



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 27 741 T2 2005.01.13

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 825 216 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 27 741.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 113 723.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 08.08.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 25.02.1998

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 25.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.01.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08G 18/79

C08G 18/73, C08G 18/78

(30) Unionspriorität:  
697229 21.08.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:  
Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., US

(72) Erfinder:  
Shaffer, Myron W., New Cumberland, US

(74) Vertreter:  
Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
51467 Bergisch Gladbach

(54) Bezeichnung: Niedrigviskose Polyisocyanate hergestellt aus monomeren Triisocyanaten

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf Polyisocyanate niedriger Viskosität, die Isocyanurat-Gruppen und gegebenenfalls Allophanat-Gruppen enthalten und aus 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat hergestellt werden, und ihre Verwendung in Ein- und Zweikomponenten-Zusammensetzungen zur Herstellung von Polyisocyanat-Additionsprodukten.

**Beschreibung, des Standes der Technik**

**[0002]** Polyisocyanate, die Isocyanurat-Gruppen enthalten, sind bekannt und werden in den US Patenten 4,324,879, 4,379,905, 4,412,073 und 4,801,663 offenbart. Polyisocyanate, die Isocyanurat-Gruppen und Allophanat-Gruppen enthalten, sind bekannt und werden in den US Patenten 5,124,427, 5,208,334 und 5,235,018 offenbart. Diese beiden Typen von Polyisocyanaten werden durch katalytische Trimerisierung und gegebenenfalls Allophanatisierung eines Teils der Isocyanat-Gruppen von monomeren Diisocyanaten und anschließende Destillation zum Entfernen von nicht umgesetzten Diisocyanat-Monomeren hergestellt. Das Reaktionsprodukt enthält nicht nur das trifunktionelle Monotrimer, d.h. ein Isocyanurat-Gruppen enthaltendes Polyisocyanat, das aus drei mol Diisocyanat gebildet wird, sondern auch höhere Homologe, die zwei oder mehrere Isocyanurat-Ringe enthalten.

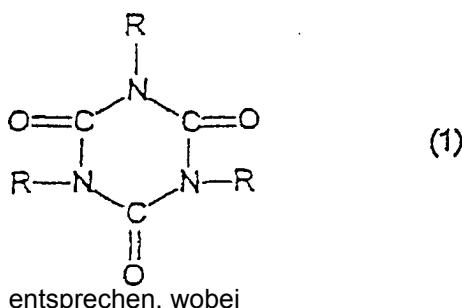
**[0003]** Während der Trimerisierungsreaktion wird anfänglich das Monotrimer gebildet, wenn jedoch die Umsetzung weitergeht und der Prozentgehalt an Ausgangsmonomer abnimmt, werden höhere Homologe gebildet, die zwei oder mehrere Isocyanurat-Ringe enthalten. Obwohl diese höheren Homologe wünschenswerterweise höhere Funktionalitäten haben, weisen sie auch unerwünschterweise höhere Viskositäten auf. Weil auf dem Markt fortwährend ein Bestreben nach Produkten mit niedriger Viskosität vorherrscht, ist es notwendig, die Trimerisierungsreaktion in einem sehr frühen Zustand zu beenden, um diese Produkte zu erhalten. Aus diesem Grund ist es schwierig, Produkte mit höheren Funktionalitäten zu erhalten, selbst wenn solche Produkte (rein vom Funktionalitäts-Standpunkt aus gesehen) für viele Anwendungen erwünscht wären.

**[0004]** Demgemäß besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Polyisocyanate bereitzustellen, die hohe Funktionalitäten und niedrige Viskositäten haben und die auch hergestellt werden, ohne dass es notwendig ist, nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zu entfernen.

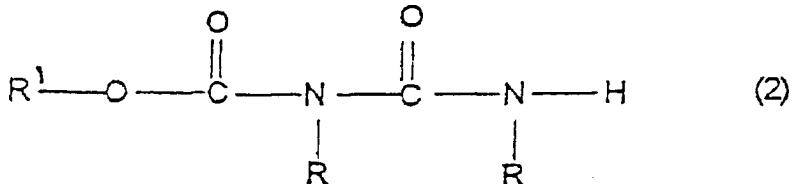
**[0005]** Überraschenderweise kann diese Aufgabe gelöst werden, indem man die Isocyanurat-Gruppen enthaltenden Polyisocyanate aus 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat oder Mischungen, die dieses Polyisocyanat enthalten, herstellt. Die Tatsache, dass diese Produkte hohe Funktionalitäten und niedrige Viskositäten haben und keine Gelteilchen enthalten, ist überraschend, weil man aufgrund der Tatsache, dass das Ausgangsmonomer ein Trüsocyanat ist, erwarten würde, dass sich vernetzte Gelteilchen und größere Mengen höherer Homologe bilden würden, was höhere Viskositäten ergeben würde.

**[0006]** 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat wird im US Patent 4,314,048 und in dem Artikel mit dem Titel "Coating Systems Based on an Aliphatic Triisocyanate Derived From Triaminononane", Higginbottom et al., Third North American Research Conference on Organic Coatings Science and Technology, 1994, offenbart. Diese beiden Literaturstellen begünstigen jedoch das Trüsocyanat an sich als Ersatz für Polyisocyanat-Derivate, insbesondere Isocyanurat-Gruppen enthaltende Polyisocyanate, die aus 1,6-Hexamethylendiisocyanat hergestellt werden, so dass die Notwendigkeit zur Herstellung solcher Addukte eliminiert wird.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Polyisocyanat, umfassend  
a) Polyisocyanate, die Isocyanurat-Gruppen enthalten und der Formel 1



R den Rest darstellt, der durch Entfernen einer der Isocyanatgruppen von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat erhalten wird, gegebenenfalls im Gemisch mit  
 b) nicht umgesetztem 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat,  
 c) höhere Homologe der in der Formel 1 beschriebenen Polyisocyanate, die mehr als eine Isocyanurat-Gruppe enthalten, und  
 d) ein Polyisocyanat, das Allophanatgruppen enthält und der Formel 2



entspricht, wobei

R' den Rest darstellt, der durch Entfernen der Hydroxygruppe von einem Monoalkohol mit einer Molmasse von bis zu 2500 erhalten wird.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung dieser Polyisocyanat-Mischungen, gegebenenfalls in blockierter Form, als Isocyanat-Komponente in Ein- oder Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzungen.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0009]** Gemäß der vorliegenden Erfindung liegen Polyisocyanate a), die Isocyanurat-Gruppen enthalten, in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, mehr bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% vor, liegt nicht umgesetztes Monomer b) in einer Menge von vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, mehr bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-% vor und liegen höhere Homologe c) in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, mehr bevorzugt von 20 bis 60 Gew.-% vor. Alle diese Prozentgehalte sind auf das Gesamtgewicht der Komponenten a), b) und c) bezogen. Polyisocyanate d), die Allophanat-Gruppen enthalten, liegen – falls sie überhaupt vorliegen – in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 25 Gew.-%, mehr bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a), b) und c), vor.

**[0010]** Die Polyisocyanate gemäß der Erfindung werden aus folgendem hergestellt:

- a) 30 bis 100 %, vorzugsweise 60 bis 100 %, mehr bevorzugt 90 bis 100 % und am meisten bevorzugt 100 Gew.-% 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat (NTI) und
- b) 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, mehr bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Diisocyanate, die der Formel  $R(NCO)_2$  entsprechen, in der R eine zweibindige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine zweibindige cycloaliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine zweibindige araliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen und eine zweibindige aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt.

**[0011]** Beispiele geeigneter organischer Diisocyanate schließen die folgenden ein: 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethylcyclopentan, 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Bis(4-isocyanato-3-methyl-cyclohexyl)methan, Xylylendiisocyanat,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und/oder -1,4-xylylendiisocyanat, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan und 2,4- und/oder 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat, 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin und Mischungen derselben.

**[0012]** Bevorzugte organische Diisocyanate schließen 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat und 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat ein.

**[0013]** Geeignete Verfahren und Katalysatoren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die Isocyanurat-Gruppen enthalten, werden in den US Patenten 4,324,879 und 5,157,074 offenbart, auf die hierin Bezug genommen wird. Geeignete Verfahren und Katalysatoren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die Isocyanurat-Gruppen

und Allophanat-Gruppen enthalten, sind bekannt und werden in den US Patenten 5,124,427, 5,208,334, 5,235,018 und 5,444,116 offenbart, auf die hierin Bezug genommen wird.

**[0014]** Die Trimerisierung des Ausgangsisocyanats oder der Ausgangsisocyanat-Mischung kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder in Gegenwart von Lösungsmitteln, die gegenüber Isocyanat-Gruppen inert sind, durchgeführt werden. In Abhängigkeit von dem Anwendungsbereich der Produkte gemäß der Erfindung können niedrigsiedende bis im mittleren Bereich siedende Lösungsmittel oder hochsiedende Lösungsmittel verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel schließen die folgenden ein: Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ketone wie Aceton oder Butanon, aromatische Verbindungen wie Toluol oder Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid und Trichlorethylen, Ether wie Diisopropylether und Alkane wie Cyclohexan, Petrolether oder Ligroin.

**[0015]** Gemäß einer wahlweisen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Urethangruppen und anschließend Allophanat-Gruppen in die Polyisocyanate eingefügt, indem man aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Monoalkohole verwendet, d.h. Alkohole, in denen die Hydroxylgruppe an eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Gruppe gebunden ist. Die Monoalkohole können linear, verzweigt oder cyclisch sein, wenigstens ein Kohlenstoffatom enthalten und eine Molmasse bis zu 2500 haben. Die Monoalkohole können gegebenenfalls anderen Heteroatome z.B. in Form von Ethergruppen enthalten. Das Stoffmengenverhältnis von Monoalkohol zu Isocyanat-Ausgangsmaterial ist etwa 0,005:1 bis 0,60:1, vorzugsweise etwa 0,01:1 bis 0,60:1, mehr bevorzugt etwa 0,02:1 bis 0,50:1 und am meisten bevorzugt etwa 0,05:1 bis 0,50:1.

**[0016]** Bevorzugte Monoalkohole sind Kohlenwasserstoff-Monoalkohole. Die Kohlenwasserstoff-Monoalkohole enthalten vorzugsweise 1 bis 36, mehr bevorzugt 1 bis 20 und am meisten bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Monoalkohole schließen die folgenden ein: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und tert-Butanol, n-Pentanol, 2-Hydroxypentan, 3-Hydroxypentan, die isomeren Methylbutylalkohole, die isomeren Dimethylpropylalkohole, Neopentylalkohol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Nonanol, 2-Ethylhexanol, Trimethylhexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Phenol, die Cresole, die Xylole, die Trimethylphenole, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Octadecanol, 2,6,8-Trimethylnonanol, 2-tert-Butylcyclohexanol, 4-Cyclohexyl-1-butanol, 2,4,6-Trimethylbenzylalkohol, verzweigtkettige primäre Alkohole und Mischungen derselben (die von Henkel unter dem Warenzeichen Standamol erhältlich sind) und Mischungen von linearen primären Alkoholen (die von Shell unter dem Warenzeichen Neodol erhältlich sind).

**[0017]** Andere Beispiele geeigneter Monoalkohole werden in den US Patenten 5,124,427, 5,208,334 und 5,235,018 beschrieben, auf die oben Bezug genommen wurde. Es ist auch gemäß der vorliegenden Erfindung möglich, Mischungen der oben beschriebenen Monoalkohole zu verwenden.

**[0018]** Die Reaktionstemperatur für die Isocyanurat-Bildung und gegebenenfalls die Allophanat-Bildung gemäß der vorliegenden Erfindung ist 40 bis 180 °C, vorzugsweise 50 bis 150 °C und mehr bevorzugt 60 bis 120 °C.

**[0019]** Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die Isocyanurat-Gruppen enthalten, oder von Polyisocyanaten, die Isocyanurat-Gruppen und Allophanat-Gruppen enthalten; werden in den US Patenten beschrieben, auf die oben Bezug genommen wurde. Das Fortschreiten der Reaktion wird verfolgt, indem man den NCO-Gehalt durch eine geeignete Methode wie Titration, Brechungsindex oder IR-Analyse bestimmt. Die Umsetzung kann bei dem erwünschten Trimerisierungsgrad beendet werden. Die Trimerisierungsreaktion ist im Allgemeinen beendet, wenn sich 4 bis 33 %, vorzugsweise 10 bis 30 %, und mehr bevorzugt 15 bis 25 % der Isocyanat-Gruppen umgesetzt haben. Dies entspricht auf theoretischer Basis der Umsetzung einer Isocyanat-Gruppe von 12 bis 100 %, vorzugsweise von 30 bis 90 % und mehr bevorzugt von 45 bis 75 % des Ausgangsisocyanat-Monomers. Bevor in der tatsächlichen Praxis eine Isocyanat-Gruppe eines jeden Moleküls des Ausgangsisocyanats reagiert, fangen die Isocyanat-Gruppen, die in den Polyisocyanaten vorliegen, die Isocyanurat-Gruppen enthalten, an zu reagieren, was die Bildung von Polyisocyanaten ergibt, die mehr als eine Isocyanurat-Gruppe enthalten.

**[0020]** Durch die Beendigung der Umsetzung bei höheren NCO-Gehalten werden Polyisocyanate nur niedrigerer Viskosität erhalten. Wenn demgegenüber die Umsetzung bei niedrigeren NCO-Gehalten beendet wird, werden Polyisocyanate mit höherer Viskosität erhalten, und zwar aufgrund der Bildung von Polyisocyanaten mit höherer Molmasse, die zwei oder mehr Isocyanurat-Gruppen enthalten, und gegebenenfalls von anderen Polyisocyanaten hoher Molmasse.

**[0021]** Die Beendigung der Trimerisierungsreaktion kann z.B. durch die Zugabe eines Katalysatorgiftes des Typs erfolgen, der z.B. in den oben offenbarten US Patenten erwähnt wird. Wenn man z.B. basische Katalysatoren verwendet, kann die Umsetzung durch die Zugabe einer Menge, die wenigstens der Katalysatormenge äquivalent ist, einer Säure beendet werden. Wenn man wärmelabile Katalysatoren verwendet, ist es möglich – obwohl nicht bevorzugt –, auf die Zugabe eines Katalysatorgiftes zu verzichten, da diese Katalysatoren sich im Verlaufe der Reaktion zersetzen.

**[0022]** Wenn matt die bekannten Polyisocyanate, die Isocyanurat-Gruppen enthalten, aus flüchtigen Diisocyanaten wie 1,6-Hexamethylendüisocyanat, Toluoldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat herstellt, ist es notwendig, nicht umgesetztes Ausgangs-Diisocyanat aus dem Endprodukt zu entfernen, z.B. durch Destillation, und zwar bis zu einem Gehalt von weniger als 2 %, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyisocyanats. Wenn man jedoch die Polyisocyanate gemäß der vorliegenden Erfindung herstellt, ist es möglich, aber nicht notwendig, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat zu entfernen, weil dieses Trüsocyanat nicht so flüchtig ist wie die Diisocyanate, die herkömmlicherweise verwendet werden. Zusätzlich dazu reduziert das Vorliegen dieses Triisocyanats – und zwar aufgrund seiner Funktionalität – nicht die Vernetzungsfähigkeit des Endprodukts.

**[0023]** Die Produkte gemäß der Erfindung sind Flüssigkeiten mit einer Viskosität von 10 bis 10 000 mPa·s und mehr bevorzugt von 50 bis 1000 mPa·s. Die Viskosität des Produkts wird durch den Trimerisierungsgrad (der der Bildung höherfunktioneller höherviskoser Homologe entspricht) und die Menge an nicht umgesetztem Monomer, das in dem Produkt vorliegt, bestimmt. Niedrigere Viskositäten können erhalten werden, indem man die Umsetzung bei einem geringeren Trimerisierungsgrad beendet und/oder nicht umgesetztes Ausgangsmaterial entfernt.

**[0024]** Die Polyisocyanat-Mischungen gemäß der Erfindung haben eine minimale durchschnittliche Funktionalität von 3, vorzugsweise von 3,2 und mehr bevorzugt von 3,5 und eine maximale durchschnittliche Funktionalität von 8, vorzugsweise von 6 und mehr bevorzugt von 5, sie haben einen Isocyanat-Gehalt von vorzugsweise 33 bis 48 Gew.-%, mehr bevorzugt von 35 bis 45 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 37 bis 43 Gew.-%, bezogen auf die Polyisocyanat-Feststoffe, und sie sind beinahe farblos, d.h. sie haben einen Vergilbungsindex – gemessen auf der APHA-Farbskala – von 10 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 100 und mehr bevorzugt von 10 bis 50.

**[0025]** Die Produkte gemäß der vorliegenden Erfindung sind Polyisocyanate, die Isocyanurat-Gruppen und gegebenenfalls Allophanat-Gruppen enthalten. Die Produkte können auch restliche Urethan-Gruppen enthalten, die nicht in Allophanat-Gruppen umgewandelt wurden, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur, die während der Umsetzung beibehalten wurde, und der Größe des Verbrauchs der Isocyanat-Gruppe. Jedoch sollte der Gehalt an Urethan-Gruppen (berechnet als NHCOO, MG 59) geringer als 10 Gew.-%, vorzugsweise geringer als 5 Gew.-% und mehr bevorzugt geringer als 2 Gew.-% sein, bezogen auf den Feststoffgehalt der Polyisocyanat-Mischung. Wenn Polyisocyanate hergestellt werden, die sowohl Isocyanurat-Gruppen als auch Allophanat-Gruppen enthalten, ist das Verhältnis der Isocyanurat-Gruppen zu den Allophanat-Gruppen in den Polyisocyanaten gemäß der Erfindung vorzugsweise etwa 10:1 bis 1:10, mehr bevorzugt etwa 5:1 bis 1:7. Diese Werte können spektroskopisch oder durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung eines Standards bestimmt werden.

**[0026]** Die Produkte der Erfindung sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Verwendung in Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzungen, um Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte herzustellen. Die Polyisocyanat-Komponente wird in Kombination mit Verbindungen verwendet, die wenigstens zwei isocyanatreaktive Gruppen, wie Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen, vorzugsweise Hydroxylgruppen, enthalten.

**[0027]** Bevorzugte Reaktionspartner für die Produkte gemäß der Erfindung, die gegebenenfalls in blockierter Form vorliegen können, sind die Polyhydroxypolyester, Polyhydroxypolyether, Polyhydroxypolyacrylate, Polyhydroxypolylactone, Polyhydroxypolyurethane, Polyhydroxypolyepoxide, und gegebenenfalls niedermolekulare, mehrwertige Alkohole, die aus der Polyurethan-Beschichtungstechnologie bekannt sind. Polyamine, insbesondere, in blockierter Form, z.B. Polyketimine, Oxazolidine oder Polyaldimine, sind auch geeignete Reaktionspartner für die Produkte gemäß der Erfindung. Ebenfalls geeignet sind Polyasparaginsäure-Derivate (Aspartate), die sekundäre Aminogruppen enthalten, die auch als reaktive Verdünnungsmittel fungieren.

**[0028]** Zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzungen werden die Mengen der Polyisocyanat-Komponente und der isocyanatreaktiven Komponente so ausgewählt, das äquivalente Verhältnisse an Isocyanat-Gruppen (die entweder in blockierter oder nicht blockierter Form vorliegen) zu isocyanatreaktiven Gruppen

von etwa 0,5 bis 20, vorzugsweise von 0,8 bis 3 und mehr bevorzugt von etwa 0,9 bis 1,5 bereitgestellt werden.

**[0029]** Um die Härtung zu beschleunigen, können die Beschichtungszusammensetzungen bekannte Polyurethan-Katalysatoren enthalten, z.B. tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzylidemethylamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan und N,N'-Dimethylpiperazin, oder Metallsalze wie Eisen(III)chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-ethylcaproat, Zinn(II)-ethylcaproat, Dibutylzinn(IV)dilaurat und Molybdänglycolat.

**[0030]** Die Produkte gemäß der Erfindung sind auch wertvolle Ausgangsmaterialien für Zweikomponenten-Polyurethan-Einbrennemaillefarblacke, in denen die Isocyanat-Gruppen in einer Form verwendet werden, die durch bekannte Blockierungsmittel blockiert ist. Die Blockierungsreaktion wird auf bekannte Weise durchgeführt, indem man die Isocyanat-Gruppen mit geeigneten Blockierungsmitteln umsetzt, vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur (z.B. etwa 40 bis 160 °C) und gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, z.B. den oben beschriebenen tertiären Aminen oder Metallsalzen.

**[0031]** Geeignete Blockierungsmittel schließen die folgenden ein: Monophenole, wie Phenol, die Cresole, die Trimethylphenole und die tert-Butylphenole; tertiäre Alkohole, wie tert.-Buranol, tert.-Amylalkohol und Dimethylphenylcarbinol; Verbindungen, die leicht Enole bilden, wie Acetessigsäureester, Acetylacetone und Malonsäure-Derivate, z.B. Malonsäurediethylester; sekundäre aromatische Amine, wie N-Methylanilin, N-Methyltoluidin, N-Phenyltoluidin und N-Phenylxylylidin; Imide wie Succinimid; Lactame wie ε-Caprolactam und δ-Valerolactam; Oxime, wie Butanonoxim, Methylamylketoxim und Cyclohexanonoxim; Mercaptane, wie Methylmercaptan, Ethylmercaptan, Butylmercaptan, 2-Mercaptobenzthiazol, α-Naphthylmercaptan und Dodecylmercaptan, und Triazole wie 1H-1,2,4-Triazol.

**[0032]** Die Beschichtungszusammensetzungen können auch andere Additive enthalten, wie Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Egalisierhilfsmittel und Lösungsmittel. Die Beschichtungszusammensetzungen können in Lösung oder aus der Schmelze durch konventionelle Methoden, wie Aufstreichen, Walzen, Gießen oder Sprühen, auf das zu beschichtende Substrat aufgetragen werden.

**[0033]** Die Beschichtungszusammensetzungen, die die Polyisocyanate gemäß der Erfindung enthalten, stellen Beschichtungen bereit, die eine verbesserte Trocknungszeit haben, die überraschenderweise gut an einer metallischen Basis haften und die besonders lichtecht, in Gegenwart von Wärme farbstabil und sehr abriebbeständig sind. Weiterhin sind sie durch eine hohe Härte, Elastizität, eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien, einen hohen Glanz, eine gute Witterungsbeständigkeit, eine gute Ätzbeständigkeit unter Umweltbedingungen und gute Pigmentierungseigenschaften gekennzeichnet. Die Polyisocyanate gemäß der Erfindung besitzen auch eine gute Verträglichkeit mit stark verzweigten Polyesterharzen.

**[0034]** Die Erfindung wird weiterhin durch die folgenden Beispiele erläutert, ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein, in denen alle Teile und Prozentgehalte auf das Gewicht bezogen sind, falls nichts Anderweitiges angegeben wird.

#### Beispiele

**[0035]** In den folgenden Beispielen wurde die Katalysator-Lösung durch Lösen von 1,0 g Trimethylbenzylammoniumhydroxid, das 40%ig in Methanol vorliegt, in 7,0 g Propylenglycolmonoethylätheracetat (PMA) hergestellt. Die Stopper-Lösung wurde durch Lösen von 1,0 g Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure in 3,0 g 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendüsocyanat (NTI) hergestellt.

#### Beispiel 1 – Herstellung eines Polyisocyanats gemäß der Erfindung

**[0036]** 100 g NTI wurden in einen Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Zugabetrichter, einem Rohr zum Spülen mit Stickstoff und einem Thermoelement versehen ist. Das Trüisocyanat wurde 2 Stunden lang mit Stickstoff bei 90 °C unter Rühren gespült. Insgesamt wurden 1,0 g der Katalysator-Lösung während einer Zeitspanne von 40 Minuten tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bei 90 °C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde bei einem NCO-Gehalt von 42,0 % (eine theoretische Umwandlung von 48 %) gestoppt, indem man 0,4 g der Stopper-Lösung zugab. Das sich ergebende Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die keine Gelteilchen enthielt und die folgenden Eigenschaften hatte:

Funktionalität: 3,69

Viskosität: 80 mPa·s (25 °C, Spindel Nr. 3 bei 60 U/min)

## Beispiel 2 – Herstellung eines Polyisocyanats gemäß der Erfindung

**[0037]** 100 g NTI wurden in einen Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Zugabettreiber, einem Rohr zum Spülen mit Stickstoff und einem Thermoelement versehen ist. Das Trüsocyanat wurde 2 Stunden lang mit Stickstoff bei 90 °C unter Rühren gespült. Insgesamt wurden 1,2 g der Katalysator-Lösung während einer Zeitspanne von 20 Minuten tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bei 90 °C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde bei einem NCO-Gehalt von 40,4 % (eine theoretische Umwandlung von 60 %) gestoppt, indem man 0,5 g der Stopper-Lösung zugab. Das sich ergebende Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die keine Gelteilchen enthielt und die folgenden Eigenschaften hatte:

Funktionalität: 4,08

Viskosität: 260 mPa·s (25 °C, Spindel Nr. 3 bei 60 U/min)

## Beispiel 3 – Herstellung eines Polyisocyanats gemäß der Erfindung

**[0038]** 100 g NTI wurden in einen Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Zugabettreiber, einem Rohr zum Spülen mit Stickstoff und einem Thermoelement versehen ist. Das Trüsocyanat wurde 2 Stunden lang mit Stickstoff bei 90 °C unter Rühren gespült. Insgesamt wurden 0,95 g der Katalysator-Lösung während einer Zeitspanne von 40 Minuten tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bei 90 °C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde bei einem NCO-Gehalt von 34,9 % (eine theoretische Umwandlung von 90 %) gestoppt, indem man 0,4 g der Stopper-Lösung zugab. Das sich ergebende Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die keine Gelteilchen enthielt und die folgenden Eigenschaften hatte:

Funktionalität: 4,93

Viskosität: 5500 mPa·s (25 °C, Spindel Nr. 3 bei 60 U/min)

## Beispiel 4 – Vergleich

**[0039]** 250 g Hexamethylendiisocyanat wurden in einen Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Zugabettreiber, einem Rohr zum Spülen mit Stickstoff und einem Thermoelement versehen ist. Das Diisocyanat wurde 1,5 Stunden lang mit Stickstoff bei 90 °C unter Rühren gespült. Insgesamt wurden 1,0 g der Katalysator-Lösung während einer Zeitspanne von 2 Minuten tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bei 90 °C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde bei einem NCO-Gehalt von 37,9 % (eine theoretische Umwandlung von 48,4 %) gestoppt, indem man 0,4 g der Stopper-Lösung zugab. Das sich ergebende Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die die folgenden Eigenschaften hatte:

Funktionalität (nicht gestript): 2,37

Viskosität (nicht gestript): 13 mPa·s (25 °C, Spindel Nr. 2 bei 100 U/min)

**[0040]** Wenn das gesamte Monomer aus dem Produkt entfernt ist, hat die Flüssigkeit die folgenden Eigenschaft:

Funktionalität (gestript): 3,53

## Beispiel 5 – Vergleich

**[0041]** Ein Isocyanurat-Gruppen enthaltendes Polyisocyanat (das von Bayer Corporation als Desmodur N 3300 erhältlich ist), das aus 1,6-Hexamethylendiisocyanat hergestellt wurde und einen Isocyanat-Gehalt von 21,6 %, einen Gehalt an monomerem Diisocyanat von <0,2 % und die folgenden Eigenschaften aufweist:

Funktionalität (gestript): 3,57

Viskosität (gestript): 3000 mPa·s (25 °C)

## Beispiel 6 – Vergleich

**[0042]** 250 g Hexamethylendiisocyanat wurden in einen Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Zugabettreiber, einem Rohr zum Spülen mit Stickstoff und einem Thermoelement versehen ist. Das Diisocyanat wurde 1,5 Stunden lang mit Stickstoff bei 90 °C unter Rühren gespült. Insgesamt wurden 1,0 g der Katalysator-Lösung während einer Zeitspanne von 2 Minuten tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bei 90 °C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde bei einem NCO-Gehalt von 34,28 % (eine theoretische Umwandlung von 63 %) gestoppt, indem man 0,4 g der Stopper-Lösung zugab. Das sich ergebende Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die die folgenden Eigenschaften hatte:

Funktionalität (nicht gestript): 2,57

Viskosität (nicht gestript): 38 mPa·s (25 °C, Spindel Nr. 2 bei 100 U/min)

**[0043]** Wenn das gesamte Monomer aus dem Produkt entfernt wurde, hatte die Flüssigkeit die folgenden Eigenschaften:

Funktionalität (gestript): 3,78

Viskosität (gestript): 12 320 mPa·s (25 °C, Spindel Nr. 3 bei 60 U/min)

#### Beispiel 7 – Vergleich

**[0044]** 250 g Hexamethylendiisocyanat wurden in einen Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Zugabetrichter, einem Rohr zum Spülen mit Stickstoff und einem Thermoelement versehen ist. Das Diisocyanat wurde 1,5 Stunden lang mit Stickstoff bei 90 °C unter Röhren gespült. Insgesamt wurden 1,0 g der Katalysator-Lösung während einer Zeitspanne von 2 Minuten tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bei 90 °C gehalten wurde. Die Umsetzung wurde bei einem NCO-Gehalt von 25,45 % (eine theoretische Umwandlung von 98 %) gestoppt, indem man 0,4 g der Stopper-Lösung zugab. Das sich ergebende Produkt war eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, die die folgenden Eigenschaften hatte:

Funktionalität (nicht gestript): 3,39

Viskosität (nicht gestript): 1950 mPa·s (25 °C, Spindel Nr. 2 bei 30 U/min)

**[0045]** Wenn das gesamte Monomer aus dem Produkt entfernt wurde, hatte die Flüssigkeit die folgenden Eigenschaften:

Funktionalität (gestript): 4,71

**[0046]** In der folgende Tabelle sind die Daten zusammengefasst, die in den vorhergehenden Beispielen beschrieben wurden.

Beispiel	% Umwandlung	Funktionalität		Viskosität (mPa·s)	
		nicht gestript	gestript	nicht gestript	gestript
1	48	3,69	-	80	-
2	60	4,08	-	260	-
3	90	4,93	-	5500	-
4 (Vergleich)	48	2,37	3,53	13	-
5 (Vergleich)	-	-	3,57	-	3000
6 (Vergleich)	60	2,57	3,78	38	12 320
7 (Vergleich)	98	3,39	4,71	1950	-

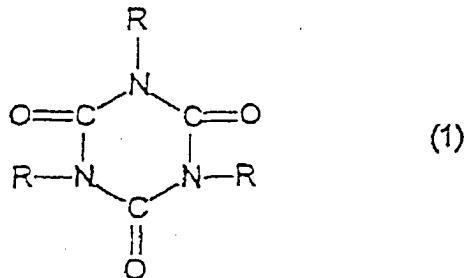
**[0047]** Aus den in der obigen Tabelle beschriebenen Daten ist folgendes ersichtlich:

- 1) Wenn Produkte, die ähnliche Viskositäten aufweisen, verglichen werden, z.B. die Polyisocyanate des Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels 6 (nicht gestript), so sind die Funktionalitäten der Vergleichs-Polyisocyanate wesentlich kleiner als die Funktionalitäten des Polyisocyanats gemäß der Erfindung.
- 2) Wenn Produkte, die ähnliche Funktionalitäten aufweisen, verglichen werden, so haben die Polyisocyanate gemäß der Erfindung wesentlich niedrigere Viskositäten als die Vergleichs-Polyisocyanate und enthalten keine Gelteilchen. Z.B. hat das Polyisocyanat des Beispiels 2, das eine Funktionalität von 4,1 aufweist, eine Viskosität von 260. Demgegenüber haben die Polyisocyanate der Vergleichsbeispiele 5 und 6 (gestript), selbst wenn sie kleinere Funktionalitäten von 3,57 und 3,78 haben, wesentlich höhere Viskositäten von 3000 bzw. 12 320. Aus den Daten ist auch ersichtlich, dass geringere Änderungen der Funktionalität signifikante Zunahmen der Viskosität bewirken.
- 3) Wenn die prozentuale Umwandlung sowohl für die Polyisocyanate gemäß der Erfindung als auch für die Vergleichs-Polyisocyanate zunimmt, nehmen die Funktionalität und die Viskosität auch zu. Obwohl die Viskosität im Vergleichsbeispiel 7 (gestript) nicht bestimmt wurde, wäre daher die Viskosität dieses Polyisocyanats (aufgrund seiner höheren Funktionalität und der prozentualen Umwandlung) höher als diejenige des Polyisocyanats, das im Vergleichsbeispiel 6 (gestript) erhalten wurde, und dieser Wert ist bereits gr-

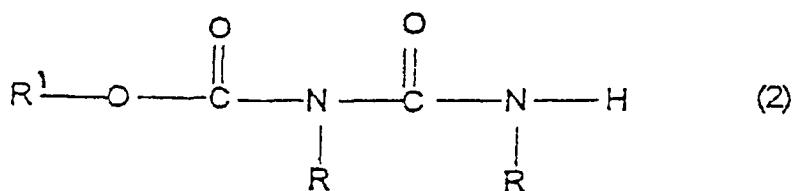
Über als derjenige, der im Beispiel 3 gemäß der Erfindung erhalten wurde.

### Patentansprüche

1. Polyisocyanat, umfassend  
 a) ein Polyisocyanat, das eine Isocyanurat-Gruppe enthält und der Formel 1

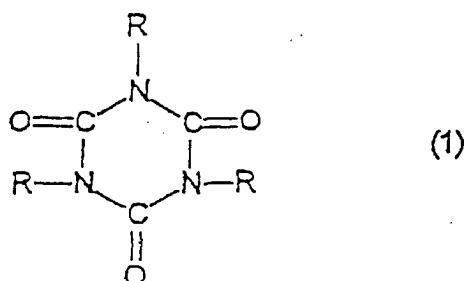


- entspricht, wobei  
 R den Rest darstellt, der durch Entfernen einer der Isocyanatgruppen von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat erhalten wird, gegebenenfalls im Gemisch mit  
 b) nicht umgesetztem 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat,  
 c) höhere Homologe der in der Formel 1 beschriebenen Polyisocyanate, die mehr als eine Isocyanurat-Gruppe enthalten, und  
 d) ein Polyisocyanat, das Allophanatgruppen enthält und der Formel 2

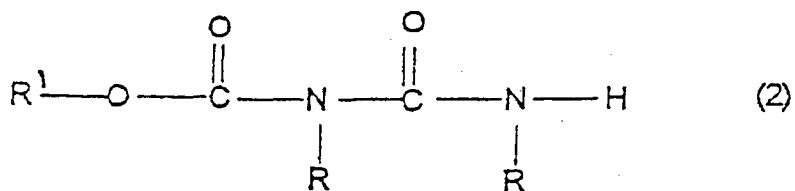


- entspricht, wobei  
 R' den Rest darstellt, der durch Entfernen der Hydroxygruppe von einem Monoalkohol mit einer Molmasse von bis zu 2500 erhalten wird.

2. Polyisocyanat, umfassend  
 a) ein Polyisocyanat, das eine Isocyanurat-Gruppe enthält und der Formel 1



- entspricht, wobei  
 R den Rest darstellt, der durch Entfernen einer der Isocyanatgruppen von 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat erhalten wird,  
 b) gegebenenfalls nicht umgesetztes 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat, c) gegebenenfalls höhere Homologe der in der Formel 1 beschriebenen Polyisocyanate, die mehr als eine Isocyanurat-Gruppe enthalten, und  
 d) ein Polyisocyanat, das Allophanatgruppen enthält und der Formel 2



entspricht, wobei

R' den Rest darstellt, der durch Entfernen der Hydroxygruppe von einem Monoalkohol mit einer Molmasse von bis zu 2500 erhalten wird.

3. Polyisocyanat gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, wobei die Komponente a) in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% vorliegt, die Komponente b) in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-% vorliegt, und die Komponente c) in einer Menge von 5 bis 75 Gew.-% vorliegt, wobei die obigen Prozentgehalte auf das Gesamtgewicht der Komponenten a), b) und c) bezogen sind.

4. Polyisocyanat gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, das eine durchschnittliche Funktionalität von 3 bis 6 hat.

5. Polyisocyanat gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R' den Rest darstellt, der durch Entfernen der Hydroxygruppe von einem Monoalkohol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten wird.

6. Ein- oder Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung, umfassend das Polyisocyanat gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5 und eine Verbindung, die isocyanatreaktive Gruppen enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen