

(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
13. Oktober 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/095481 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/10**,
18/78, 18/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002954

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2005 (19.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 015 985.8 1. April 2004 (01.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MAGER, Michael**
[DE/DE]; Franz-Marc-Str. 54, 51375 Leverkusen (DE).
SIMON, Joachim [DE/DE]; Am Broichgraben 62 D,
40589 Düsseldorf (DE). **HOMANN, Malte** [DE/DE];
Forststr. 22, 51519 Odenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERI-**
ALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and
Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2005/095481 A1

(54) Title: FADE-RESISTANT POLYETHER ALLOPHANATES

(54) Bezeichnung: VERFÄRBUNGSSTABILE POLYETHERALLOPHANATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing fade-resistant polyisocyanate prepolymers comprising allophanate structural units, using specific polyethers. The invention also relates to products that can be obtained according to said method and to the use of said products for producing polyurethanes and polycarbamides.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verfärbungsstabilen Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten durch Verwendung spezieller Polyether, die so zugänglichen Verfahrenprodukte sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen.

Verfärbungsstabile Polyetherallophanate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verfärbungsstabilen Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten durch Verwendung spezieller Polyether, die so zugänglichen Verfahrenprodukte sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen.

Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten sind insbesondere deshalb interessant, weil sie bei vergleichsweise niedriger Viskosität einen hohen NCO-Gehalt aufweisen. Sie stellen wertvolle Vernetzer für zweikomponentige Polyurethansysteme dar, mit blockierten NCO-Gruppen können sie darüber hinaus auch in Einkomponenten-Polyurethansystemen eingesetzt werden. Derartige Polyurethansysteme werden in der Regel zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt.

Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten sind prinzipiell bekannt. So sind in EP-A 0 682 012 u.a. Prepolymere auf Basis von 1-4 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyethern und Diisocyanaten beschrieben, welche unter Verwendung von Zinn(II)-Verbindungen mit einem Überschuss der Diisocyanate zu den entsprechenden Allophanaten umgesetzt werden.

Nach den beschriebenen Verfahren werden jedoch häufig Polyisocyanat-Prepolymere erhalten, welche bei Lagerung, insbesondere bei höheren Temperaturen, eine deutliche farbliche Veränderung zeigen. Darüber hinaus nimmt bei besagter Lagerung häufig der NCO-Gehalt der Produkte ab und deren Viskosität erheblich zu. Da die Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten in der Regel durch Dünnschichtverdampfung bei hohen Temperaturen (z.B. 160°C) von überschüssigem Diisocyanat befreit werden, treten die genannten Veränderungen (Farbe, NCO-Gehalt und Viskosität) häufig schon bei der Herstellung auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von neuen Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten mit deutlich verbesserter Lagerstabilität, insbesondere verbesserter Farbstabilität.

Überraschend wurden nun gefunden, dass Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten hergestellt aus speziellen Polyetherpolyolen mit einem geringen Anteil an ungesättigten Gruppen die zuvor genannten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere eine deutlich bessere Farbstabilität aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten, bei dem

- 2 -

- a) ein oder mehrere Polyisocyanate mit
- b) einem oder mehreren Polyetherpolyolen, die einen Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milliäquivalenten pro Gramm Polyol, (Bestimmungsmethode ASTM D2849-69), eine Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) von 1,0 bis 1,5 und/oder eine OH-Funktionalität von größer oder gleich 1,9 aufweisen,
- 5 zu einem NCO-funktionellen Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden, dessen so gebildete Urethangruppen unter weiterer Umsetzung mit
- c) Polyisocyanaten, welche verschieden von denen aus a) sein können und
- d) Katalysatoren
- 10 teilweise oder vollständig allophanatisiert werden und vor, während und/oder nach der Allophanatisierung
- e) gegebenenfalls saure Additive
- zugegeben werden.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Ver-
15 fahren hergestellten Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten.

Geeignete Polyisocyanate der Komponenten a) und c) sind die dem Fachmann an sich bekannten organischen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül sowie Gemische davon.

Beispiele für geeignete aliphatische bzw. cycloaliphatische Polyisocyanate sind Di- oder
20 Triisocyanate wie z.B. Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat (Hexamethylen-
diisocyanat, HDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN) oder
cyclische Systeme, wie z.B. 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-
3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) sowie ω,ω' -Diisocyanato-1,3-di-
methylcyclohexan (H_6 XDI).

25 Als aromatische Polyisocyanate können z.B. 1,5-Naphthalendiisocyanat, die isomeren Diiso-
cyanatodiphenylmethane (MDI) bzw. deren höhermolekularen Derivate, Diisocyanatomethyl-
benzol (2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, TDI), insbesondere das 2,4- und das 2,6-Isomere und
technische Gemische der beiden Isomeren sowie 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI) einge-
setzt werden.

Bevorzugt ist jedoch die Verwendung von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten der vorstehend genannten Art als Bestandteil der Komponenten a) und c).

Besonders bevorzugt werden in den Komponenten a) und c) Hexandiisocyanat (Hexamethylen-diisocyanat, HDI), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) und/oder 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-
5 3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) als Polyisocyanate eingesetzt. Ein ganz besonders bevorzugtes Polyisocyanat ist HDI.

Bevorzugt werden in a) und c) die gleichen Polyisocyanate eingesetzt.

Die Polyetherpolyole der Komponente b) haben zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 300 bis 20 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 12000 g/mol, besonders bevorzugt 1000 bis 4000 g/mol.

10 Ferner weisen sie einen Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milli-äquivalenten pro Gramm Polyol (meq/g), bevorzugt kleiner oder gleich 0,015 meq/g, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 0,01 meq/g (Bestimmungsmethode ASTM D2849-69) auf.

Des Weiteren haben sie eine besonders enge Molekulargewichtsverteilung, d.h. eine Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) von 1,0 bis 1,5 und/oder eine OH-Funktionalität $\geq 1,9$. Bevorzugt weisen
15 die genannten Polyetherpolyole eine Polydispersität von 1,0 bis 1,5 und eine OH-Funktionalität von größer 1,9 auf, besonders bevorzugt größer oder gleich 1,95 auf.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyether haben dabei bevorzugt OH-Funktionalitäten von <6 , besonders bevorzugt <4 .

Solche Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten
20 Starter-Molekülen, insbesondere unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalyse) herstellbar. Dies ist z.B. in der US-A 5 158 922 (z.B. Beispiel 30) und EP-A 0 654 302 (S. 5, Z. 26 bis S. 6, Z. 32) beschrieben.

Geeignete Starter-Moleküle für die Herstellung der Polyetherpolyole sind beispielsweise einfache,
niedermolekulare Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen
25 oder beliebige Gemische derartiger Starter-Moleküle. Für die Alkoxylierung geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierung eingesetzt werden können.

Bevorzugte Starter-Moleküle sind einfache Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3- und
Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethylhexandiol-1,3, Glycerin, Trimethylol-
30 propan, Pentaerythrit sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren oder niedermolekulare Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte

derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger hydroxygruppenhaltiger Verbindungen.

Die Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Polyurethan-Prepolymere erfolgt durch Umsetzung der Polyetherpolyole der Komponente b) mit überschüssigen Mengen der Polyisocyanate aus a).

5 Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 140°C, bevorzugt bei 40 bis 100°C, gegebenenfalls unter der Verwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie beispielsweise Zinn-Seifen, z.B. Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat), Organozinn-Verbindungen, z.B. Dibutylzinn-dilaurat, oder tertiären Aminen, z.B. Triethylamin oder Diazabicyclo-octan.

10 Die Allophanatisierung erfolgt dann anschließend durch Umsetzung der Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethan-Prepolymere mit Polyisocyanaten c), welche gleich oder verschieden zu denen der Komponente a) sein können, wobei geeignete Katalysatoren d) zur Allophanatisierung zugesetzt werden. Typischerweise werden anschließend zur Stabilisierung die sauren Additive der Komponente e) zugesetzt und überschüssiges Polyisocyanat, z.B. durch Dünnschichtdestillation
15 oder Extraktion aus dem Produkt entfernt.

Das Molverhältnis der OH-Gruppen der Verbindungen der Komponente b) zu den NCO-Gruppen der Polyisocyanate aus a) und c) beträgt bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 20, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 15, ganz besonders bevorzugt 1 : 5 bis 1 : 15.

Geeignete Katalysatoren d) für die Allophanatisierung sind beispielsweise Zink-, Zinn- und
20 Zirkonium-Verbindungen, wobei bevorzugt Zink- und Zinn-Verbindungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Zinn- und Zink-Verbindungen sind Zinn(II)-Salze wie beispielsweise die Sn(II)dihalogenide, Zinn- oder Zink-Seifen wie Sn(II)bis(2-ethylhexanoat), Sn(II)bis(n-octooat), Zn(II)bis(2-ethylhexanoat) und Zn(II)bis(n-octooat) sowie Organozinn-Verbindungen. Ganz besonders bevorzugt ist Zn(II)bis(2-ethylhexanoat).

25 Diese Allophanatisierungskatalysatoren werden typischerweise in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, eingesetzt. Bevorzugt werden 5 bis 500 ppm des Katalysators, besonders bevorzugt 20 bis 200 ppm, eingesetzt.

Als saure Additive der Komponente e) können Lewis-Säuren (Elektronenmangelverbindungen) oder Brønstedt-Säuren (Protonensäuren) oder solche Verbindungen sein, welche unter Reaktion
30 mit Wasser derartige Säuren freisetzen.

Dies können beispielsweise anorganische oder organische Säuren oder auch neutrale Verbindungen wie Säurehalogenide oder Ester sein, welche mit Wasser zu den entsprechenden Säuren

reagieren. Genannt seien hier insbesondere Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphorsäureester, Benzoylchlorid, Isophthalsäuredichlorid, p-Toluolsulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Dichloressigsäure und 2-Chlorpropionsäure.

5 Sofern überhaupt saure Additive verwendet werden, sind dies bevorzugt organische Säuren wie Carbonsäuren oder Säurehalogenide wie Benzoylchlorid oder Isophthalyldichlorid.

Die sauren Additive werden in der Regel mindestens in einer solchen Menge zugegeben, dass das Molverhältnis der sauren Zentren der sauren Additive zu den katalytisch aktiven Zentren des Katalysators mindestens 1:1 beträgt. Vorzugsweise wird jedoch ein Überschuss der sauren Additive zugesetzt.

10 Die Dünnschichtdestillation ist das bevorzugte Verfahren zur Abtrennung von überschüssigem Diisocyanat, und sie wird in der Regel bei Temperaturen von 100 bis 160°C und einem Druck von 0,01 bis 3 mbar durchgeführt. Der Restmonomergehalt beträgt danach bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% (Diisocyanat).

15 Die gesamten Verfahrensschritte können gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel durchgeführt werden. Als inerte Lösungsmittel sind dabei solche zu verstehen, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mit den Edukten reagieren. Beispiele sind Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Toluol, Xylol, aromatische oder (cyclo-) aliphatische Kohlenwasserstoffgemische oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Umsetzungen jedoch lösemittelfrei
20 durchgeführt.

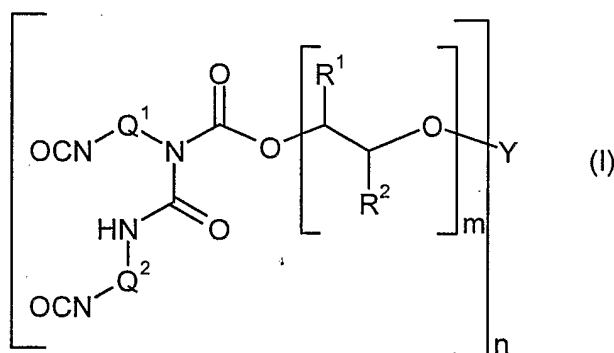
Die Zugabe der beteiligten Komponenten kann sowohl bei der Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Prepolymere als auch bei Allophanatisierung in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die Zugabe des Polyetherpolyols b) zum vorgelegten Polyisocyanat der Komponenten a) und c) und schließlich die Zugabe des Allophanatisierungs-Katalysators d).

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Polyisocyanate der Komponenten a) und c) in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und, gegebenenfalls unter Rühren, auf 40 bis 100°C erwärmt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden unter Rühren dann die Polyhydroxyverbindungen der Komponente b) zugegeben und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Gehalt des nach der gewählten Stöchiometrie zu erwartenden Polyurethan-Prepolymers erreicht oder geringfügig unterschritten ist. Jetzt wird der Allophanatisierungs-Katalysator d) zugegeben und die Reaktionsmischung solange auf 50 und 100°C erwärmt, bis der gewünschte NCO-Gehalt erreicht oder geringfügig unterschritten ist. Anschließend können zur
30

- 6 -

Stabilisierung die sauren Additive der Komponente e) zugegeben werden bevor das Reaktionsgemisch abgekühlt oder direkt der Dünnschichtdestillation zugeführt wird. Dabei wird das überschüssige Polyisocyanat bei Temperaturen von 100 bis 160°C und einem Druck von 0,01 bis 3 mbar bis auf einen Restmonomergehalt von weniger als 1 %, bevorzugt weniger als 0,5 %, abgetrennt. Nach der Dünnschichtdestillation können gegebenenfalls weitere saure Additive der Komponente e) als Stabilisator zugegeben werden.

Die in dem beanspruchten Verfahren gebildeten Allophanate entsprechen typischerweise der allgemeinen Formel (I),



10 worin

Q^1 und Q^2

unabhängig voneinander für den Rest eines linearen und/oder cyclischen aliphatischen Diisocyanats der genannten Art, bevorzugt $-(CH_2)_6-$, stehen,

R^1 und R^2

unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen C_1 - C_4 -Alkylrest stehen, wobei R^1 und R^2 bevorzugt Wasserstoff und/oder Methylgruppen sind,

15

Y

der Rest eines Starter-Moleküls der genannten Art mit einer Funktionalität von 2 bis 6 ist, und somit

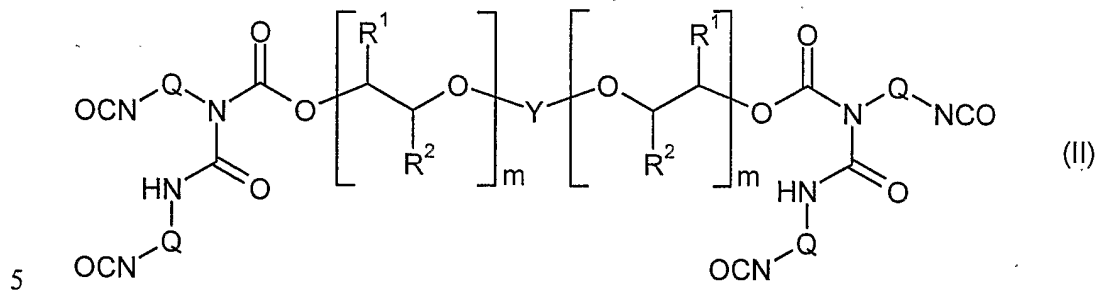
n

für einen Wert von 2 bis 6 steht, welche durch Verwendung von verschiedenen Starter-Molekülen selbstverständlich auch keine ganze Zahl sein muss, sowie

20

m bevorzugt so vielen Monomereinheiten entspricht, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des der Struktur zugrunde liegenden Polyethers 300 bis 20000 g/mol beträgt.

Vorzugsweise werden Allophanate erhalten, welche der allgemeinen Formel (II) entsprechen,



worin

Q für den Rest eines linearen und/oder cyclischen aliphatischen Diisocyanats der genannten Art, bevorzugt $-(CH_2)_6-$, steht,

10 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen C_1 - C_4 -Alkylrest stehen, wobei R^1 und R^2 bevorzugt Wasserstoff und/oder Methylgruppen sind,

Y für den Rest eines difunktionellen Starter-Moleküls der genannten Art steht und

15 m so vielen Monomereinheiten entspricht, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des der Struktur zugrunde liegenden Polyethers 300 bis 20000 g/mol beträgt.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Allophanate haben typischerweise gewichtsmittlere Molekulargewichte von 700 bis 50000 g/mol, bevorzugt 1500 bis 15000 g/mol und besonders bevorzugt 1500 bis 8000 g/mol.

20 Die erfindungsgemäß stabilisierten Allophanate haben typischerweise Viskositäten bei 23°C von 500 bis 100000 mPas, bevorzugt 500 bis 50000 mPas und besonders bevorzugt von 1000 bis 7500 mPas, ganz besonders bevorzugt von 1000 bis 3500 mPas.

25 Die erfindungsgemäß stabilisierten Allophanate können beispielsweise zur Herstellung von Polyurethanen, Polyharnstoffen oder Polyurethanharnstoffen eingesetzt werden, indem man sie mit geeigneten Polyolen bzw. Polyaminen oder auch einer Mischung aus beidem zur Reaktion bringt.

Die Umsetzung kann dabei bei Raumtemperatur oder darunter, aber auch bei erhöhten Temperaturen erfolgen (Einbrennen). Die so erhaltenen Polyurethane bzw. Polyharnstoffe sind ihrerseits wieder besonders geeignet als Beschichtung.

Daher sind Beschichtungsmittel ein weiterer Gegenstand der Erfindung, welche

- 5 A) ein oder mehrere der erfindungsgemäßen Allophanate und
- B) mindestens ein Di- oder Polyol und/oder
- C) mindestens ein lineares und/oder cyclisches, aliphatisches, araliphatisches und/oder aromatisches Di- oder Polyamin

enthalten.

- 10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Allophanate zeichnen sich durch eine sehr gute Verträglichkeit mit den zuvor genannten Komponenten B) und C) aus. Insbesondere führt die Kombination von A) und C) zu homogenen (Polyharnstoff-) Beschichtungen.

- Die genannten Beschichtungsmittel können mit den an sich bekannten Techniken wie Sprühen, Tauchen, Fluten oder Gießen auf Oberflächen appliziert werden. Nach dem Ablüften gegebenenfalls vorhandener Lösungsmittel, härten die Beschichtungen dann bei Umgebungsbedingungen
- 15 oder auch bei höheren Temperaturen von beispielsweise 40 bis 200°C.

Die genannten Beschichtungsmittel können beispielsweise auf Metalle, Kunststoffe, Keramik, Glas sowie Naturstoffe aufgebracht werden, wobei die genannten Substrate zuvor einer gegebenenfalls notwendigen Vorbehandlung unterzogen worden sein können.

Ausführungsbeispiele

Sofern nicht abweichend erwähnt sind alle Prozentangaben als Gewichtsprozent zu verstehen.

Die Bestimmung der NCO-Gehalte erfolgte durch Rücktitration von im Überschuss zugesetztem Di-n-butylamin mit Salzsäure.

- 5 Die Viskositäten wurden mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Haake bei 23°C bestimmt.

Die Farbzahl wurde nach DIN EN 1557 (Hazen) ermittelt.

Vergleichsbeispiel 1

- 10 Zu 275,5 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden zunächst 120 mg einer 10 %igen Lösung von Isophtalsäuredichlorid in n-Butylacetat gegeben, danach wurde die Mischung unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 327,9 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels basisch katalysierter Propylenoxid-Polymerisation erhalten worden war (Molgewicht 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, theoretische Funktionalität 2). Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 20,7 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach 15 Zugabe von 50 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der NCO-Gehalt bei 18,4 % lag. Nach Zugabe von 50 mg Isophtalsäuredichlorid wurde das überschüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei ca. 0,5 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Es wurde ein klares, aber deutlich gelb gefärbtes Produkt mit einer Hazen-Farbzahl von 123, einem NCO-Gehalt 5,07 % von und einer Viskosität von 2180 mPas (23°C) erhalten.

20 Vergleichsbeispiel 2

- 470,1 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 279,8 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels basisch katalysierter Propylenoxid-Polymerisation erhalten worden war (Molgewicht 1000 g/mol, OH-Zahl 112 mg KOH/g, theoretische Funktionalität 2). Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 25 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 28,2 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 60 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der NCO-Gehalt bei 25,1 % lag. Nach Zugabe von 40 mg Dibutylphosphat wurde das überschüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei ca. 0,5 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Es wurde ein schwach trübes, gelbliches Produkt mit einer Hazen-Farbzahl von 32, einem NCO-Gehalt 9,85 % von und einer Viskosität von 6570 mPas (23°C) erhalten.

Beispiel 1

Zu 275,5 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden zunächst 120 mg einer 10 %igen Lösung von
5 Isophthalsäuredichlorid in n-Butylacetat gegeben, danach wurde die Mischung unter Rühren auf
100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 324,3 g eines Polypropylenglycols
zugegeben, welcher mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt worden war (Gehalt unge-
sättigter Gruppen < 0,01 meq/g, Molgewicht 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, theoretische
Funktionalität 2) aufwies. Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis
10 ein NCO-Gehalt von 20,7 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die
Reaktionsmischung nach Zugabe von 50 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der
NCO-Gehalt bei 18,4 % lag. Nach Zugabe von 50 mg Isophthalsäuredichlorid wurde das
überschüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei 0,3 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation
entfernt.

15 Es wurde ein klares Produkt mit einer Hazen-Farbzahl von 5, einem NCO-Gehalt 5,15 % von und
einer Viskosität von 2560 mPas (23°C) erhalten. Die Farbzahl ist deutlich niedriger, als die des
entsprechenden, nach Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Produkts.

Beispiel 2

502,4 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb
20 von ca. 3 Stunden 297,5 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels DMC-Katalyse
(Basen-frei) hergestellt worden war (Molgewicht 1000 g/mol, OH-Zahl 112 mg KOH/g, theo-
retische Funktionalität 2). Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein
NCO-Gehalt von 28,2 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die
Reaktionsmischung nach Zugabe von 70 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der
25 NCO-Gehalt bei 25,1 % lag. Nach Zugabe von 40 mg Dibutylphosphat wurde das überschüssige
1,6-Hexandiisocyanat bei ca. 0,5 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Es wurde ein farbloses Produkt mit einer Hazen-Farbzahl von 0, einem NCO-Gehalt 8,95 % von
und einer Viskosität von 3500 mPas (23°C) erhalten. Die Farbzahl ist deutlich niedriger, als die
des entsprechenden, nach Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Produkts.

Beispiel 3:

Zu 336,0 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden zunächst 120 mg einer 10 %igen Lösung von Isophthalsäuredichlorid in n-Butylacetat gegeben, danach wurde die Mischung unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 263,8 g eines Polypropylenglycols zugegeben,
5 welcher mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt worden war (Gehalt ungesättigter Gruppen < 0,01 meq/g, Molgewicht 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, theoretische Funktionalität 2) aufwies. Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 26,1 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 50 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der NCO-
10 Gehalt bei 24,3 % lag. Nach Zugabe von 50 mg Isophthalsäuredichlorid wurde das überschüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei 0,6 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Es wurde ein farbloses, klares Produkt mit einem NCO-Gehalt 6,45 % und einer Viskosität von 2860 mPas (23°C) erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten, bei dem
 - a) ein oder mehrere Polyisocyanate mit
 - 5 b) einem oder mehreren Polyetherpolyolen, die einen Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milliäquivalenten pro Gramm Polyol, (Bestimmungsmethode ASTM D2849-69), eine Polydispersität ($PD = M_w/M_n$) von 1,0 bis 1,5 und/oder eine OH-Funktionalität von größer oder gleich 1,9 aufweisen,
zu einem NCO-funktionellen Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden, dessen so ge-
10 gebildete Urethangruppen unter weiterer Umsetzung mit
 - c) Polyisocyanaten, welche verschieden von denen aus a) sein können und
 - d) Katalysatoren
teilweise oder vollständig allophanatisiert werden und vor, während, und/oder nach der
Allophanatisierung
 - 15 e) gegebenenfalls saure Additive
zugegeben werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Komponenten a) und c) Polyisocyanate vom selben Typ verwendet werden.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanate in den Komponenten a) und c) aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate sind.
4. Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 25 5. Verwendung der Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten nach Anspruch 4 zur Herstellung von Beschichtungen, Verklebungen und/oder Dichtungen.
6. Beschichtungsmittel enthaltend

- 13 -

- A) ein oder mehrere Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten gemäß Anspruch 4 und
- B) mindestens ein Di- oder Polyol und/oder
- C) mindestens ein lineares und/oder cyclisches, aliphatisches, araliphatisches und/oder aromatisches Di- oder Polyamin.
- 5
7. Substrate beschichtet mit Beschichtungen erhältlich aus Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten gemäß Anspruch 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/10 C08G18/78 C08G18/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 682 012 A (BAYER AG) 15 November 1995 (1995-11-15) cited in the application the whole document -----	1-7
A	EP 0 312 365 A (ICI AMERICAS INC; IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 19 April 1989 (1989-04-19) the whole document -----	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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	
E earlier document but published on or after the international filing date	*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	
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)	*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.	
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">13 June 2005</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">04/07/2005</p>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Krätzschar, U</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002954

Patent document cited in search report	A	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0682012	A	15-11-1995	DE	4416321 A1	16-11-1995
			AT	172714 T	15-11-1998
			CA	2148783 A1	10-11-1995
			DE	59504030 D1	03-12-1998
			EP	0682012 A1	15-11-1995
			ES	2123176 T3	01-01-1999
			JP	7304724 A	21-11-1995
			US	6392001 B1	21-05-2002
EP 0312365	A	19-04-1989	AT	109808 T	15-08-1994
			AU	600859 B2	23-08-1990
			AU	2280588 A	20-04-1989
			AU	609197 B2	26-04-1991
			AU	2376988 A	20-04-1989
			CA	1334235 C	31-01-1995
			DE	3851032 D1	15-09-1994
			DE	3851032 T2	08-12-1994
			DK	574388 A	17-04-1989
			DK	574488 A	17-04-1989
			EP	0312227 A2	19-04-1989
			EP	0312365 A2	19-04-1989
			EP	0312366 A2	19-04-1989
			ES	2056938 T3	16-10-1994
			HK	13197 A	14-02-1997
			JP	1198617 A	10-08-1989
			JP	1245010 A	29-09-1989
			JP	1252622 A	09-10-1989
			KR	9710750 B1	30-06-1997
			NZ	226357 A	26-06-1990
			NZ	226358 A	26-07-1990
			PT	88773 B	31-12-1992
			PT	88774 B	31-12-1992
			US	4906674 A	06-03-1990
			US	4866103 A	12-09-1989
			US	4977195 A	11-12-1990
			ZA	8806800 A	25-10-1989
			ZA	8806828 A	30-05-1990
			AU	615783 B2	10-10-1991
			AU	4008489 A	15-03-1990
AU	4082989 A	15-03-1990			
DK	442689 A	10-03-1990			
EP	0361675 A1	04-04-1990			
EP	0361703 A1	04-04-1990			
JP	2107627 A	19-04-1990			
JP	2107620 A	19-04-1990			
NZ	230314 A	26-02-1991			
US	5081211 A	14-01-1992			
ZA	8906263 A	27-06-1990			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002954

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/10 C08G18/78 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 682 012 A (BAYER AG) 15. November 1995 (1995-11-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-7
A	EP 0 312 365 A (ICI AMERICAS INC; IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 19. April 1989 (1989-04-19) das ganze Dokument	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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* älteres Dokument, 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 anderen 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

13. Juni 2005

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

04/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krätzschar, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0682012	A	15-11-1995	DE 4416321 A1 16-11-1995
			AT 172714 T 15-11-1998
			CA 2148783 A1 10-11-1995
			DE 59504030 D1 03-12-1998
			EP 0682012 A1 15-11-1995
			ES 2123176 T3 01-01-1999
			JP 7304724 A 21-11-1995
			US 6392001 B1 21-05-2002
EP 0312365	A	19-04-1989	AT 109808 T 15-08-1994
			AU 600859 B2 23-08-1990
			AU 2280588 A 20-04-1989
			AU 609197 B2 26-04-1991
			AU 2376988 A 20-04-1989
			CA 1334235 C 31-01-1995
			DE 3851032 D1 15-09-1994
			DE 3851032 T2 08-12-1994
			DK 574388 A 17-04-1989
			DK 574488 A 17-04-1989
			EP 0312227 A2 19-04-1989
			EP 0312365 A2 19-04-1989
			EP 0312366 A2 19-04-1989
			ES 2056938 T3 16-10-1994
			HK 13197 A 14-02-1997
			JP 1198617 A 10-08-1989
			JP 1245010 A 29-09-1989
			JP 1252622 A 09-10-1989
			KR 9710750 B1 30-06-1997
			NZ 226357 A 26-06-1990
			NZ 226358 A 26-07-1990
			PT 88773 B 31-12-1992
			PT 88774 B 31-12-1992
			US 4906674 A 06-03-1990
			US 4866103 A 12-09-1989
			US 4977195 A 11-12-1990
			ZA 8806800 A 25-10-1989
			ZA 8806828 A 30-05-1990
			AU 615783 B2 10-10-1991
			AU 4008489 A 15-03-1990
			AU 4082989 A 15-03-1990
			DK 442689 A 10-03-1990
EP 0361675 A1 04-04-1990			
EP 0361703 A1 04-04-1990			
JP 2107627 A 19-04-1990			
JP 2107620 A 19-04-1990			
NZ 230314 A 26-02-1991			
US 5081211 A 14-01-1992			
ZA 8906263 A 27-06-1990			