B. Irganox® 1010), 3,3',3'',5,5',5''-Hexa-tert-butyl- $\alpha,\alpha',\alpha''$ -(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (CAS-Nr. 1709-70-2; z.B. Irganox® 1330),  
25 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (CAS-Nr. 27676-62-6; z.B. Irganox® 3114), Isoctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (CAS-Nr. 146598-26-7, z.B. Irganox® 1135) und Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (CAS-Nr. 2082-79-3, z.B. Irganox® 1076).

- 30 Besonders bevorzugt sind 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT); Isooctyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (CAS-Nr. 146598-26-7, z.B. Irganox® 1135), Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (CAS-Nr. 2082-79-3, Irganox® 1076) und Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (CAS-Nr. 6683-19-8; z.B. Irganox® 1010).

35

- Als Lewis-saure organische Metallverbindungen (D) kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-diacetat, Zinn-(II)-dioctoat, Zinn-(II)-bis(ethylhexanoat) und Zinn-(II)-dilaurat und die Di-  
40 alkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutytrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat, Dioctylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat.

Weitere bevorzugte Lewis-saure organische Metallverbindungen sind Zinksalze, beispielsweise Zink-(II)-diacetat und Zink-(II)-dioctoat.

- 5 Als Zinn- und Zink-freie Alternativen werden u.a. organische Metallsalze des Wismuts, Zirkons, Titans, Aluminiums, Eisens, Mangans, Nickels und Cobalts eingesetzt.

- Dies sind z.B. Zirkoniumtetraacetylacetonat (z.B. K-KAT® 4205 der Firma King Industries); Zirkoniumdionate (z.B. K-KAT® XC-9213; XC-A 209 und XC-6212 der Firma King Industries); Wismut-Verbindungen, insbesondere Tricarboxylate (z.B. K-KAT® 348, 10 XC-B221; XC-C227, XC 8203 der Firma King Industries); Aluminiumdionat (z.B. K-KAT® 5218 der Firma King Industries). Zinn- und Zink-freie Katalysatoren werden ansonsten z.B. auch unter dem Handelsnamen Borch® Kat der Firma Borchers, Tego® 15 der Firma Evonik, TIB Kat® der Fa. TIB Chemicals oder BICAT® der Firma Shepherd, Lausanne angeboten.

Auch Bismut- und Kobalt-Katalysatoren, Cer-Salze wie Cerocctoate, und Cäsiumsalze können als Katalysatoren eingesetzt werden.

- Bismut-Katalysatoren sind insbesondere Bismut-carboxylate, insbesondere Bismut-oc- 20 toate, -ethylhexanoate, -neodecanoate, oder -pivalate; beispielsweise K-KAT® 348 und XK-601 von King Industries, TIB KAT® 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 von TIB Chemicals und solchen von Shepherd Lausanne, sowie Katalysator-Mischungen von z.B. Bismut- und Zink-Organen.

- 25 Weitere Metallkatalysatoren werden von Blank et al. in Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, Seiten 19-29 beschrieben.

Diese Katalysatoren sind für lösungsmittel-, wasser-basierte und/oder blockierte Systeme geeignet.

- 30 Molybdän-, Wolfram- und Vanadium-Katalysatoren, werden insbesondere für den Umsatz blockierter Polyisocyanate unter WO 2004/076519 und WO 2004/076520 beschrieben.

- 35 Auch Cäsiumsalze können als Katalysatoren eingesetzt werden. Als Cäsiumsalze kommen dabei solche Verbindungen in Betracht, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, JO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SH<sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, (OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, (C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> sowie 40 (C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup> sowie (C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> mit n

gleich 1 bis 20, gehorcht. Besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Format, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

5

Bevorzugte Lewis-saure organische Metallverbindungen sind Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutyrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dioctylzinn-dilaurat, Zink-(II)-diacetat, Zink-(II)-dioctoat, Zirkon-Acetylacetonat und Zirkon-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat und Wismut-Verbindungen.

10

Besonders bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.

Des Weiteren ist noch mindestens ein Lösungsmittel (E) anwesend.

15 Als Lösungsmittel für die Polyisocyanatkomponente, wie auch die Bindemittel- und ggf. weitere Komponenten einsetzbar sind solche, die keine gegenüber Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen aufweisen und in denen die Polyisocyanate zu mindestens 10 Gew%, bevorzugt zu mindestens 25, besonders bevorzugt zu mindestens 50, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 75, insbesondere zu  
20 mindestens 90 und speziell zu mindestens 95 Gew% löslich sind.

Beispiele für derartige Lösungsmittel sind aromatische (einschließlich alkylierter Benzole und Naphthaline) und/oder (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische, Ketone, Ester, alkoxylierte Alkansäurealkylester, Ether, Etherester, respektive  
25 Gemische der Lösungsmittel.

Als aromatische Kohlenwasserstoffgemische sind solche bevorzugt, die überwiegend aromatische  $C_7$ - bis  $C_{14}$ -Kohlenwasserstoffe umfassen und einen Siedebereich von 110 bis 300 °C umfassen können, besonders bevorzugt sind Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Trimethylbenzolisomere, Tetramethylbenzolisomere, Ethylbenzol, Cumol, Tetrahydronaphthalin und solche enthaltende Gemische.  
30

Beispiele dafür sind die Solvesso®-Marken der Firma ExxonMobil Chemical, besonders Solvesso® 100 (CAS-Nr. 64742-95-6, überwiegend  $C_9$  und  $C_{10}$ -Aromaten, Siedebereich etwa 154 – 178 °C), 150 (Siedebereich etwa 182 – 207 °C) und 200 (CAS-Nr. 64742-94-5), sowie die Shellsol®-Marken der Firma Shell, Caromax® (z.B. Caromax® 18) der Firma Petrochem Carless und Hydrosol® der Firma DHC (z.B. als Hydrosol® A 170). Kohlenwasserstoffgemische aus Paraffinen, Cycloparaffinen und Aromaten sind auch unter den Bezeichnungen Kristallöl (beispielsweise Kristallöl 30, Siedebereich etwa 158 – 198 °C oder Kristallöl 60: CAS-Nr. 64742-82-1), Testbenzin (beispielsweise ebenfalls CAS-Nr. 64742-82-1) oder Solventnaphtha (leicht: Siedebe-  
40

reich etwa 155 – 180 °C, schwer: Siedebereich etwa 225 – 300 °C) im Handel erhältlich. Der Aromatengehalt derartiger Kohlenwasserstoffgemische beträgt in der Regel mehr als 90 Gew%, bevorzugt mehr als 95, besonders bevorzugt mehr als 98 und ganz besonders bevorzugt mehr als 99 Gew%. Es kann sinnvoll sein, Kohlenwasserstoffgemische mit einem besonders verringerten Gehalt an Naphthalin einzusetzen.

(Cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Dekalin, alkyliertes Dekalin und Isomerengemische von geradlinigen oder verzweigten Alkanen und/oder Cycloalkanen.

Der Gehalt an aliphatischen Kohlenwasserstoffen beträgt in der Regel weniger als 5, bevorzugt weniger als 2,5 und besonders bevorzugt weniger als 1 Gew%.

Ester sind beispielsweise n-Butylacetat, iso-Butylacetat, Ethylacetat, 1-Methoxypropylacetat-2 und 2-Methoxyethylacetat.

Ether sind beispielsweise Dioxan sowie die Dimethyl-, -ethyl- oder -n-butylether von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol.

Ketone sind beispielsweise Aceton, Diethylketon, Ethylmethylketon, Isobutylmethylketon, Methylamylketon, Cyclohexanon und tert-Butylmethylketon.

Etherester sind beispielsweise Ethylethoxypropionat EEP, Methoxymethylacetat, Butoxyethylacetat BGA, Ethoxy-1-methylethylacetat, Methoxy-1-methyl-ethylacetat.

Bevorzugte Lösungsmittel sind n-Butylacetat, Ethylacetat, 1-Methoxypropylacetat-2, 2-Methoxyethylacetat, Methylamylketon, sowie deren Gemische, insbesondere mit den oben aufgeführten aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere Xylol und Solvesso® 100.

Derartige Gemische können im Volumenverhältnis 5:1 bis 1:5 erstellt werden, bevorzugt im Volumenverhältnis 4:1 bis 1:4, besonders bevorzugt im Volumenverhältnis 3:1 bis 1:3 und ganz besonders bevorzugt im Volumenverhältnis 2:1 bis 1:2.

Bevorzugte Beispiele sind Butylacetat/Xylol, Methoxypropylacetat/Xylol 1:1, Butylacetat/Solventnaphtha 100 1:1, Butylacetat/Solvesso® 100 1:2 und Kristallöl 30/Shell-sol® A 3:1.

Es wurde gefunden, dass die Lösungsmittel in Bezug auf die Aufgabenstellung unterschiedlich problematisch sind. Polyisocyanatzusammensetzungen, welche Ketone oder Aromatengemische (beispielsweise Solvent Naphtha-Mischungen) enthalten, sind besonders kritisch in Bezug auf Farbzahleinstellung bei Lagerung. Dagegen sind Ester,

Ether, engere Aromatenschnitte wie Xylol und dessen Isomere gemische unproblematischer. Überraschend ist dies insofern, als Xylole analog den Aromatengemischen ebenfalls benzyllische Wasserstoff-Atome tragen, die an einer Farbentstehung beteiligt sein könnten. Dazu kommt, dass Solvent Naphtha-Mischungen abhängig von der Bezugsquelle und Lagerzeiten sich bei Einsatz in den Polyisocyanatzusammensetzungen deutlich unterschiedlich auf den Farbzahldrift auswirken können.

Weiterhin können weitere Antioxidanzien (F) anwesend sein.

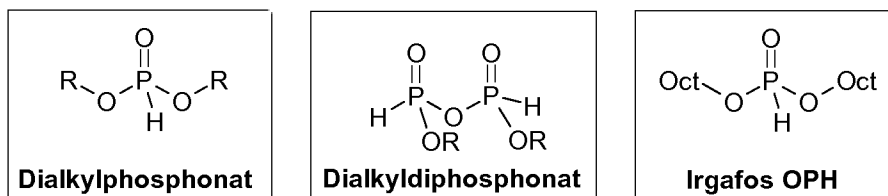
10 Die weiteren Antioxidantien sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphiten, Phosphoniten, Phosphonaten und Thioethern. Weitere primäre Antioxidanzien sind beispielsweise sekundäre Arylamine.

15 Phosphite sind Verbindungen des Typs  $P(OR^a)(OR^b)(OR^c)$  mit  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  als gleichen oder unterschiedlichen aliphatischen oder aromatischen Resten (die auch cyclische oder spiro-Strukturen aufbauen können).

Bevorzugte Phosphonite sind beschrieben in WO 2008/116894, dort besonders von Seite 11, Zeile 8 bis Seite 14, Zeile 8, was hiermit per Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

Bevorzugte Phosphonate sind beschrieben in WO 2008/116895, dort besonders von Seite 10, Zeile 38 bis Seite 12, Zeile 41, was hiermit per Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

25 Besonders bevorzugt sind Mono- und Dialkylphosphonate sowie Dialkyldiphosphonate.



Beispiele dafür sind Mono- und Di- $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylphosphonate und deren Gemische, bevorzugt die Dialkylphosphonate, besonders bevorzugt solche mit  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt mit  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppen und insbesondere solche mit  $C_1$ -,  $C_2$ -,  $C_4$ - oder  $C_8$ -Alkylgruppen.

Die Alkylgruppen in Dialkylphosphonaten können dabei gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Beispiele für C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, 2-Ethylhexyl und 2-Propylheptyl, bevorzugt Phosphonsäuredi-n-octylester Irgafos® OPH (s. obige Abbildung), Phosphonsäuredi-n-butylester und Phosphonsäuredi-(2-ethylhexyl)-  
5 ester, insbesondere Phosphonsäuredi-n-octylester.

Phosphonsäuren werden in der Regel in Mengen bezogen auf das Polyisocyanat von 10 bis 1000, bevorzugt 20 bis 600, besonders bevorzugt 50 bis 300 Gew.ppm eingesetzt.  
10

Bevorzugte Thioether sind beschrieben in WO 2008/116893, dort besonders von Seite 11, Zeile 1 bis Seite 15, Zeile 37, was hiermit per Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

15 Als weitere lacktypische Additive (G) können beispielsweise verwendet werden: UV-Stabilisatoren wie UV-Absorber und geeignete Radikalfänger (insbesondere HALS-Verbindungen, Hindered Amin Light Stabilizer), Trockenmittel, antistatische Agenzien, Flammschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agenzien, oberflächenaktive Agenzien, Viskositätsmodifikatoren, Plastifizierer oder Chelatbildner. Bevorzugt sind UV-Stabilisato-  
20 ren.

Geeignete UV-Absorber umfassen Oxanilide, Triazine und Benzotriazole (letztere erhältlich z.B. als Tinuvin® -Marken der BASF SE) und Benzophenone (z.B. Chimassorb® 81 der BASF SE). Bevorzugt sind z.B. 95 % Benzolpropansäure, 3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, C7-9-verzweigte und lineare Alkylester; 5 % 1-Methoxy-2-propylacetat (z.B. Tinuvin® 384) und  $\alpha$ -[3-[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropyl]- $\omega$ -hydroxypoly-(oxo-1,2-ethanediy) (z.B. Tinuvin® 1130), jeweils Produkte z.B. der BASF SE. DL-Alpha-Tocopherol, Tocopherol, Zimtsäurederivate und Cyanoacrylate können ebenfalls zu diesem  
30 Zweck eingesetzt werden.

Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen (oft auch als HALS -oder HAS-Verbindungen bezeichnet; Hindered Amine (Light) Stabilizer) wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Diese sind z.B. erhältlich als Tinuvin®- und Chimassorb®-Marken der BASF SE. Bevorzugt im gemeinsamen Einsatz mit Lewis-Säuren sind jedoch solche gehinderten Amine, die N-alkyliert sind, beispielsweise Bis (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)-[[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]methyl]butylmalonat (z.B. Tinuvin® 144 der BASF SE); eine Mischung aus Bis(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Piperidiny)sebacat und Methyl(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Piperidiny)sebacat (z.B. Tinuvin® 292  
40

der BASF SE); oder die N-(O-alkyliert) sind, wie z.B. Dekandisäure-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidinyl)-ester, Reaktionsprodukte mit 1,1-Dimethylethylhydroperoxyd und Oktan (z.B. Tinuvin® 123 der BASF SE), und speziell dem HALS-Triazin „2-Aminoethanol, Reaktionsprodukte mit Cyclohexan und peroxidiertem N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine-2,4,6-trichloro-1,3,5-triazin Reaktionsprodukt“ (z.B. Tinuvin® 152 der BASF SE).

10 Trockenmittel sind beispielsweise para-Toluolsulfonylisocyanat (z.B. Additive TI der Fa. Borchers / OMG) und Ethylorthoformat (z.B. Additiv OF der Fa. Borchers / OMG).

UV-Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

15 Als Verdicker kommen neben radikalisch (ko)polymerisierten (Ko)Polymeren, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit in Betracht.

Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie  $\beta$ -Diketone verwendet werden.

20 Weiterhin können noch als Komponente (H) Füllstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten sein.

25 Pigmente im eigentlichen Sinne sind gemäß CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 unter Verweis auf DIN 55943 partikelförmige "im Anwendungsmedium praktisch unlösliche, anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel".

30 Praktisch unlöslich bedeutet dabei eine Löslichkeit bei 25 °C unter 1 g / 1000 g Anwendungsmedium, bevorzugt unter 0,5, besonders bevorzugt unter 0,25, ganz besonders bevorzugt unter 0,1 und insbesondere unter 0,05 g / 1000 g Anwendungsmedium.

35 Beispiele für Pigmente im eigentlichen Sinne umfassen beliebige Systeme von Absorptions- und/oder Effektpigmenten, bevorzugt Absorptionspigmente. Anzahl und Auswahl der Pigmentkomponenten sind dabei keinerlei Beschränkungen unterworfen. Sie können den jeweiligen Erfordernissen, beispielsweise dem gewünschten Farbeindruck, beliebig angepasst werden, beispielsweise wie in Schritt a) beschrieben. Beispielsweise können alle Pigmentkomponenten eines standardisierten Mischlacksystems zugrunde liegen.

40 Unter Effektpigmenten sind alle Pigmente zu verstehen, die einen plättchenförmigen Aufbau zeigen und einer Oberflächenbeschichtung spezielle dekorative Farbeffekte

verleihen. Bei den Effektpigmenten handelt es sich beispielsweise um alle in der Fahrzeug- und Industrielackierung üblicherweise einsetzbaren effektgebenden Pigmente. Beispiele für derartige Effektpigmente sind reine Metallpigmente; wie z.B. Aluminium-, Eisen- oder Kupferpigmente; Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer, eisenoxidbeschichteter Glimmer, mischoxidbeschichteter Glimmer (z.B. mit Titandioxid und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Titandioxid und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), metalloxidbeschichtetes Aluminium, oder Flüssigkristallpigmente.

Bei den farbgebenden Absorptionspigmenten handelt es sich beispielsweise um übliche in der Lackindustrie einsetzbare organische oder anorganische Absorptionspigmente. Beispiele für organische Absorptionspigmente sind Azopigmente, Phthalocyanin-, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für anorganische Absorptionspigmente sind Eisenoxidpigmente, Titandioxid und Ruß.

Farbstoffe sind ebenfalls Farbmittel und unterscheiden sich von den Pigmenten durch ihre Löslichkeit im Anwendungsmedium, d.h. sie weisen bei 25 °C eine Löslichkeit über 1 g / 1000 g im Anwendungsmedium auf.

Beispiele für Farbstoffe sind Azo-, Azin-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Oxazin-, Polymethin-, Thiazin-, Triarylmethan-Farbstoffe. Diese Farbstoffe können Anwendung finden als basische oder kationische Farbstoffe, Beizen-, Direkt-, Dispersions-, Entwicklungs-, Küpen-, Metallkomplex-, Reaktiv-, Säure-, Schwefel-, Kupplungs- oder Substantive Farbstoffe.

Als koloristisch inerte Füllstoffe sind alle Stoffe/Verbindungen zu verstehen, die einerseits koloristisch unwirksam sind; d.h. die eine geringe Eigenabsorption zeigen und deren Brechzahl ähnlich der Brechzahl des Beschichtungsmediums ist, und die andererseits in der Lage sind, die Orientierung (parallele Ausrichtung) der Effektpigmente in der Oberflächenbeschichtung, d.h. im applizierten Lackfilm, zu beeinflussen, ferner Eigenschaften der Beschichtung oder der Beschichtungsmassen, beispielsweise Härte oder Rheologie. Im Folgenden sind beispielhaft einsetzbare inerte Stoffe/Verbindungen genannt, ohne jedoch den Begriff koloristisch inerte topologiebeeinflussende Füllstoffe auf diese Beispiele zu beschränken. Geeignete inerte Füllstoffe entsprechend der Definition können beispielsweise transparente oder semitransparente Füllstoffe oder Pigmente sein, wie z.B. Kieselgele, Blancfixe, Kieselgur, Talkum, Calciumcarbonate, Kaolin, Bariumsulfat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, kristallines Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Mikrokugeln oder Mikrohohlkugeln z.B. aus Glas, Keramik oder Polymeren mit Größen von beispielsweise 0,1-50 µm. Weiterhin können als inerte Füllstoffe beliebige feste inerte organische Partikel, wie z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, mikronisiertes Polyolefinwachs und mikronisiertes Amidwachs, eingesetzt werden. Die inerten Füllstoffe können jeweils auch in Mischung eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch jeweils nur ein Füllstoff eingesetzt.

Bevorzugte Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

5

Zur Stabilisierung der Polyisocyanatzusammensetzungen werden dem mindestens einen Polyisocyanat (A) zusätzlich mindestens ein Silylester (B) in einer Menge von 0,2 bis 300 Gew.ppm bezogen auf Komponente (A), mindestens ein sterisch gehindertes Phenol (C), mindestens eine Lewis-saure organische Metallverbindung (D), mindestens ein Lösungsmittel (E), optional mindestens ein weiteres Antioxidanz (F), und optional andere lacktypische Komponenten (G) beigemischt.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform werden in einem ersten Schritt Polyisocyanate (A), Silylester (B), sterisch gehindertes Phenol (C) und optional Lösungsmittel (E) in eine Polyisocyanatzusammensetzung überführt.

15

Bevorzugte Lösungsmittel in diesem ersten Schritt sind n-Butylacetat, Ethylacetat, 1-Methoxypropylacetat-2, 2-Methoxyethylacetat, Xylol, Solvesso® 100, sowie deren Gemische.

20

Die im ersten Schritt erhaltenen Polyisocyanatzusammensetzungen werden dann in einem zweiten Schritt durch Zufügen weiterer der Komponenten, insbesondere Lewis-Säure (D) und Lösungsmittel (E) in eine erfindungsgemäße Polyisocyanatzusammensetzungen überführt. Gegebenenfalls können weitere Komponenten (A) bis (G) dazu gegeben werden.

25

Die erfindungsgemäßen Polyisocyanatzusammensetzungen sind beispielsweise wie folgt zusammengesetzt:

- (A) 20 bis 99, bevorzugt 30 bis 95% Polyisocyanat, besonders bevorzugt 35 bis 90 Gew%, ganz besonders bevorzugt 40-80 Gew%,
- (B) 0,2 bis 300 Gew.ppm Silylester, bevorzugt 30 bis 200 ppm,
- (C) 20 bis 2000 Gew.ppm sterisch gehindertes Phenol, bevorzugt 50 bis 1000, besonders bevorzugt 100-600, ganz besonders bevorzugt 100-300,
- (D) 5 bis 10000 Gew.ppm Lewis-Säure, bevorzugt 20 bis 2000 und besonders bevorzugt 50 bis 500 Gew.ppm, insbesondere 20 bis 300 Gew.ppm,
- (E) 1 bis 80 Gew% Lösungsmittel, bevorzugt 5 bis 70 Gew% Lösungsmittel, besonders bevorzugt 10-65 Gew%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew%,
- (F) 0 bis 1000 ppm je weiterem Antioxidanz, bevorzugt 50-700 ppm, besonders bevorzugt 100-300 ppm,
- (G) 0-5 Gew% weitere Additive,
- (H) gegebenenfalls zusätzlich zu den obigen Komponenten (A) bis (G) noch Füllstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente.

30

35

40

mit der Maßgabe, dass sich die Gew.-Angaben der Komponenten (B), (C), (D), (F), und (G) auf Polyisocyanat (A) beziehen und die Summe der Komponenten (A) und (E) immer 100 Gew% beträgt.

- 5 In einer bevorzugten Variante beträgt das Gewichtsverhältnis von dem mindestens einen Polyisocyanat (A) zu dem mindestens einen Lösungsmittel (E) 9:1 bis 2:8, besonders bevorzugt 9:1 bis 6:4.

- 10 Die erfindungsgemäßen Polyisocyanatzusammensetzungen können mit Vorteil als Härterkomponenten zusätzlich zu mindestens einem Bindemittel in Polyurethanlacken eingesetzt werden.

- 15 Zur Herstellung eines Polyurethanlackes werden die Polyisocyanatzusammensetzungen mit mindestens einem Bindemittel umgesetzt, welches gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthält.

- 20 Die Umsetzung mit Bindemitteln kann dabei gegebenenfalls nach einem langen Zeitraum erfolgen, der eine entsprechende Lagerung der Polyisocyanatzusammensetzung erfordert. Die Lagerung von Polyisocyanatzusammensetzung erfolgt zwar bevorzugterweise bei Raumtemperatur, kann aber auch bei höheren Temperaturen erfolgen. In der Praxis sind Erwärmung solcher Polyisocyanatzusammensetzung bei Lagerung auf 30 °C, 40 °C, selbst bis 60 °C möglich.

- 25 Bei den Bindemitteln kann es sich beispielsweise um Polyacrylatpolyole, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polyurethanpolyole; Polyharnstoffpolyole; Polyesterpolyacrylatpolyole; Polyesterpolyurethanpolyole; Polyurethanpolyacrylatpolyole, Polyurethanmodifizierte Alkydharze; Fettsäuremodifizierte Polyesterpolyurethanpolyole, Kopolymerisate mit Allylethern, Propfpolymerisate aus den genannten Stoffgruppen mit z.B. unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen, sowie Mischungen der genannten Bindemittel handeln. Bevorzugt sind Polyacrylatpolyole, Polyesterpolyole und Polyurethanpolyole, besonders bevorzugt Polyacrylatpolyole und Polyesterpolyole.
- 30

- 35 Bevorzugte OH-Zahlen, gemessen gemäß DIN 53240-2 (potentiometrisch), sind 40-350 mg KOH/g Festharz für Polyester, bevorzugt 80-180 mg KOH/g Festharz, und 15-250 mg KOH/g Festharz für Polyacrylatole, bevorzugt 80-160 mg KOH/g.

- Zusätzlich können die Bindemittel eine Säurezahl gemäß DIN EN ISO 3682 (potentiometrisch) bis 200 mg KOH/g, bevorzugt bis 150 und besonders bevorzugt bis 100 mg KOH/g aufweisen.

Polyacrylatpolyole weisen bevorzugt ein Molekulargewicht  $M_n$  von mindestens 500, besonders bevorzugt mindestens 1200 g/mol auf. Das Molekulargewicht  $M_n$  kann prinzipiell nach oben unbegrenzt sein, bevorzugt bis zu 50.000, besonders bevorzugt bis zu 20.000 g/mol, ganz besonders bevorzugt bis zu 10.000 g/mol und insbesondere bis zu 5.000 g/mol betragen.

Die hydroxyfunktionellen Monomere (siehe unten) werden in solchen Mengen bei der Kopolymerisation mitverwendet, dass die obengenannten Hydroxylzahlen der Polymere resultieren.

Dabei handelt es sich um hydroxygruppenhaltige Kopolymere aus mindestens einem hydroxygruppenhaltigen (Meth)acrylat mit mindestens einem weiteren polymerisationsfähigen Komonomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäurealkylestern, Vinylaromaten,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und anderen Monomeren.

Als (Meth)acrylsäurealkylestern genannt seien z.B.  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten sind solche mit bis zu 20 C-Atomen,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren umfassen auch deren Anhydride und andere Monomere sind beispielsweise Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und, weniger bevorzugt, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride können beispielsweise sein: Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt Acrylsäure.

Als hydroxyfunktionelle Monomere seien Monoester von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (in dieser Schrift kurz als "(Meth)acrylsäure" bezeichnet), mit Di- oder Polyolen erwähnt, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-Propandiol,

- 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-oktan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Glycerin, Trimethylollethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan,
- 5 Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, Poly-THF mit einem Molekulargewicht zwischen 162 und 4500, bevorzugt 250 bis 2000, Poly-1,3-propandiol oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht zwischen 134 und 2000 oder Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht zwischen 238 und 2000 sein.
- 10 Bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat oder 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylacrylat und besonders bevorzugt 2-Hydroxyethylacrylat und/oder 2-Hydroxyethylmethacrylat.
- 15 Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol,  $\alpha$ -Butylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.
- Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.
- 20 Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexylether und Vinyloctylether.
- Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und
- 25 Isobutylene genannt.
- Weiterhin sind N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon sowie N-Vinylcaprolactam einsetzbar, weiterhin, ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide, sowie Vinylimidazol. Auch Epoxidgruppen aufweisende
- 30 Komonomere wie z.B. Glycidylacrylat oder -methacrylat oder Monomere wie N-Methoxymethylacrylamid oder -methacrylamid können in geringen Mengen mitverwendet werden.
- Bevorzugt sind Ester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Iso-propylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Stearylacrylat, die diesen Acrylaten entsprechenden Methacrylate, Styrol, alkylsubstituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat oder Vinylstearat bzw. beliebige Gemische derartiger Monomere.
- 40

Die Hydroxygruppen tragenden Monomere werden in die Kopolymerisation der Hydroxygruppen tragenden (Meth)Acrylate im Gemisch mit anderen polymerisierbaren, bevorzugt radikalisch polymerisierbaren Monomeren, eingesetzt, bevorzugt solche, welche zu mehr als 50 Gew% aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt sind die Polymere, die neben den Hydroxygruppen tragenden Monomeren zu mehr als 60 Gew% aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Styrol und dessen Derivaten oder deren Mischungen bestehen.

Die Herstellung der Polymerisate kann durch Polymerisation nach üblichen Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Polymerisate in einer Emulsionspolymerisation oder in organischer Lösung. Möglich sind kontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerisationsverfahren. Von den diskontinuierlichen Verfahren sind das Batch- und das Zulaufverfahren zu nennen, wobei letzteres bevorzugt ist. Bei dem Zulaufverfahren wird das Lösungsmittel allein oder mit einem Teil des Monomergemischs vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt, die Polymerisation im Fall einer Monomervorlage radikalisch gestartet und das restliche Monomergemisch zusammen mit einem Initiatorgemisch im Verlauf von 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden, zudosiert. Optional wird anschließend noch nachaktiviert, um die Polymerisation bis zu einem Umsatz von mindestens 99 % durchzuführen.

Weitere Bindemittel sind z.B. Polyesterpolyole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind. Um eine für die Polymerisation angemessene Funktionalität des Polyesterpolyols zu gewährleisten werden partiell auch Triole, Tetrole etc. wie auch Trisäuren, etc. eingesetzt.

Polyesterpolyole, sind z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und optional, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt:

Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellith-

säure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Tetrahydrophthalsäure, Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, dimere Fettsäuren, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Di-  
5 Alkylester, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester, bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, der genannten Säuren eingesetzt werden. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-COOH, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, besonders bevorzugt Hexahydrophthalsäureanhydrid,  
10 Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen zur Herstellung der Polyesterole in Betracht 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und  
15 4500, bevorzugt 250 bis 2000, Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178, Poly-1,2-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 898, Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 458, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrime-  
20 thylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit oder Isomalt, die optional wie oben beschrieben alkoxiliert sein können.

25 Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-OH, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Bevorzugt sind Trimethylolpropan, Glycerin, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol.

30 Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole in Betracht, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können.

35 Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxygruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COOH ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist  
40 und ein H-Atom einer Methylen-einheit auch durch einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ε-Caprolacton, β-Propiolacton, gamma-Butyrolacton und/oder

Methyl- $\epsilon$ -caprolacton, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure oder Pivalolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des  $\epsilon$ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

10 In Polyurethanlacken sind Molmassen  $M_n$  der Polyester von 800 - 4000 g/mol üblich, wobei die hier verwendeten Polyester nicht darauf beschränkt sind.

Weiterhin sind als Bindemittel auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und besonders bevorzugt Ethylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet. In Polyurethanlacken sind Molmassen der Polyether von 500-2000 g/mol üblich, wobei die hier verwendeten Polyether nicht darauf beschränkt sind.

20 Die Polymere können zumindest teilweise durch sogenannte Reaktivverdünner ersetzt werden. Dabei kann es sich um blockierte sekundäre oder primäre Amine (Aldimine und Ketime) oder um Verbindungen mit sterisch gehinderten und / oder elektronenarmen sekundären Aminogruppen handeln, beispielsweise Asparaginsäureester gemäß EP 403921 oder WO 2007/39133.

25 Zur Härtung des Films werden Polyisocyanatzusammensetzung und Bindemittel in einem Molverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen von 0,2:1 bis 5:1, bevorzugt 0,8:1 bis 1,2:1 und speziell 0,9:1 bis 1,1:1 miteinander vermischt, wobei gegebenenfalls noch weitere lacktypische Bestandteile eingemischt werden können, und auf das Substrat aufgetragen und bei Umgebungstemperatur bis 150 °C ausgehärtet.

Das Lackgemisch wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 140 °C ausgehärtet.

35 In einer besonders bevorzugten Variante wird das Lackgemisch bei Umgebungstemperatur bis 80 °C, besonders bevorzugt bis 60 °C, ganz besonders bevorzugt bis 40 °C ausgehärtet. Die Härtung kann auch mit Infrarotstrahlung erfolgen. Bevorzugt handelt es sich dabei um solche Gegenstände, die nicht bei hohen Temperaturen gehärtet werden können, wie große Maschinen, Flugzeuge, Großraumfahrzeuge und Refinish-Anwendungen, gegebenenfalls Kunststoffe.

40

In einer anderen Anwendung wird das Lackgemisch bei 110-140 °C ausgehärtet (z.B. für OEM-Anwendungen).

5 Unter "Härtung" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Erzeugen einer kleb-  
freien Beschichtung auf einem Substrat verstanden, indem man die auf das Substrat  
aufgetragene Beschichtungsmasse zumindest solange auf die oben angegebene Tem-  
peratur erwärmt, bis mindestens die gewünschte Klebfreiheit eingetreten ist.

10 Unter einer Beschichtungsmasse wird im Rahmen der vorliegenden Schrift eine Mi-  
schung zumindest der Komponenten verstanden, die zum Beschichten mindestens ei-  
nes Substrats zum Zwecke einer Ausbildung eines Films und, nach Härtung, einer  
klebfreien Beschichtung vorgesehen ist.

15 Die Beschichtung der Substrate erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Ver-  
fahren, wobei man wenigstens eine Beschichtungsmasse auf das zu beschichtende  
Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die optional enthaltenen flüchtigen  
Bestandteile der Beschichtungsmasse, optional unter Erhitzen, entfernt. Dieser Vor-  
gang kann gewünschten falls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen  
20 auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln,  
Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Koextrudieren erfol-  
gen.

25 Die Dicke einer solchen zu härtenden Schicht kann von 0,1 µm bis mehrere mm betra-  
gen, bevorzugt von 1 bis 2.000 µm, besonders bevorzugt 5 bis 200 µm, ganz beson-  
ders bevorzugt von 5 bis 60 µm, insbesondere 20 bis 50 µm (bezogen auf den Lack im  
Zustand in dem das Lösungsmittel aus dem Lack entfernt ist).

Weiterhin sind auch Substrate, beschichtet mit einer erfindungsgemäßen Mehrschicht-  
lackierung Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

30 Besonders geeignet sind solche Polyurethanlacke für Anwendungen, in denen eine be-  
sonders hohe Applikationssicherheit, Außenwitterungsbeständigkeit, Optik, Lösemittel-,  
Chemikalien- und Wasserfestigkeit gefordert werden.

35 Die erhaltenen zweikomponentigen Beschichtungsmassen und Lackformulierungen  
eignen sich zum Beschichten von Substraten wie Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe,  
Karton, Textil, Folie, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen  
Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten oder Metallen, die jeweils  
optional vorbeschichtet bzw. vorbehandelt sein können, bevorzugt Metallen, vorbe-  
40 schichteten Oberflächen und Kunststoffen.

Derartige Beschichtungsmassen eignen sich als oder in Innen- oder Außenbeschichtungen, also solche Anwendungen, die dem Tageslicht ausgesetzt sind, bevorzugt von Gebäudeteilen, Beschichtungen auf (Groß-)Fahrzeugen und Flugzeugen und industriellen Anwendungen, Nutzfahrzeuge im landwirtschaftlichen und Baubereich (ACE), De-

5 kolackierungen, Brücken, Gebäuden, Strommasten, Tanks, Containern, Pipelines, Kraftwerken, chemischen Anlagen, Schiffen, Kränen, Pfählen, Spundwänden, Armaturen, Rohren, Fittings, Flanschen, Kupplungen, Hallen, Dächern und Baustahl, Möbeln, Fenstern, Türen, Parkett, Can-Coating und Coil-Coating, für Bodenbeläge, wie bei Parkdecks oder in Krankenhäusern, in Automobillacken als OEM und Refinish-Anwen-

10 dung, besonders bevorzugt Refinish und Industrieanwendungen.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen als Klar-, Basis- und Decklacke(n), Topcoats, Primern und Füllern eingesetzt, bevorzugt als Klarlacke.

15 Derartige Polyisocyanatzusammensetzungen können als Härter in Lacken, Klebstoffen und Dichtungsmassen eingesetzt werden, bevorzugt werden sie in Lacken eingesetzt.

Es stellt einen Vorteil der erfindungsgemäßen Polyisocyanatzusammensetzungen dar, dass sie Polyisocyanatmischungen in Gegenwart von Urethanisierungskatalysatoren

20 über einen langen Zeitraum farbstabil halten.

## Beispiele

## Einsatzstoffe:

Polyisocyanate (A): Isocyanurat auf Basis Hexamethylendiisocyanat

5

Polyisocyanat (A1), Polyisocyanurat:

Hexamethylendiisocyanat HDI wurde in Anwesenheit von 80 ppm Benzyltrimethylammonium-hydroxyisobutyrat als Katalysator bezogen auf Hexamethylendiisocyanat, 60%-ig in Ethylenglykol, in einer mehrstufigen Reaktorkaskade bei 115, 120 und 130 °C umgesetzt. Hexamethylendiisocyanat wurde in einem mehrstufigen Verfahren mit HDI-Rückführung abdestilliert. NCO-Gehalt des Produkts: 22,2 %, Viskosität: 2675 mPa\*s

10

Polyisocyanat (A2), Polyisocyanurat:

Hexamethylendiisocyanat HDI wurde in Anwesenheit von 87 ppm Benzyltrimethylammonium-hydroxyisobutyrat als Katalysator bezogen auf Hexamethylendiisocyanat, 5%-ig in 2-Ethyl-hexanol, in einer mehrstufigen Reaktorkaskade bei 120 °C umgesetzt. Hexamethylendiisocyanat wurde in einem mehrstufigen Verfahren mit HDI-Rückführung abdestilliert. NCO-Gehalt des Produkts: 22,1 %, Viskosität: 2750 mPa\*s.

20

Polyisocyanat (A3): Isocyanurat auf Basis Hexamethylendiisocyanat

Basonat HI 100 (BASF SE): NCO-Gehalt des Produkts: 22,0 %, Viskosität ca. 2900 mPa\*s.

25

Polyisocyanat (A4): Isocyanurat auf Basis Hexamethylendiisocyanat:

Hexamethylendiisocyanat HDI wurde in Anwesenheit von 66 ppm Benzyltrimethylammonium-hydroxyisobutyrat als Katalysator bezogen auf Hexamethylendiisocyanat, 5%-ig in 2-Ethylhexanol, in einer mehrstufigen Reaktorkaskade bei 100, 120 und 140 °C umgesetzt. Die Stoppung erfolgte thermisch bei 140 °C. Hexamethylendiisocyanat wurde in einem mehrstufigen Verfahren mit HDI-Rückführung abdestilliert. NCO-Gehalt des Produkts: 22,2 %, Viskosität: 2580 mPa\*s.

30

## Silyl-derivate:

35	Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	Fa. Sigma-Aldrich. – Erfindungsgemäß
	Trifluoressigsäure-trimethylsilylester	Fa. Sigma-Aldrich. – Nicht erfindungsgemäß
	N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid	Fa. Sigma-Aldrich. – Nicht erfindungsgemäß
	1,3-Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff	Fa. Sigma-Aldrich. – Nicht erfindungsgemäß
	Hexamethyldisilazan	Fa. Sigma-Aldrich. – Nicht erfindungsgemäß

40 Sterisch gehinderte Phenole (C):

Irganox® 1010: Pentaerythrit-tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Fa. BASF SE

Irganox® 1076: Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, Fa. BASF SE  
Irganox® 1135: Isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat; Fa. Fa. BASF SE

5

Lewis-saure Katalysatoren (D):

DBTL Dibutylzinn-dilaurat (DBTL): Fa. Sigma-Aldrich

Lösungsmittel (E):

10 Solvent Naphtha (Siedebereich ca. 170-180 °C)  
Methylamylketon Fa. Sigma-Aldrich

Sekundäre Antioxidanzien (F):

Triphenylphosphit Fa. Alfa Aesar  
15 Tributylphosphit Fa Sigma-Aldrich  
Irgafos® OPH Fa. BASF SE

Lagerversuche:

20 Die Polyisocyanate (A) wurden in 50 Gew.-% in Lösungsmittel (E) (1:1 in Gew.%) mit den in den Versuchen angegebenen Konzentrationen Silylester (B), Lewis-Säure-Katalysatoren (D), ggf. von sterisch gehinderten Phenolen (C), ggf. weiteren Additiven in fest verschlossenen Schraubdeckgefäßen (25 g in 30 mL-Gefäßen) bei 50 °C im Umluftofen zum Ausschluss von Luft unter Stickstoff gelagert. Spuren von Luft sind nicht ausgeschlossen.

25

Lagertest 1: 50 % Polyisocyanat (A), 50 % Solvesso® 100, 1000 Gew.ppm Dibutylzinn-dilaurat bezogen auf Polyisocyanat

30 Lagertest 2: 50 % Polyisocyanat (A), 50 % Methylamylketon, 1000 Gew.ppm Dibutylzinn-dilaurat bezogen auf Polyisocyanat

Die Konzentrationen der Verbindungen (B), (C), (D), (F) in Gew.ppm beziehen sich im jeweils unverdünnten Zustand der Verbindungen (B), (C), (D), (F) auf die Gesamtmenge Polyisocyanat (A).

35

Die Farbzahlen werden direkt (unmittelbar vor Beginn der Lagerung), und nach Lagerung über unterschiedliche Zeiträume gemessen. Die Farbzahlmessung erfolgt in APHA nach DIN EN 1557 auf einem Lico 150 der Firma Lange in einer 5 cm Messkuvette mit einem Volumen von 5 mL. Die Fehlertoleranzen betragen für den Sollwert 40 20 Hz (+/- 5, Ist-Wert 18 Hz); Sollwert 102 Hz (+/- 10, Ist-Wert 99 Hz); Sollwert 202 Hz

(+/- 20, Ist-Wert 197 Hz). Die Farbzahlen werden direkt (unmittelbar vor Beginn der Lagerung), nach Lagerung nach 7; 28; 70 und gegebenenfalls nach 105 Tagen gemessen. Je niedriger die Farbzahlen desto besser.

5

Lagertest 1: 50 % Polyisocyanat, 50 % Solvesso® 100, 1000 ppm DBTL/Polyisocyanat

Serie 1 im Lagertest 1 auf Farbzahldrift einer Lösung bestehend aus 50 % Polyisocyanat A, 50 % Solvesso® 100, 1000 ppm DBTL/Polyisocyanat:

10

Serie 1: Polyisocyanat (A1): Lagertest 1 (Solvesso® 100, DBTL)

d/Hz	Additive (ppm)	0	7	28	70
V1	200 Irganox 1135 + 200 Tributylphosphit	12	38	64	340
B1	200 Irganox 1135 + 200 Tributylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	12	18	39	108
V2	200 Irganox 1010 + 200 Triphenylphosphit	11	57	84	340
B2	200 Irganox 1010 + 200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	11	50	91	83
V3	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit	14	70	81	174
V4	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 100 N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid	14	52	172	395
V5	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 100 1,3-Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff	14	76	94	240
V6	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 100 Hexamethyldisilazan	14	57	143	353
B3	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	14	58	83	85
V7	200 Irganox 1010 + 200 Irgafos OPH	11	83	63	359
B4	200 Irganox 1010 + 200 ppm Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	11	37	82	81
V8	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH	12	83	65	357
B5	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	12	41	87	121
V9	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	42	113	233
V10	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid	17	80	187	379

V11	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 1,3-Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff	17	43	119	270
V12	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 Hexamethyldisilazan	17	80	184	369
B6	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	34	36	69

Ergebnis: Tris-(trimethylsilyl)-phosphat verbessert die Farbdriftstabilität in Verbindung mit phenolischen Antioxidanzien (C), gegebenenfalls mit einem weiteren Antioxidanz (F), auch gegenüber der Kombination von Phenol/Phosphit (vgl. WO 2005/089085) und Phenol/Phosphonat (Irgafos OPH; vgl. WO 2008/116894).

- 5 Tris-(trimethylsilyl)phosphat ist in den Beispielen das einzige wirksame Trimethylsilyl-basierte Additiv. N,O-Bis-(trimethylsilyl)-acetamid; 1,3-Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff; und Hexamethyldisilazan sind schlechter [vgl. EP 1833785 B1 / US 8552137 B2].

Serie 2: Polyisocyanat (A2): Lagertest 1 (Solvesso® 100, DBTL)

d/Hz	Additive (ppm)	0	7	28	70
V13	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	10	39	63	141
V14	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 Trifluoressigsäure-trimethylsilylester	9	42	64	139
V15	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 Trifluoressigsäure-trimethylsilylester	8	44	71	174
V16	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 Tetrakis-(trimethylsilyloxy)-silan	10	36	57	126
V17	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 Tetrakis-(trimethylsilyloxy)-silan	10	31	53	154
B7	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	10	12	15	14
B8	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	10	10	15	14

- 10 Ergebnis: Tris-(trimethylsilyl)-phosphat ist das einzige wirksame Trimethylsilyl-basierte Additiv

Serie 3: Polyisocyanat (A4): Lagertest 1 (Solvesso® 100, DBTL)

d/Hz	Additive (ppm)	0	7	28	70
V18	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	22	43	116
B9	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	21	25	28

Ergebnis: Der Farbdrift mit Tris-(trimethylsilyl)-phosphat ist signifikant niedriger.

5 Lagertest 2: 50 % Polyisocyanat, 50 % Methylamylketon, 1000 ppm DBTL/Polyisocyanat

Folgende Lagertests wurden in der Lagertest 2-Rezeptur mit Methylamylketon und DBTL getestet.

Serie 4: Polyisocyanat (A1): Lagertest 2

d/Hz	Additive (ppm)	0	7	28	70	105
V19	100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	22	43	72	106	143
V20	200 Triphenylphosphit	26	37	62	84	117
V21	200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	21	38	65	105	138
V22	200 Irgafos OPH	27	40	68	97	160
V23	200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	25	38	65	107	141
V24	200 Irganox 1135	27	35	55	88	116
B10	200 Irganox 1135 + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	22	34	39	49	54
V25	200 Irganox 1135 + 200 Tributylphosphit	17	27	66	141	209
B11	200 Irganox 1135 + 200 Tributylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	18	18	24	36	43
V26	200 Irganox 1010 + 200 Triphenylphosphit	20	15	58	108	157
B12	200 Irganox 1010 + 200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	20	24	24	40	54
V27	200 Irganox 1076 + 200 Triphenylphosphit	19	21	62	112	193
B13	200 Irganox 1076 + 200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	19	20	32	39	48
V28	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit	17	19	56	112	174
B14	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 50 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	24	27	42	49
B15	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	21	25	44	51
V29	200 Irganox 1010 + 200 Irgafos OPH	20	19	43	111	186

B16	200 Irganox 1010 + 200 ppm Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	20	22	30	39	48
V30	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH	20	22	51	95	155
B17	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	20	20	29	41	48
V31	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	28	48	129	198
B18	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	30	58	111	143
B19	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 5 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	16	43	90	117
B20	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 10 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	15	24	89	115
B21	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 20 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	17	19	76	110
B22	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	18	14	22	21
B23	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	16	22	22	17
V32	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 300 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	23	21	31	31
V33	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1000 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	stark trüb				

Ergebnis: Tris-(trimethylsilyl)-phosphat verbessert die Farbdriftstabilität in Verbindung mit phenolischen Antioxidanzien (C), gegebenenfalls mit einem weiteren Antioxidanz (F). Ohne phenolisches Antioxidanz wird der Farbzahldrift nicht verbessert.

- 5 Im Bereich von 1 bis 100 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat gibt es klare Lösungen mit niedrigem Farbdrift, bei 300 ppm eine leichte Trübung mit niedrigem Farbdrift, bei 1000 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat eine starke Trübung.

Serie 5: Polyisocyanat (A3): Lagertest 2 (Methylamylketon, DBTL)

d/Hz	Additive (ppm)	0	7	28	70	105
V34	ohne	13	30	60	85	109
V35	50 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	12	35	72	102	133
V36	100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	12	34	70	100	132
V37	200 Triphenylphosphit	12	34	62	83	120
V38	200 Triphenylphosphit	12	28	62	96	124

	+ 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat					
V39	200 Irgafos OPH	12	35	70	94	186
V40	200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	12	32	70	102	133
V41	200 Irganox 1135	12	30	46	79	116
B24	200 Irganox 1135 + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	12	16	29	33	35
V42	200 Irganox 1135 + 200 Tributylphosphit	10	25	43	88	110
B25	200 Irganox. 1135 + 200 Tributylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	10	18	22	31	34
V43	200 Irganox 1010 + 200 Triphenylphosphit	11	26	41	86	108
B26	200 Irganox 1010 + 200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	11	18	23	33	46
V44	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit	10	26	42	87	111
B27	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 50 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	10	16	20	33	25
B28	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	10	16	21	25	27
B29	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 300 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	10	18	22	31	28
V45	200 Irganox 1135 + 200 Triphenylphosphit + 1000 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	stark trüb				
V46	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH	9	21	33	72	159
B30	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	9	19	17	23	31
V47	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	30	42	98	195
B31	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	23	26	84	109
B32	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 5 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	19	23	82	111
B33	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 10 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	20	25	44	47
B34	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 20 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	19	21	39	43
B35	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	18	22	39	42

	+ 50 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat					
B36	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	17	21	31	38
B37	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 300 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	17	19	23	39	40
V48	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1000 Tris-(trimethylsilyl)-phosphat	stark trüb				

Ergebnis: Tris-(trimethylsilyl)-phosphat verbessert die Farbdriftstabilität in Verbindung mit phenolischen Antioxidanzien (C), gegebenenfalls mit einem weiteren Antioxidanz (F). Ohne phenolisches Antioxidanz wird der Farbzahldrift nicht verbessert.

- 5 Im Bereich von 1 bis 300 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat gibt es klare Lösungen mit niedrigem Farbdrift, bei 1000 ppm Tris-(trimethylsilyl)-phosphat gibt es eine starke Trübung.

## Patentansprüche:

1. Polyisocyanatzusammensetzungen, enthaltend
  - (A) mindestens ein Polyisocyanat, erhältlich durch Umsetzung mindestens eines monomeren (cyclo)aliphatischen Isocyanats, wobei das mindestens eine Polyisocyanat einen NCO-Gehalt von mindestens 15 Gew.% aufweist,
  - (B) mindestens ein Silylester ausgewählt aus der Gruppe Phosphorsäuresilylester und Phosphonsäuresilylester in einer Menge von 0,2 bis 300 Gew.ppm bezogen auf Komponente (A),
  - (C) mindestens ein sterisch gehindertes Phenol,
  - (D) mindestens eine Lewis-saure organische Metallverbindung, die die Umsetzung von Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen zu beschleunigen vermag,
  - (E) mindestens ein Lösungsmittel,
  - (F) optional mindestens ein weiteres Antioxidanz und
  - (G) optional andere lacktypische Additive.
2. Polyisocyanatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Silylester (B) ein Phosphorsäuresilylester ist.
3. Polyisocyanatzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Silylester (B) ein Phosphorsäure-tris-(silyl)-ester, bevorzugt Phosphorsäure-tris-(trimethylsilyl)-ester ist.
4. Polyisocyanatzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Silylester (B) in einer Menge von 10 bis 300 Gew.ppm, bevorzugt 30 bis 200 Gew.ppm bezogen auf Komponente (A) vorliegt.
5. Polyisocyanatzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine (cyclo)aliphatische Isocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von Hexamethylen-diisocyanat, Pentamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,3-Bis-(iso-cyanatomethyl)-cyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan und 2,4'-Di-(isocyanatocyclohexyl)-methan.
6. Polyisocyanatzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyisocyanat (A) unter Verwendung eines Katalysators basierend auf Ammoniumcarboxylat, Ammonium  $\alpha$ -hydroxyalkyl-carboxylat oder Ammoniumhydroxid hergestellt wurde.
7. Polyisocyanatzusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine sterisch gehinderte Phenol (C) pro aromatischem Ring genau eine phenolische Hydroxygruppe aufweist

und, dass mindestens eine ortho-Position, bevorzugt beide ortho-Positionen, bezogen auf die phenolische Hydroxygruppe eine gegebenenfalls substituierte tert.-Butyl-Gruppe trägt.

- 5 8. Polyisocyanatzusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Lewis-saure organische Metallverbindung (D) ein Metall enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinn, Zink, Titan, Zirkon, und Wismut.
- 10 9. Polyisocyanatzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von dem mindestens einen Polyisocyanat (A) zu dem mindestens einen Lösungsmittel (E) 9:1 bis 2:8, insbesondere 9:1 bis 6:4 beträgt.
- 15 10. Polyisocyanatzusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Lösungsmittel (E) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, (cyclo)aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Estern, Ether, Etherestern und Carbonaten, insbesondere aus Destillationsschnitten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit überwiegend C<sub>9</sub> und C<sub>10</sub>-Aromaten, und aus Dialkylketonen, ganz besonders aus Destillationsschnitten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit  
20 überwiegend C<sub>9</sub> und C<sub>10</sub>-Aromaten.
- 25 11. Polyisocyanatzusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine weitere Antioxidanz (F) vorhanden ist und ausgewählt ist aus der Gruppe Phosphite, Phosphonate, Phosphonite und Thioethern.
- 30 12. Verfahren zur Stabilisierung von Polyisocyanatzusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man dem mindestens einen Polyisocyanat (A) zusätzlich mindestens einen Silylester (B) in einer Menge von 0,2 bis 300 Gew.ppm bezogen auf Komponente (A), mindestens ein sterisch gehindertes Phenol (C), mindestens eine Lewis-saure organische Metallverbindung (D), mindestens ein Lösungsmittel (E), optional mindestens ein weiteres Antioxidanz (F), und gegebenenfalls andere lacktypische Komponenten (G) beimengt.  
35
- 40 13. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlacken, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Polyisocyanatzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 mit mindestens einem Bindemittel umsetzt, welches gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthält.

14. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlacken, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Polyisocyanatzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 mit mindestens einem Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylatpolyolen, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, Polyurethanpolyolen, Polyharnstoffpolyolen, Polyetherolen, Polycarbonaten, Polyesterpolyacrylatpolyolen, Polyesterpolyurethanpolyolen, Polyurethanpolyacrylatpolyolen, Polyurethanmodifizierten Alkydharzen, Fettsäuremodifizierten Polyesterpolyurethanpolyolen, Kopolymerisaten mit Allylethern und Co- bzw. Ppropfolymerisaten aus den genannten Stoffgruppen umsetzt.
15. Verwendung von Polyisocyanatkomponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Härter in Beschichtungsmitteln in Grundierungen, Füllern, pigmentierten Decklacken, Basislacken und Klarlacken im Bereich Autoreparatur- oder Großfahrzeuglackierung sowie bei Nutzfahrzeugen im landwirtschaftlichen und Baubereich.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/074384

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/79</i> (2006.01)i; <i>C07C 265/04</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/521</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/54</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/73</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/02</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/134</i> (2006.01)i; <i>C09D 175/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/08</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C07C; C08K; 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004026962 A (NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK) 29 January 2004 (2004-01-29) paragraphs [0001], [0005] - [0010], [0020] - [0021], [0030]; claims; examples; table 1	1-15
A	US 2008257214 A1 (BERNARD JEAN-MARIE [FR] ET AL) 23 October 2008 (2008-10-23) paragraphs [0001], [0089], [0113] - [0126]; example 6; table III	1-15
A	EP 0515933 A2 (BAYER AG [DE]) 02 December 1992 (1992-12-02) page 1, lines 1-4 page 1, line 38 - page 2, line 3; example 5	1-15
A	EP 0508216 A1 (BAYER AG [DE]) 14 October 1992 (1992-10-14) page 1, lines 1-31 page 1, line 58 - page 2, line 6 page 10, lines 1-13; table 4	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>17 December 2018</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 January 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Eigner, Markus</b>  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2018/074384**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013060809 A2 (BASF SE [DE]; SCHAEFER HARALD [DE]; GOMYO SHINTARO [JP]; HE JING [CN];) 02 May 2013 (2013-05-02) page 1, lines 6-7 page 5, lines 15-26 page 18, lines 1-13 page 19, lines 3-38 page 25, lines 1-20; claims; examples	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/074384**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2004026962	A	29 January 2004	JP	4178370	B2	12 November 2008
				JP	2004026962	A	29 January 2004
US	2008257214	A1	23 October 2008	CN	101111474	A	23 January 2008
				CN	102336887	A	01 February 2012
				EP	1833785	A1	19 September 2007
				ES	2440691	T3	30 January 2014
				FR	2880021	A1	30 June 2006
				JP	5039562	B2	03 October 2012
				JP	2008529973	A	07 August 2008
				KR	20070087685	A	28 August 2007
				US	2008257214	A1	23 October 2008
				WO	2006070100	A1	06 July 2006
EP	0515933	A2	02 December 1992	AT	155460	T	15 August 1997
				CA	2069384	A1	29 November 1992
				DE	4117384	A1	03 December 1992
				EP	0515933	A2	02 December 1992
				ES	2103853	T3	01 October 1997
				JP	3236348	B2	10 December 2001
				JP	H05178812	A	20 July 1993
				KR	100216934	B1	01 September 1999
				US	5202358	A	13 April 1993
EP	0508216	A1	14 October 1992	AT	112551	T	15 October 1994
				BR	9201194	A	01 December 1992
				CA	2064929	A1	07 October 1992
				DE	4111212	A1	08 October 1992
				EP	0508216	A1	14 October 1992
				ES	2061293	T3	01 December 1994
				JP	3226597	B2	05 November 2001
				JP	H05117220	A	14 May 1993
				KR	100211850	B1	02 August 1999
				US	5260481	A	09 November 1993
WO	2013060809	A2	02 May 2013	CN	104024219	A	03 September 2014
				EP	2773612	A2	10 September 2014
				JP	6080857	B2	15 February 2017
				JP	2015501358	A	15 January 2015
				WO	2013060809	A2	02 May 2013

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074384

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08G18/79 C07C265/04 C08K5/521 C08K5/54 C08G18/73 C08K5/00 C08G18/02 C08K5/134 C09D175/04 C08G18/08 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTER GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08G C07C C08K 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.
A	JP 2004 026962 A (NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK) 29. Januar 2004 (2004-01-29) Absätze [0001], [0005] - [0010], [0020] - [0021], [0030]; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1 -----	1-15
A	US 2008/257214 A1 (BERNARD JEAN-MARIE [FR] ET AL) 23. Oktober 2008 (2008-10-23) Absätze [0001], [0089], [0113] - [0126]; Beispiel 6; Tabelle III -----	1-15
A	EP 0 515 933 A2 (BAYER AG [DE]) 2. Dezember 1992 (1992-12-02) Seite 1, Zeilen 1-4 Seite 1, Zeile 38 - Seite 2, Zeile 3; Beispiel 5 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. Dezember 2018		07/01/2019
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  Eigner, Markus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 508 216 A1 (BAYER AG [DE]) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) Seite 1, Zeilen 1-31 Seite 1, Zeile 58 - Seite 2, Zeile 6 Seite 10, Zeilen 1-13; Tabelle 4 -----	1-15
A	WO 2013/060809 A2 (BASF SE [DE]; SCHAEFER HARALD [DE]; GOMYO SHINTARO [JP]; HE JING [CN];) 2. Mai 2013 (2013-05-02) Seite 1, Zeilen 6-7 Seite 5, Zeilen 15-26 Seite 18, Zeilen 1-13 Seite 19, Zeilen 3-38 Seite 25, Zeilen 1-20; Ansprüche; Beispiele -----	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074384

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004026962 A	29-01-2004	JP 4178370 B2	12-11-2008
		JP 2004026962 A	29-01-2004
-----			
US 2008257214 A1	23-10-2008	CN 101111474 A	23-01-2008
		CN 102336887 A	01-02-2012
		EP 1833785 A1	19-09-2007
		ES 2440691 T3	30-01-2014
		FR 2880021 A1	30-06-2006
		JP 5039562 B2	03-10-2012
		JP 2008529973 A	07-08-2008
		KR 20070087685 A	28-08-2007
		US 2008257214 A1	23-10-2008
		WO 2006070100 A1	06-07-2006
-----			
EP 0515933 A2	02-12-1992	AT 155460 T	15-08-1997
		CA 2069384 A1	29-11-1992
		DE 4117384 A1	03-12-1992
		EP 0515933 A2	02-12-1992
		ES 2103853 T3	01-10-1997
		JP 3236348 B2	10-12-2001
		JP H05178812 A	20-07-1993
		KR 100216934 B1	01-09-1999
		US 5202358 A	13-04-1993
-----			
EP 0508216 A1	14-10-1992	AT 112551 T	15-10-1994
		BR 9201194 A	01-12-1992
		CA 2064929 A1	07-10-1992
		DE 4111212 A1	08-10-1992
		EP 0508216 A1	14-10-1992
		ES 2061293 T3	01-12-1994
		JP 3226597 B2	05-11-2001
		JP H05117220 A	14-05-1993
		KR 100211850 B1	02-08-1999
		US 5260481 A	09-11-1993
-----			
WO 2013060809 A2	02-05-2013	CN 104024219 A	03-09-2014
		EP 2773612 A2	10-09-2014
		JP 6080857 B2	15-02-2017
		JP 2015501358 A	15-01-2015
		WO 2013060809 A2	02-05-2013
-----			