

(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
05. Januar 2023 (05.01.2023)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/274947 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/24 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) C08G 18/81 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) C09D 175/14 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C03C 25/326 (2018.01)
C08G 18/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2022/067548

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2022 (27.06.2022)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
21183017.9 01. Juli 2021 (01.07.2021) EP

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

(72) Erfinder: DOERR, Sebastian; Angerstr. 99, 40593 Düs-
seldorf (DE). JANSSEN, Petra; Eichendorffstr. 13, 47647
Kerken (DE). LUDEWIG, Michael; Am Geus Garten 17,
51519 Odenthal (DE). GIPPERICH, Ingo; Dhünnstr. 137,
51373 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude K12, 51365
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: NON-IONIC HYDROPHILIC POLYURETHANE DISPERSIONS WITH METHACRYLATE DOUBLE BONDS

(54) Bezeichnung: NICHT-IONISCH HYDROPHILIERTER POLYURETHAN-DISPERSIONEN MIT METHACRYLAT-
DOPPELBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous UV-curable dispersion at least comprising a reaction product composed of a) at least one polyisocyanate having an average isocyanate functionality of at least 2.2, of which preferably at least one polyisocyanate is an oligomeric polyisocyanate having urethane, biuret, allophanate, iminooxadiazinedione and/or isocyanurate structural units, b) at least one monohydroxy-functional compound containing methacryloyl groups, c) at least one component which contains non-ionically hydrophilic groups and has at least one further isocyanate-reactive group, and d) at least one diol, triol, diamine and/or triamine, the reaction product having no ionogenic or ionically hydrophilic groups. The invention also relates to a process for its preparation, to the use of the dispersion for the production of glass fibre sizing agents, to a glass fibre sizing agent at least containing said type of dispersion, to glass fibres provided with a sizing agent obtainable using said type of dispersion, to a process for the production of glass fibre-reinforced plastics, and to a corresponding glass fibre-reinforced plastic.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige UV-härtbare Dispersion mindestens enthaltend ein Reaktionsprodukt aufgebaut aus a) mindestens einem Polyisocyanat mit einer durchschnittlichen Isocyanat-Funktionalität von mindestens 2,2, von denen bevorzugt mindestens ein Polyisocyanat ein oligomeres Polyisocyanat mit Urethan-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Isocyanuratstruktureinheiten ist, b) mindestens eine monohydroxyfunktionelle, Methacryloylgruppen aufweisende Verbindung, c) mindestens eine Komponente, die nichtionisch hydrophilisierend wirkende Gruppen enthält und mindestens eine weitere isocyanatreaktive Gruppe aufweist und d) mindestens ein Diol, Triol, Diamin und/ oder Triamin, wobei das Reaktionsprodukt keine ionogenen oder ionisch hydrophilisierend wirkenden Gruppen aufweist, ein Verfahren zur Herstellung, die Verwendung der Dispersion zur Herstellung von Glasfaserschichten, eine Glasfaserschicht mindestens enthaltend eine solche Dispersion, Glasfaserversehen mit einer Schicht erhältlich unter Verwendung einer solchen Dispersion, ein Verfahren zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, und einen entsprechenden glasfaserverstärkten Kunststoff.



WO 2023/274947 A1

Nicht-ionisch hydrophilierte Polyurethan-Dispersionen mit Methacrylat-Doppelbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige UV-härtbare Dispersion mindestens enthaltend ein Reaktionsprodukt aufgebaut aus a) mindestens einem Polyisocyanat mit einer durchschnittlichen Isocyanat-Funktionalität von mindestens 2,2, von denen bevorzugt mindestens ein Polyisocyanat ein oligomeres Polyisocyanat mit Urethan-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Isocyanuratstruktureinheiten ist, b) mindestens eine monohydroxyfunktionelle, Methacryloylgruppen aufweisende Verbindung, c) mindestens eine Komponente, die nichtionisch hydrophilierend wirkende Gruppen enthält und mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist und d) mindestens ein Diol, Triol, Diamin und/ oder Triamin, wobei das Reaktionsprodukt keine ionogenen oder ionisch hydrophilierend wirkenden Gruppen aufweist, ein Verfahren zur ihrer Herstellung, die Verwendung der Dispersion zur Herstellung von Glasfaserschichten, eine Glasfaserschichte mindestens enthaltend eine solche Dispersion, Glasfasern versehen mit einer Schichte erhältlich unter Verwendung einer solchen Dispersion, ein Verfahren zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, und einen entsprechenden glasfaserverstärkten Kunststoff.

Wässrige Beschichtungsmittel auf Basis von funktionalisierten Polyisocyanaten sind dem Fachmann an sich bekannt. Sie werden beispielsweise zu einkomponentigen Beschichtungsmitteln kombiniert und bei der Beschichtung von Glasfasern, z.B. für Glasfaser-verstärkte Kunststoffe, eingesetzt. Nach Auftrag auf die Glasfasern wird zunächst das Wasser entfernt. Der entstehende Film, die so genannte Schichte, wird durch Reaktion der latent enthaltenen Polyisocyanate vernetzt. Eine weitere Vernetzung durch Reaktion der in der Schichte enthaltenen Polyisocyanate erfolgt dann beim Einarbeiten der Glasfasern in Kunststoffe.

Das Dokument EP 1 516 012 B1 offenbart eine Glasfaserschichte-Zusammensetzung enthaltend mindestens ein wasserdispergierbares oder wasserlösliches, blockiertes Polyisocyanat (A), mindestens ein radikalisch polymerisierbare Gruppen enthaltendes Polyurethan (B) und einen Initiator (C), der eine radikalische Polymerisation auslösen kann.

Das Dokument DE 10 2009 008 949 A1 beschreibt strahlungshärtbare Beschichtungssysteme auf Basis wässriger Polyurethandispersionen enthaltend als Aufbaukomponenten eine oder mehrere oligomere oder polymere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch copolymerisierbaren Gruppe, gegebenenfalls eine oder mehrere monomere Verbindungen, mit einer Hydroxyfunktion und mindestens einer (Meth)acrylatgruppe, Polyesterpolyole, gegebenenfalls weitere Polyole, eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und zusätzlich ionische oder zur Ausbildung von ionischen Gruppen befähigte Gruppen oder eine Kombination von nichtionischen und ionischen oder

zur Ausbildung von ionischen Gruppen befähigten Gruppen, die für die Polyurethandispersion dispergierend wirken, und organische Polyisocyanate.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Acrylat- bzw. Methacrylat-funktionellen Beschichtungsmittel zeigen eine verbesserungsfähige Verträglichkeit in typischen Formulierungen für die Glasfaserschichte, so dass beispielsweise die Verarbeitungszeit signifikant eingeschränkt ist. Ein Problem bei der Verwendung von funktionellen Silanen in Glasfaserschichten ist, dass bei den komplexen Hydrolyse- und Kondensationsprozessen der übrigen Bestandteile in Kombination mit funktionellen Silanen in typischen Glasfaserschichten oft (Zwischen)produkte entstehen, welche zu instabilen Systemen führen. Gut verträgliche Beschichtungsmittel für Glasfasern mit (reaktiven) Methacrylatgruppen sind im Stand der Technik nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein rein nicht-ionisch hydrophiliertes, funktionalisiertes, Methacrylatgruppen-haltiges Polyisocyanat, insbesondere zur Verwendung als Glasfaserschichte, und ein Verfahren zu dessen Herstellung bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine wässrige Dispersion eines entsprechenden Polyisocyanats mit einer ausreichend hohen Lagerstabilität bereitzustellen.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch eine wässrige UV-härtbare Dispersion mindestens enthaltend ein Reaktionsprodukt aufgebaut aus

- a) mindestens einem Polyisocyanat mit einer durchschnittlichen Isocyanat-Funktionalität von mindestens 2,2, von denen bevorzugt mindestens ein Polyisocyanat ein oligomeres Polyisocyanat mit Urethan-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Isocyanuratstruktureinheiten ist,
- b) mindestens eine monohydroxyfunktionelle, Methacryloylgruppen aufweisende Verbindung,
- c) mindestens eine Komponente, die nichtionisch hydrophilierend wirkende Gruppen enthält und mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist,
- d) mindestens ein Diol, Triol, Diamin und/ oder Triamin, wobei das mindestens eine Diol, Triol, Diamin und/oder Triamin vorzugsweise ein Molekulargewicht von < 400 g/mol aufweist,

wobei das Reaktionsprodukt keine ionogenen oder ionisch hydrophilierend wirkenden Gruppen aufweist.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen somit ein funktionalisiertes Polyisocyanat auf, welches durch energiereiche Strahlung oder durch Zugabe von Radikalinitiatoren wie von peroxidischen

Härtern oder Härtern auf Azobasis polymerisierbare Methacrylatgruppen und keine freien Isocyanatgruppen mehr enthält.

Das in der erfindungsgemäßen UV-härtbaren Dispersion vorliegende Reaktionsprodukt wird
5 erhalten oder ist erhältlich aus der Umsetzung der Komponenten:

35 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 75 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 45 bis 65 Gew.-%, an Komponente a),

10 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 14 bis 32 Gew.-% an Komponente b),

5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% an Komponente c), und

0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 9 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% an Komponente d),

15 wobei sich die Prozentangaben von a) bis d) jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.

Die erfindungsgemäße Dispersion enthält gegebenenfalls Hilfsmittel und Zusatzstoffe, beispielsweise solche, die eine Aushärtung mit energiereicher Strahlung, wie z.B. Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen oder eine radikalische Reaktion ermöglichen bzw. beschleunigen. In einer
20 bevorzugten Ausführung enthält die Dispersion Stabilisatoren gegen eine frühzeitige Aushärtung, aus der Gruppe der Phenole, sterisch gehinderten Amine und/oder der Thiazine.

Die erfindungsgemäße Dispersion weist im Allgemeinen eine Säurezahl unter 50 mg KOH/g Polymer, bevorzugt unter 20 mg KOH/g Polymer, besonders bevorzugt unter 10 mg KOH/g Polymer,
25 und besonders bevorzugt unter 5 mg KOH/g Polymer. Die Säurezahl gibt die Masse Kaliumhydroxid in mg an, die zur Neutralisation von 1 g der zu untersuchenden Probe erforderlich ist (Messung nach DIN EN ISO 660 (Fassung von 2009)). Die neutralisierten Säuren, also die entsprechenden Salze weisen naturgemäß keine oder eine reduzierte Säurezahl auf. Hier ist erfindungsgemäß die Säurezahl der korrespondierenden freien Säure entscheidend.

30

Die erfindungsgemäße Dispersion weist im Allgemeinen ein zeta-Potential von -50 bis +50 mV, bevorzugt -15 bis +15 mV und besonders bevorzugt -2 bis +10 mV, auf. Das zeta-Potential wird bestimmt durch Messung einer mit entmineralisiertem Wasser verdünnten Probe in einem „ZetaSizer 3000HSA“ (Malvern Instruments, Herrenberg, Deutschland) bei 23°C.

35

Der Urethangruppengehalt (MG Urethangruppe = 59 g/mol) der erfindungsgemäßen Dispersion liegt im Allgemeinen bei 3 bis 30 Gew. -%, bevorzugt 10 bis 25 Gew. -%, jeweils bezogen auf Feststoffgehalt.

5 Erfindungsgemäß geeignete Polyisocyanate a) sind neben dem oligomeren Polyisocyanaten mit bevorzugt Urethan-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Isocyanuratstruktureinheiten, mindestens difunktionelle Polyisocyanate wie z.B. 1,4-, 1,3-, und/oder 1,2-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1-Methyl-2,6-diisocyanato-cyclohexan, Tetramethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, 10 Dodecamethylendiisocyanat, H₆-2,4- und/oder -2,6- Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan, meta- und/oder para-Xylylendiisocyanat, 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, Isopropenyldimethyltoluylendiisocyanat, $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha'$ -Tetra-methyl-m- und/oder -p-Xylylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, Nonantriisocyanat, 15 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder 2,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder 2,2'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, sowie Gemische dieser Diisocyanatodicyclohexylmethane und derer mono- und dimethylsubstituierter Derivate, und/oder höherfunktionelle Umsetzungsprodukte, Homologe, Oligomere und/oder Polymere der genannten mindestens difunktionellen Polyisocyanate mit Urethan-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder 20 Uretionstruktureinheiten. Es können anteilig auch monofunktionelle Isocyanate, wie z.B. Stearylisocyanat, Butylisocyanat, Phenylisocyanat, oder andere wie z.B. 3-Isocyanatopropyltrialkoxysilan mitverwendet werden.

25 Die durchschnittliche Isocyanat-Funktionalität der Polyisocyanatkomponente a) beträgt bevorzugt 2,2 bis 6, besonders bevorzugt 2,4 bis 5, ganz besonders bevorzugt 2,6 bis 4,5.

Die Polyisocyanat-Komponente a) weist bevorzugt eine Viskosität von weniger als 25000 mPa·s bei 23 °C, besonders bevorzugt von weniger als 15000 mPa·s bei 23 °C auf.

30 Bevorzugt besteht die Polyisocyanatkomponente a) zu mindestens 40 Gew. -% aus flüssigen oligomeren Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit Isocyanurat-, Biuret-, Uretion-, Carbodiimid-, Allophanat- und/oder Iminooxadiazindion-Struktureinheiten und zu höchstens 60 Gew. -% aus Isophorondiisocyanat, H₆-2,4- bzw. -2,6-Toluylidendiisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder 2,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan und/oder 2,2'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan und/oder 2,4- bzw. 2,6- 35 Toluylidendiisocyanat bzw. deren Umsetzungsprodukte mit Trimethylolpropan, Butandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol oder Neopentylglykol.

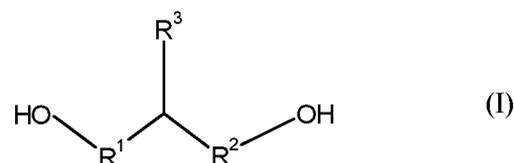
Besonders bevorzugt besteht die Polyisocyanatkomponente a) zu mindestens 70 Gew.-% aus oligomeren Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit Biuret-, Iminoaxadiazindion-, Allophanat- und/oder Isocyanuratstruktureinheiten und zu höchstens 30 Gew.-% aus Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder 2,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder 2,2'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylidendiisocyanat.

Geeignete Komponenten b) sind monohydroxyfunktionelle Methacryloylgruppen aufweisende Verbindungen wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, 2-/3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, 2-/3-/4-Hydroxyethylmethacrylat, 2-/3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-/3-/4-Hydroxybutylmethacrylat, Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte der genannten Hydroxymethacrylate, Umsetzungsprodukte von Trimethylpropan, Glycerin und/oder Pentaerythrit bzw. deren Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte mit 2 oder 3 Äquivalenten Methacrylsäure, Umsetzungsprodukte der genannten Hydroxymethacrylate mit Caprolacton, Umsetzungsprodukte von Monoepoxiden wie z.B. Cardura[®] E10 (Monoepoxid, Hexion Speciality Chemicals, Niederlande) mit Methacrylsäure und Mischungen der genannten monohydroxyfunktionellen Methacryloylgruppen aufweisenden Verbindungen.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und/oder Hydroxybutylmethacrylat als Komponente b) eingesetzt.

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Dispersion mindestens eine Komponente c), die nichtionisch hydrophilierend wirkende Gruppen enthält und mindestens eine weitere isocyanatreaktive Gruppe aufweist. Bevorzugt weist die erfindungsgemäß vorliegende Komponente c) eine oder zwei, bevorzugt eine, isocyanatreaktive Gruppe und nichtionisch hydrophilierende Struktureinheiten, bevorzugt auf Polyalkylenoxidbasis, auf.

Geeignete nichtionisch hydrophilierend wirkende Komponenten c) sind z.B. Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthalten. Diese Polyether enthalten einen Anteil von 30 bis 100 Gew.-% an Bausteinen, die vom Ethylenoxid abgeleitet sind. In Frage kommen linear aufgebaute Polyether einer Funktionalität zwischen 1 und 3, aber auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, die durch Sauerstoff und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, bedeuten und

5 R³ für einen alkoxyterminierten Polyethylenoxidrest steht.

Nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind beispielsweise auch einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter
10 Startermoleküle zugänglich sind, siehe dazu z.B. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 31 bis 38.

Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole,
15 Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder
20 Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt
25 wird Diethylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- bzw. -monobutylether als Startermolekül verwendet.

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

Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu
35 mindestens 30 mol -% bevorzugt zu mindestens 50 mol -% aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

Besonders bevorzugte nichtionische Verbindungen c) sind monohydroxyfunktionelle Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 75 mol-% Ethylenoxid-, besonders bevorzugt 100 mol-%

Ethylenoxideinheiten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 350 bis 2500 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 1100 g/mol aufweisen, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) nach DIN EN ISO 13885-2:2021, in N,N-Dimethylacetamid als Laufmittel bei 23 °C unter Kalibrierung mit Polystyrol-Standards.

5

Das in der erfindungsgemäßen Dispersion enthaltene Reaktionsprodukt weist keine ionogenen, d.h. potentiell ionischen, oder ionisch hydrophilierend wirkenden Gruppen auf. Bevorzugt weist das in der erfindungsgemäßen Dispersion enthaltene Reaktionsprodukt keine der im Folgenden genannten ionogenen oder ionisch hydrophilierend wirkenden Gruppen bzw. Verbindungen auf. Besonders
10 bevorzugt weist das in der erfindungsgemäßen Dispersion enthaltene Reaktionsprodukt keine ionisch hydrophilierenden Gruppen auf, d.h. bevorzugt werden folgenden Bausteine bei der Umsetzung von a) bis d) nicht verwendet:

15

Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxy-
sulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren oder
Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-
ethansulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin-
ethylsulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycin, Alanin, Taurin,
20 Lysin, 3,5-Diaminobenzoesäure, ein Additionsprodukt von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) und dessen Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfid an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und NaHSO₃, z.B. beschrieben in der DE-A 2 446 440 (Seite 5-9, Formel I-III), N-Methyl-diethanolamin, Verbindungen, die über Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und/oder Ammonium-
25 gruppen verfügen, insbesondere Verbindungen, die Carboxyl- und/oder Sulfonatgruppen als ionische oder potentiell ionische Gruppen enthalten, wie die Salze von 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure oder des Additionsproduktes von Diaminen wie z.B. Ethylendiamin oder Isophorondiamin und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) sowie der Dimethylolpropionsäure.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „keine ionogenen oder ionisch hydrophilierend wirkenden Gruppen“, dass im Allgemeinen bezogen auf das in der erfindungsgemäßen Dispersion enthaltene Reaktionsprodukt keine weniger als weniger beträgt als 100 Milliequivalente pro 100 g Polyurethanpolymer, bevorzugt weniger als 25 Milliequivalente, besonders bevorzugt weniger als ein Milliequivalent und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Milliequivalente pro 100 g des
35 Polymers vorliegen.

Komponenten d) sind Diole, Triole, Diamine und/ oder Triamine, die zur Kettenverlängerung bzw. zum Molekulargewichtsaufbau dienen. Durch die Kettenverlängerungsreaktion zwischen den Aminogruppen und den Isocyanatgruppen werden Harnstoffstruktureinheiten in den Polyurethanpolyacrylat-Dispersionen gebildet. Anteilig können gegebenenfalls auch Hydroxyamine mit nur einer Aminogruppe bzw. Monoamine mitverwendet werden, die dann als Kettenabbrecher wirken.

Exemplarisch genannt als Komponenten d) seien Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1,4-Butandiamin, Hydrazin(hydrat), aminofunktionelle Polyethylenoxide oder Polypropylenoxide, die z.B. unter dem Namen Jeffamin[®], (Fa. Huntsman Corp. Europe, Belgien) erhältlich sind, alkoxysilangruppenhaltige Mono- oder Diamine, Diethylentriamin, Monoamine wie z.B. Butylamin oder Diethylamin, Triethylentetramin, Isophorondiamin, Hydroxyamine wie z.B. Diethanolamin, Hydroxyethylethylendiamin und Bishydroxyethylethylendiamin. Bevorzugt sind lineare aliphatische Diamine wie Ethylendiamin, Hydrazin(hydrat) oder 1,6-Hexamethylendiamin sowie gegebenenfalls aliphatische Triamine wie Diethylentriamin.

Falls Komponente d) erfindungsgemäß eingesetzt wird, so wird sie in einer Menge eingesetzt, dass der Kettenverlängerungsgrad 30 bis 200%, bevorzugt 50 bis 150%, besonders bevorzugt 70 bis 110%, beträgt.

Als Kettenverlängerungsgrad definiert ist das Verhältnis der Menge an Äquivalenten an Aminogruppen der Komponente d) zur Menge der Äquivalenten an Isocyanatgruppen des Prepolymeren A), welches durch Umsetzung der Komponenten a), b), c) erhalten wird. Ein Kettenverlängerungsgrad von 100% gemäß dieser Definition wird erhalten, wenn die Menge an Äquivalenten an Aminogruppen der Komponente d) exakt der Menge an Äquivalenten an Isocyanatgruppen des Prepolymeren A) entspricht.

Als Diole und Triole können z.B. niedermolekulare Alkohole wie Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tetraethylenglykol und/oder Trimethylolpropan, ethoxylierte und/oder propoxylierte Diole und/oder Triole z.B. auf Basis von Diethylenglykol oder Trimethylolpropan, Polycarbonatdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 700 bis 2200 g/mol, Polyetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 2000 g/mol, Polyesterdiole, ungesättigte Fettsäuren enthaltende Alkydharze, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 400 bis 2000, und/oder ungesättigte Gruppen enthaltende Oligomere und/oder hydroxyfunktionelle und/oder nicht isocyanatreaktive flüssige Polymere wie z.B. Epoxy(meth)acrylate, Ester(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Ether(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate

und/oder Urethan(meth)acrylate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 400 bis 2000, Über die Hydroxylgruppen ist ein teilweiser bzw. vollständiger Einbau in das Polymer möglich. Die zahlenmittleren Molekulargewichte werden bzw wurden jeweils gemäß DIN EN ISO 13885-2 :2021per Gelpermeationschromatographie (GPC) in DMAc (N,N-Dimethylacetamid) als
5 Laufmittel bei 23 °C, nach Kalibrierung mit Polystyrol-Standards bestimmt.

Oligoester werden erhalten durch Veresterung von Carbonsäuren wie z.B. Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure, Sojaölfettsäure, Benzoesäure und/oder Glutarsäure mit
10 Alkoholen wie z.B. Neopentylglykol, Hexandiol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandiol, TCD-Diol, Trimethylolpropan, Glycerin und/oder Pentaerythrit. Bevorzugt ist die Verwendung von Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und/oder Hexahydrophthalsäureanhydrid mit Neopentylglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin
15 und/oder Trimethylolpropan. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Isophthalsäure bzw. Phthalsäureanhydrid, ggf. in Kombination mit Adipinsäure und Neopentylglykol ggf. in Kombination mit Trimethylolpropan.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente d) niedermolekulare Diole wie Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder Polymerdirole wie z.B. Polycarbonatdirole, Polesterdirole oder Epoxyacrylate, Esteracrylate und/oder Polyesteracrylate.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente d) Oligoester mit OH-
25 Zahlen von 240 bis 500 mg KOH/g (bestimmt gemäß DIN EN ISO 4629-2:2016), bevorzugt 300 bis 500 mg KOH/g Substanz und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 200 bis 400 g/mol, bevorzugt im Bereich von 250 bis 390 g/mol eingesetzt. Die zahlenmittleren Molekulargewichte werden bzw wurden jeweils gemäß DIN EN ISO 13885-2 :2021per Gelpermeationschromatographie (GPC) in DMAc (N,N-Dimethylacetamid) als Laufmittel bei 23 °C,
30 nach Kalibrierung mit Polystyrol-Standards bestimmt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente d) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylendiamin, Isophorondiamin, Hydrazin(hydrat), 1,6-Hexamethyldiamin, Diethylentriamin und/oder
35 Polymerdiolen, insbesondere Polycarbonatdiolen, Polesterdiolen, Epoxyacrylaten, Esteracrylaten und Polyesteracrylaten wobei die Polymerdirole vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 700 bis 2200 g/mol aufweisen, bestimmt gemäß DIN EN ISO 13885-2 :2021per

Gelpermeationschromatographie (GPC) in DMAc (N,N-Dimethylacetamid) als Laufmittel bei 23 °C, nach Kalibrierung mit Polystyrol-Standards, besonders bevorzugt ist die Komponente d) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylendiamin, Isophorondiamin, Hydrazin(hydrat), 1,6-Hexamethylendiamin und/oder Diethylentriamin.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch in Mischung mit anderen wässrigen Dispersionen eingesetzt werden. Dies können Dispersionen sein, die ebenfalls ungesättigte Gruppen enthalten, wie z.B. ungesättigte, polymerisierbare Gruppen enthaltende Dispersionen auf Polyester-, Polyurethan-, Polyepoxid-, Polyether-, Polyamid-, Polysiloxan-, Polycarbonat-, Polymerisat- und/oder Polyacrylatbasis.

Es können auch Dispersionen z.B. auf Basis von Polyestern, Polyurethanen, Polyepoxiden, Polyethern, Polyamiden, Polyvinylestern, Polyvinylethern, Polysiloxanen, Polycarbonaten, Polymerisaten oder Polyacrylaten zugemischt werden, die funktionelle Gruppen, wie z.B. Alkoxysilangruppen, Hydroxygruppen oder Isocyanatgruppen enthalten. So können z.B. dual cure Systeme hergestellt werden, die über zwei verschiedene Mechanismen ausgehärtet werden können.

Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen UV-härtbaren Dispersionen auf Polyisocyanatbasis, sowie Vernetzer auf Basis von Aminoharzen und/oder Polyisocyanaten und/oder blockierten Polyisocyanaten sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Geeignete Aminovernetzerharze sind z. B. solche auf Melamin- oder Harnstoffbasis. Geeignete Polyisocyanate sind z.B. solche wie unter der Beschreibung von a) genannt sind. Grundsätzlich geeignete Hydrophilierungsmittel für die Polyisocyanate, wie z.B. auf Polyetherbasis sind in der Beschreibung von c) genannt. Geeignete Blockierungsmittel sind z.B. Methanol, Ethanol, Butanol, Hexanol, Benzylalkohol, Acetoxim, Butanonoxim, Caprolactam, Phenol, Diethylmalonat, Diethylmalonat, Dimethylpyrazol, Triazol, Dimethyltriazol, Acetessigester, Diisopropylamin, Dibutylamin, tert.-Butylbenzylamin, Cyclopentanocarboxyethylester, Dicyclohexylamin und/oder tert.-Butylisopropylamin.

Es können auch Dispersionen auf Basis von auf Polyestern, Polyurethanen, Polyepoxiden, Polyethern, Polyamiden, Polysiloxanen, Polyvinylethern, Polybutadienen, Polyisoprenen, Chlorkautschuken, Polycarbonaten, Polyvinylestern, Polyvinylchloriden, Polymerisaten oder Polyacrylaten zugemischt werden, die keine funktionellen Gruppen aufweisen.

Ebenfalls zu Kombination mit den erfindungsgemäßen Dispersionen geeignet sein können sogenannte Reaktivverdünner, niedrigviskose Verbindungen mit ungesättigten Gruppen, wie z.B. Hexandiolbisacrylat, Trimethylolpropantrisacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Pentaerythritetraacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat oder Diepoxidbisacrylate auf Bisphenol A Basis. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bindemittelkombinationen, enthaltend die erfindungsgemäßen UV-härtbaren Dispersionen auf Polyisocyanatbasis, sowie ein oder mehrere weitere Dispersionen.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann auch in Mischung mit nicht wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, ungesättigte Gruppen enthaltenden Oligomeren oder Polymeren eingesetzt werden, wobei die nicht wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren, ungesättigte Gruppen enthaltenden Oligomeren bzw. Polymeren der erfindungsgemäßen Dispersion vor dem Dispergieren zugesetzt werden, wodurch die erfindungsgemäße Dispersion als polymere Emulgatoren für diese Substanzen dienen. Bevorzugt Mischungen sind Bindemittelkombinationen, enthaltend die erfindungsgemäße Dispersion, sowie nicht wasserlösliche oder wasserdispergierbare, ungesättigte Gruppen enthaltende Oligomere oder Polymere.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion, wobei durch Umsetzung der Komponenten b) und c) in einem oder mehreren Reaktionsschritten, mit einem Überschuss an Komponente a) ein isocyanatfunktionelles Prepolymer A) erhalten wird, gefolgt durch den Dispergierschritt durch Zugabe von Wasser zum Prepolymer A) bzw. Überführen des Prepolymeren A) in eine wässrige Vorlage, gefolgt durch einen Kettenverlängerungsschritt durch Zugabe der Komponente d).

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion, wobei durch Umsetzung der Komponenten a), b), und c) in einem oder mehreren Reaktionsschritten, mit einem Überschuss an Komponente a) ein isocyanatfunktionelles Prepolymer A) erhalten wird, gefolgt durch einen Kettenverlängerungsschritt durch Zugabe der Komponente d), gefolgt durch den Dispergierschritt durch Zugabe von Wasser zum Prepolymer A) bzw. Überführen des Prepolymeren A) in eine wässrige Vorlage.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen Feststoffgehalte (nicht flüchtige Anteile) von im Allgemeinen 25 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 35 bis 60 Gew.-% auf.

In den erfindungsgemäßen Verfahren kann bei der Herstellung des Prepolymeren A) ein organisches Lösemittel und/oder ein Katalysator eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren zur Herstellung der Prepolymeren A) bzw. der erfindungsgemäßen Dispersionen sind prinzipiell alle, die die Umsetzung

von Isocyanatgruppen mit Hydroxylgruppen katalysieren, wie z.B. tertiäre Amine, Zinn-, Zink-, Zirkonium-, Kupfer- und/oder Wismuthverbindungen, bevorzugt Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-oktan, Zinndioctoat oder Dibutylzinndilaurat. Ebenfalls geeignet sind Salze des Zinks, des Titans, des Molybdän. Geeignete Mengen sind z.B. 0,002 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-%. Die Umsetzung kann auch ohne Verwendung eines Katalysators durchgeführt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt im Allgemeinen bei 20 bis 150 °C, bevorzugt bei 25 bis 75 °C.

Komponente d) kann im erfindungsgemäßen Verfahren mit Wasser und/oder organischen Lösemitteln verdünnt vorliegen. Das optional eingesetzte Lösemittel kann anschließend destillativ abgetrennt werden. Eine Herstellung ohne Verwendung von Lösemitteln ist möglich, bevorzugt erfolgt jedoch eine Herstellung in organischen Lösemitteln.

Die erfindungsgemäße Dispersion enthält im Allgemeinen weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% an organischen Lösemitteln.

Bevorzugt ist die Herstellung in 3 bis 50 Gew.-% (nicht flüchtiger Anteil der acetonischen Lösung), besonders bevorzugt in 5 bis 25 Gew.-% Aceton mit anschließender destillativer Entfernung des Lösemittels nach Herstellung der Dispersion bzw. während des Dispergierschritts.

Geeignete Lösemittel sind prinzipiell alle Lösemittel bzw. Lösemittelgemische, die nicht mit den Reaktionskomponenten reagieren, wie z.B. N-Butylpyrrolidon, Butylacetat, Ethylacetat, Methoxypropylacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dioxan, Dimethylformamid, Xylol, Toluol, Solvent Naphta, Cyclohexanon, Methylisobutylketon, Diethylketon, Methylethylketon, Aceton. Einige dieser Lösemittel können anschließend ganz oder teilweise durch Destillation entfernt werden. Es ist auch möglich nach Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion weitere Lösemittel, z.B. hydroxfunktionelle Lösemittel, wie z.B. Butyldiglykol, Methoxypropanol oder Butylglykol zuzusetzen.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann zur Herstellung von Glasfaserschichten verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion zur Herstellung von Glasfaserschichten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Glasfaserschlichte enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Dispersion.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Glasfasern versehen mit einer Schlichte erhältlich unter
5 Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion.

Eine Glasfaserschlichte enthält im Allgemeinen die erfindungsgemäße Dispersion, ggf. mindestens ein Bindemittel und ggf. Hilfs- und Zusatzmittel.

10 Zur Herstellung der wässrigen Schlichte-Zusammensetzung werden die vorliegenden Bestandteile bevorzugt nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig miteinander vermischt.

Die erfindungsgemäße, bevorzugt wässrige, Glasfaserschlichte kann gegebenenfalls weitere Bindemittel enthalten, beispielsweise Polyurethandispersionen, Polyacrylatdispersionen,
15 Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen, Polyvinylether- oder Polyvinylesterdispersionen, Polystyrol- oder Polyacrylnitrildispersionen, auch in Kombination mit weiteren blockierten Polyisocyanaten und Aminovernetzerharzen wie z.B. Melaminharzen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden außer der erfindungsgemäße Dispersion keine weiteren Bindemittel verwendet.

20

Die erfindungsgemäße Glasfaserschlichte kann die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten, wie z.B. Entschäumungsmittel, Verdickungsmittel, Verlaufsmittel, Dispergierhilfsmittel, Katalysatoren, Hautverhinderungsmittel, Antiabsetzmittel, Antioxidantien, Weichmacher, Reaktivverdünner, Emulgatoren, Biozide, Haftvermittler, z.B. auf Basis der bekannten nieder- bzw. höhermolekularen
25 Silane, Gleitmittel, Netzmittel, Antistatika.

Als Haftvermittler werden z.B. die bekannten Silan-Haftvermittler verwendet, beispielsweise 3-Aminopropyltri-methoxy- bzw. triethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder 3-
30 Methacryloxypropyltriethoxysilan. Die Konzentration der Silanhaftvermittler in der erfindungsgemäßen Glasfaserschlichte beträgt bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,85 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Schlichte.

Die erfindungsgemäße Glasfaserschlichte kann ein oder mehrere nichtionische und/oder ionische Gleitmittel enthalten, die z.B. aus folgenden Stoffgruppen ausgewählt sein können:
35 Polyalkylenglykolether von Fettalkoholen oder Fettaminen, Polyalkylenglykolether und Glycerinester von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Polyalkylenglykole, höhere Fettsäureamide mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen von Polyalkylenglykolen und/oder Alkylenaminen,

quartäre Stickstoffverbindungen, z.B. ethoxylierte Imidazoliumsalze, Mineralöle und Wachse. Das oder die Gleitmittel werden bevorzugt in der Gesamtkonzentration von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Glasfaserschlichte, angewendet.

5 Die erfindungsgemäße Glasfaserschlichte kann ein oder mehrere Antistatika, wie z.B. Lithiumchlorid, Ammoniumchlorid, Cr-III-Salze, organische Titanverbindungen, Arylalkylsulfate- oder Sulfonate, Arylpolyglykoethersulfonate oder quartäre Stickstoffverbindungen, enthalten. Die Antistatika werden bevorzugt in Konzentrationen von 0,01 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Glasfaserschlichte, angewendet.

10

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Glasfaserschlichte gegebenenfalls noch weitere dem Stand der Technik nach bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie sie beispielsweise in K.L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983, beschrieben sind, enthalten.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Glasfaserschlichte kann nach den an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise wird in einem geeigneten Mischbehälter ca. die Hälfte des insgesamt benötigten Wassers vorgelegt und unter Rühren das Bindemittel der Härter, und anschließend das Gleitmittel und gegebenenfalls andere, übliche Hilfsmittel zugesetzt. Danach wird der pH-Wert auf bevorzugt 5 bis 7 eingestellt und nun nach Angaben des Herstellers (z.B. UCC, New York) hergestelltes Hydrolysat eines Haftvermittlers z.B. eines Trialkoxysilans zugesetzt. Nach einer weiteren Rührzeit von beispielsweise 15 Minuten ist die Schlichte gebrauchsfertig; gegebenenfalls wird der pH-Wert erneut auf 5 bis 7 angeglichen.

20

25

Die Glasfaserschlichte kann über beliebige Methoden auf die Glasfaser appliziert werden, beispielsweise mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, wie z.B. Sprüh- oder Walzapplikatoren.

30

Geeignete Glasfasern sind sowohl die für die Glasseidenfabrikation verwendeten, bekannten Glastypen wie E-, A-, C-, und S-Glas als auch die anderen an sich bekannten Erzeugnisse der Glasfaserhersteller. Bevorzugt sind E-Glasfasern, die für die Herstellung von Endlosglasfasern aufgrund ihrer Alkalifreiheit, hohen Zugfestigkeit und hohen Elastizitätsmodul für die Verstärkung von Kunststoffen, eingesetzt werden.

35

Das Verfahren zur Herstellung, das Verfahren der Beschlichtung und die Nachbearbeitung der Glasfasern ist bekannt und beispielsweise in K.L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983, beschrieben.

Üblicherweise wird die Glasfaserschlichte auf die mit hoher Geschwindigkeit aus Spinn­düsen gezogenen Glasfilamente sofort nach deren Erstarren, d.h. noch vor dem Aufwickeln aufgetragen. Es ist aber auch möglich, die Fasern im Anschluss an den Spinnprozess in einem Tauchbad zu beschlichten. Die beschlichteten Glasfasern können entweder nass oder trocken beispielsweise zu Schnittglas verarbeitet werden. Der Anteil der Schlichte beträgt, bezogen auf die beschlichteten Glasfasern, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,0 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 1,5 Gew.-%.

In einer Variante findet die Trocknung der beschlichteten Glasfaser mehrstufig statt: Zunächst wird durch Wärme, Konvektion, Wärmestrahlung und/oder entfeuchtete Luft Wasser und gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel aus der Schlichte entfernt. Dann erfolgt die Härtung durch UV-Bestrahlung. Dabei kommen die üblichen Strahler nach dem Stand der Technik zum Einsatz. Bevorzugt werden Quecksilber Hoch- oder Mitteldruckstrahler, die gegebenenfalls durch Elemente wie Gallium oder Eisen dotiert sein können. Es kann zweckmäßig sein auch mehrere Strahler hintereinander, nebeneinander oder in beliebigen dreidimensionalen Anordnungen zu kombinieren. Weiterhin kann es zweckmäßig sein, die UV-Bestrahlung bei erhöhten Temperaturen, bei 30 bis 200 °C, durchzuführen.

In einer anderen Variante findet im Wesentlichen eine physikalische Trocknung der beschlichteten Glasfaser statt: Es wird durch Wärme, Konvektion, Wärmestrahlung und/oder entfeuchtete Luft Wasser und gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel aus der Schlichte entfernt, so dass die enthaltenen Methacrylatgruppen im Wesentlichen in dieser Stufe nicht reagieren, sondern als Methacrylatgruppen erhalten bleiben. Diese Variante ist bevorzugt.

Die beschlichteten Glasfasern können anschließend in Matrixpolymere eingearbeitet werden. Als Matrixpolymere können eine Vielzahl von Thermoplasten oder duroplastisch härtbaren Polymeren verwendet werden. Beispielsweise sind als thermoplastische Polymere geeignet: Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polymerisate wie Styrol/Acrylnitril-Copolymere, ABS, Polymethacrylat oder Polyoxymethylen, aromatische und/oder aliphatische Polyamide wie Polyamid-6 oder Polyamid-6,6, Polykondensate wie Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, flüssigkristalline Polyarylester, Polyarylenoxid, Polysulfon, Polyarylsulfid, Polyarylsulfon, Polyethersulfon, Polyarylether oder Polyetherketon oder Polyaddukte wie Polyurethane. Als duroplastisch härtbare Polymere seien beispielsweise genannt: Epoxidharze, ungesättigte Polyesterharze, Vinylharze, Acrylat-funktionelle Harze, Methacrylat-funktionelle Harze, Phenolharze Aminharze, Polyurethanharze, Polyisocyanurate, Epoxid/Isocyanurat-Kombinationsharze, Furanharze, Cyanuratharze und Bismaleinimidharze. Die Einarbeitung in die Polymermatrix kann nach den allgemein üblichen, dem Fachmann, bekannten Methoden (wie z.B. Extrudierung) erfolgen. In einer

5 bevorzugten Variante enthalten die ungehärteten Matixbausteine doppelbindungshaltige Gruppen wie beispielsweise Allygruppen, Vinylgruppen, Acrylatgruppen olefinische Gruppen oder Methacrylatgruppen. Bevorzugt werden diese dann ausgehärtet, beispielsweise initiiert durch UV-Licht, Elektronenstrahlung, Hitze, Radikalstarter oder eine Kombination aus den genannten Methoden. Die Aushärtung kann nach den allgemein üblichen, dem Fachmann, bekannten Methoden erfolgen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, mindestens umfassend die folgenden Schritte:

10

- (A) Aufbringen der erfindungsgemäßen Glasfaserschichte auf Glasfasern, um beschlichtete Glasfasern zu erhalten,
 - (B) Einbringen der beschlichteten Glasfasern in eine Kunststoffmatrix, und
 - (C) Zumindest teilweise chemische Reaktion aus Methacrylatruppen der Glasfaserschichte mit der Gruppen der Kunststoffmatrix unter Entstehung kovalenter Bindungen, um den
- 15 glasfaserverstärkten Kunststoff zu erhalten.

Geeignete Kunststoffe sind weiter oben bereits genannt. Verfahrensparameter wie beispielsweise Temperatur, Druck, geeignete Vorrichtungen etc. sind dem Fachmann an sich bekannt.

20

Die vorliegende Erfindung wird an Hand von Beispielen erläutert.

Beispiel

Eingesetzte Chemikalien:

- 5 Desmodur® Ultra N 3300 Isocyanurat auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Covestro
Deutschland AG, Leverkusen, DE

Die weiteren Chemikalien wurden, soweit nicht anders erwähnt, von Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
Taufkirchen, DE, bezogen.

10

Sofern nicht abweichend vermerkt, beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozent (Gew.-
%).

15 Sofern nicht abweichend vermerkt, wurden alle analytischen Messungen bei einer Temperatur von
23 °C durchgeführt.

Die angegebenen Viskositäten wurden mittels Rotationsviskosimetrie nach DIN 53019-2008 bei
23 °C mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE
bestimmt.

20

NCO-Gehalte wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, volumetrisch gemäß DIN-EN
ISO 11909-2007 bestimmt.

25 Die angegebenen Partikelgrößen wurden mittels Laserkorrelations-Spektroskopie (Gerät: Malvern
Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited) nach Verdünnung der Probe mit entmineralisiertem Wasser
bestimmt.

Die Festkörpergehalte wurden durch Erhitzen einer ausgewogenen Probe auf 120 °C ermittelt. Bei
Gewichtskonstanz wurde durch erneutes Auswiegen der Probe der Festkörpergehalt berechnet.

30

Die Kontrolle auf freie NCO-Gruppen wurde mittels IR-Spektroskopie (Bande bei 2260 cm⁻¹)
durchgeführt.

35 Als Lagertest wurden je 250 ml der Dispersion abgefüllt und sowohl bei Raumtemperatur als auch
bei 40 °C gelagert. Es erfolgte eine Sichtkontrolle, ob sich Bodensatz bildete. Proben mit Bodensatz
wurden als nicht stabil bewertet.

Alle im Rahmen dieser Anmeldung genannten Molekulargewichte bzw. Molmassen werden, soweit nicht anders angegeben, definiert mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) nach DIN EN ISO 13885-2 :2021, in DMAc (N,N-Dimethylacetamid) als Laufmittel bei 23 °C unter Kalibrierung mit Polystyrol-Standards.

5

Die Bestimmung bzw. Definition der OH-Zahlen (Hydroxylzahlen) erfolgt gemäß DIN EN ISO 4629-2:2016.

Erfindungsgemäßes Beispiel

10

In einer Standard-Rührapparatur wurden 1261 g Desmodur Ultra N 3300 0,9 g Zinn(II)chlorid 0,05 g Phenothiazin sowie 0,5 g BHT in 240 g Aceton vorgelegt. vorgelegt und auf 50 °C aufgeheizt. Anschließend gab man 660 g 2-Hydroxyethylmethacrylat langsam zu der Lösung und ließ 5 Stunden in siedendem Aceton reagieren.

15

Dann wurden 470 g Methoxypolyethylenglykol mit einer zahlenmittleren Molmasse von 750 g/mol sowie 26 g 1,4-Butandiol zugesetzt, und es wurde bei unter Sieden gerührt, bis IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren.

20

Dann wurden unter starkem Rühren 2960 g entionisiertes Wasser zugegeben, und das Aceton wurde im Vakuum bei 40°C abdestilliert.

Die erhaltene Dispersion hatte nachfolgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt:	ca. 44 Gew.-%
pH-Wert:	ca. 3,5
Viskosität	ca. 110 mPa·s
Mittlere Partikelgröße (LKS):	124 nm

25

30

Die Dispersion war lagerstabil bei Raumtemperatur und bei 40 °C für mindestens 4 Wochen. Es bildete sich in diesem Zeitraum keine Phasentrennung.

Beispielformulierung einer Glasfaserschlichte

Zur Prüfung auf grundsätzliche Eignung in allgemeinen Glasfaserschichten wurde eine Beispielformulierung gemäß der folgenden Tabelle hergestellt und über 12 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

35

Beispielformulierung:

Einsatzstoff	Masse [g]
Wasser (entmineralisiert)	229,3
Dispersion aus erfindungsgemäßem Beispiel	15,0
Essigsäure (60 gew.-%ig in Wasser)	0,5
Polyvinylpyrolidnon 40000 (20 gew.-%ig in Wasser)	2,5
3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylat	1,3
3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilane	1,5

5 Beobachtung: Im Verlauf von 12 Tagen bei Raumtemperatur konnten keine Änderungen der Viskosität sowie keine Phasentrennung beobachtet werden.

Patentansprüche

1. Wässrige UV-härtbare Dispersion mindestens enthaltend ein Reaktionsprodukt aufgebaut aus
- 5 a) mindestens einem Polyisocyanat mit einer durchschnittlichen Isocyanat-Funktionalität von mindestens 2,2, von denen bevorzugt mindestens ein Polyisocyanat ein oligomeres Polyisocyanat mit Urethan-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und/oder Isocyanuratstruktureinheiten ist,
- 10 b) mindestens eine monohydroxyfunktionelle, Methacryloylgruppen aufweisende Verbindung,
- c) mindestens eine Komponente, die nichtionisch hydrophilierend wirkende Gruppen enthält und mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe aufweist,
- d) mindestens ein Diol, Triol, Diamin und/ oder Triamin, wobei das mindestens eine Diol, Triol, Diamin und/oder Triamin vorzugsweise ein Molekulargewicht von < 400 g/mol aufweist,
- 15 dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt keine ionogenen oder ionisch hydrophilierend wirkenden Gruppen aufweist.
2. Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt erhalten wird oder erhältlich ist aus der Umsetzung der Komponenten:
- 20 a) 35 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 75 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 45 bis 65 Gew.-%, an Komponente a),
- b) 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 14 bis 32 Gew.-% an Komponente b),
- 25 c) 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% an Komponente c), und
- d) 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 9 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% an Komponente d),
- 30 wobei sich die Prozentangaben von a) bis d) jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.
3. Dispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente a) zu mindestens 40 Gew.-% aus bei Raumtemperatur flüssigen oligomeren Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit Isocyanurat-, Biuret-, Uretidion-, Carbodiimid- und/oder Iminooxadiazindion-Struktureinheiten und zu höchstens 60 Gew.-% aus Isophorondiisocyanat, H₆-2,4- bzw. 2,6-Toluylidendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder 2,4'-Diisocyanato-
- 35

dicyclohexylmethan und/oder 2,2'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylidendiisocyanat bzw. deren Umsetzungsprodukte mit Trimethylolpropan, Butandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol oder Neopentylglykol besteht.

- 5 4. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanatkomponente a) zu mindestens 70 Gew.-% aus oligomeren Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat mit Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Isocyanuratstruktureinheiten und zu höchstens 30 Gew.-% aus Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan und/oder 2,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan und/oder 10 2,2'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan und/oder 2,4- bzw. 2,6- Toluylidendiisocyanat besteht.
5. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese 0,5 bis 40 Gew.%, an Komponente e) enthält.
- 15 6. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein monohydroxyfunktioneller Polyalkylenoxidpolyether mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1100 g/mol als Komponente c) eingesetzt wird.
7. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente 20 d) in solchen Mengen eingesetzt wird, dass der Kettenverlängerungsgrad bei 100 bis 200% liegt.
8. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Säurezahl unter 50 mg KOH/g Polymer, bevorzugt unter 20 mg KOH/g Polymer, besonders bevorzugt unter 10 mg KOH/g Polymer, und besonders bevorzugt unter 5 mg KOH/g Polymer, 25 (Messung nach EN ISO 660 (Fassung von 2009)), aufweist.
9. Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylendiamin, Isophorondiamin, Hydrazin(hydrat), 1,6- 30 Hexamethyldiamin, Diethylentriamin und/oder Polymerdiöle, insbesondere Polycarbonatdiöle, Polyesterdiöle, Epoxyacrylate, Esteracrylate und Polyesteracrylate wobei die Polymerdiöle vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 700 bis 2200 g/mol aufweisen, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) nach DIN EN ISO 13885-2 :2021, in N,N-Dimethylacetamid als Laufmittel bei 23 °C unter Kalibrierung mit 35 Polystyrol-Standards, besonders bevorzugt ist die Komponente d) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylendiamin, Isophorondiamin, Hydrazin(hydrat), 1,6-Hexamethyldiamin und/oder Diethylentriamin.

10. Verfahren zur Herstellung der Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung der Komponenten a), b), und c), in einem oder mehreren Reaktionsschritten, mit einem Überschuss an Komponente a) ein isocyanatfunktionelles Prepolymer A) erhalten wird, gefolgt durch einen Kettenverlängerungsschritt durch Zugabe der Komponente d), gefolgt durch den Dispergierschritt durch Zugabe von Wasser zum Prepolymer A) bzw. Überführen des Prepolymeren A) in eine wässrige Vorlage.
11. Verfahren zur Herstellung der Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzung der Komponenten b) und c) in einem oder mehreren Reaktionsschritten, mit einem Überschuss an Komponente a) ein isocyanatfunktionelles Prepolymer A) erhalten wird, gefolgt durch den Dispergierschritt durch Zugabe von Wasser zum Prepolymer A) bzw. Überführen des Prepolymeren A) in eine wässrige Vorlage, gefolgt durch einen Kettenverlängerungsschritt durch Zugabe der Komponente d).
12. Verwendung der Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Glasfaserschichten.
13. Glasfaserschichte mindestens enthaltend eine Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
14. Glasfasern versehen mit einer Schichte erhältlich unter Verwendung einer Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
15. Verfahren zur Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, mindestens umfassend die folgenden Schritte:
- (A) Aufbringen einer Glasfaserschichte nach Anspruch 13 auf Glasfasern, um beschichtete Glasfasern zu erhalten,
 - (B) Einbringen der beschichteten Glasfasern in eine Kunststoffmatrix, und
 - (C) Zumindest teilweise chemische Reaktion aus Methacrylatruppen der Glasfaserschichte mit der Gruppen der Kunststoffmatrix unter Entstehung kovalenter Bindungen, um den glasfaserverstärkten Kunststoff zu erhalten.
16. Glasfaserverstärkter Kunststoff, enthaltend Glasfasern gemäß Anspruch 14 oder Glasfasern, die mit einer Glasfaserschichte gemäß Anspruch 13 beschichtet sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/067548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/79</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/67</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/28</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/32</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/10</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/81</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/04</i> (2006.01)i; <i>C09D 175/14</i> (2006.01)i; <i>C03C 25/326</i> (2018.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C08J; C09D; C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2581396 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17 April 2013 (2013-04-17) paragraphs [0001] - [0003], [0008] - [0012], [0014] - [0027], [0057] - [0070], [0085] - [0088] paragraphs [0089] - [0097], [0102] - [0109]; example 1; table 1	1-16
A	DE 3336845 A1 (BAYER AG [DE]) 25 April 1985 (1985-04-25) page 3, line 1 - page 11, line 13 example 1	1-16
A	DE 19914882 A1 (BAYER AG [DE]) 05 October 2000 (2000-10-05) column 1, lines 3-6 column 1, lines 53-68 examples 1,4	1-16
A	EP 2322576 A2 (SSCP CO LTD [KR]) 18 May 2011 (2011-05-18) paragraphs [0001], [0009] - [0013] paragraphs [0050] - [0080]; examples 1-4; tables 1,2	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 September 2022		Date of mailing of the international search report 29 September 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Neugebauer, Ute Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/067548

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2581396	A1	17 April 2013	AU	2012227369	A1	02 May 2013
				BR	102012025974	A2	12 November 2013
				CA	2792203	A1	14 April 2013
				CN	103044656	A	17 April 2013
				EP	2581396	A1	17 April 2013
				ES	2501665	T3	02 October 2014
				JP	2013087285	A	13 May 2013
				KR	20130040732	A	24 April 2013
				PL	2581396	T3	31 December 2014
				RU	2012143699	A	20 April 2014
				US	2013095331	A1	18 April 2013
DE	3336845	A1	25 April 1985	CA	1255420	A	06 June 1989
				DE	3336845	A1	25 April 1985
				JP	H057335	B2	28 January 1993
				JP	S6096549	A	30 May 1985
				US	4659753	A	21 April 1987
DE	19914882	A1	05 October 2000	AT	252117	T	15 November 2003
				AU	3963200	A	23 October 2000
				BR	0009500	A	15 January 2002
				CA	2364603	A1	12 October 2000
				CN	1345344	A	17 April 2002
				CZ	20013530	A3	16 January 2002
				DE	19914882	A1	05 October 2000
				EP	1169369	A1	09 January 2002
				ES	2208302	T3	16 June 2004
				HK	1045702	A1	06 December 2002
				JP	4740460	B2	03 August 2011
				JP	2002541280	A	03 December 2002
				KR	20020027303	A	13 April 2002
				MX	PA01009822	A	21 June 2002
				PL	350997	A1	24 February 2003
				TR	200102774	T2	22 April 2002
				TW	I228515	B	01 March 2005
UA	73734	C2	15 September 2005				
US	6586523	B1	01 July 2003				
WO	0059973	A1	12 October 2000				
EP	2322576	A2	18 May 2011	CN	102186924	A	14 September 2011
				EP	2322576	A2	18 May 2011
				JP	2012501366	A	19 January 2012
				KR	20100024531	A	08 March 2010
				US	2011159285	A1	30 June 2011
				WO	2010024563	A2	04 March 2010
EP	1516012	B1	23 December 2009	AT	452929	T	15 January 2010
				AU	2003276904	A1	31 December 2003
				BR	PI0311924	A2	28 June 2016
				CA	2489457	A1	24 December 2003
				CN	1675291	A	28 September 2005
				DE	10226933	A1	24 December 2003
				DK	1516012	T3	19 April 2010
				EP	1516012	A1	23 March 2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/067548

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		ES 2337039 T3	20 April 2010
		JP 4384032 B2	16 December 2009
		JP 2005530878 A	13 October 2005
		KR 20050012290 A	31 January 2005
		MX PA04012738 A	23 March 2005
		PT 1516012 E	25 February 2010
		SI 1516012 T1	30 April 2010
		TW I311141 B	21 June 2009
		US 2004195731 A1	07 October 2004
		WO 03106542 A1	24 December 2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/067548

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/24	C08G18/79
	C08G18/08	C08G18/10
	C03C25/326	
	C08G18/67	C08G18/81
	C08G18/28	C08J5/04
	C08G18/32	C09D175/14
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G C08J C09D C03C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 581 396 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17. April 2013 (2013-04-17) Absätze [0001] - [0003], [0008] - [0012], [0014] - [0027], [0057] - [0070], [0085] - [0088] Absätze [0089] - [0097], [0102] - [0109]; Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1-16
A	DE 33 36 845 A1 (BAYER AG [DE]) 25. April 1985 (1985-04-25) Seite 3, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 13 Beispiel 1 -----	1-16
A	DE 199 14 882 A1 (BAYER AG [DE]) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Spalte 1, Zeilen 3-6 Spalte 1, Zeilen 53-68 Beispiele 1, 4 -----	1-16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		<p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absdtedatum des internationalen Recherchenberichts
16. September 2022		29/09/2022
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 Neugebauer, Ute

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 322 576 A2 (SSCP CO LTD [KR]) 18. Mai 2011 (2011-05-18) Absätze [0001], [0009] - [0013] Absätze [0050] - [0080]; Beispiele 1-4; Tabellen 1,2 -----	1-16
A	EP 1 516 012 B1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 23. Dezember 2009 (2009-12-23) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0004] - [0012] Absatz [0085]; Beispiele 4-6 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/067548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung				
EP 2581396	A1	17-04-2013	AU 2012227369 A1	02-05-2013			
			BR 102012025974 A2	12-11-2013			
			CA 2792203 A1	14-04-2013			
			CN 103044656 A	17-04-2013			
			EP 2581396 A1	17-04-2013			
			ES 2501665 T3	02-10-2014			
			JP 2013087285 A	13-05-2013			
			KR 20130040732 A	24-04-2013			
			PL 2581396 T3	31-12-2014			
			RU 2012143699 A	20-04-2014			
			US 2013095331 A1	18-04-2013			
			DE 3336845	A1	25-04-1985	CA 1255420 A	06-06-1989
						DE 3336845 A1	25-04-1985
JP H057335 B2	28-01-1993						
JP S6096549 A	30-05-1985						
US 4659753 A	21-04-1987						
DE 19914882	A1	05-10-2000	AT 252117 T	15-11-2003			
			AU 3963200 A	23-10-2000			
			BR 0009500 A	15-01-2002			
			CA 2364603 A1	12-10-2000			
			CN 1345344 A	17-04-2002			
			CZ 20013530 A3	16-01-2002			
			DE 19914882 A1	05-10-2000			
			EP 1169369 A1	09-01-2002			
			ES 2208302 T3	16-06-2004			
			HK 1045702 A1	06-12-2002			
			JP 4740460 B2	03-08-2011			
			JP 2002541280 A	03-12-2002			
			KR 20020027303 A	13-04-2002			
			MX PA01009822 A	21-06-2002			
			PL 350997 A1	24-02-2003			
			TR 200102774 T2	22-04-2002			
			TW I228515 B	01-03-2005			
			UA 73734 C2	15-09-2005			
			US 6586523 B1	01-07-2003			
			WO 0059973 A1	12-10-2000			
EP 2322576	A2	18-05-2011	CN 102186924 A	14-09-2011			
			EP 2322576 A2	18-05-2011			
			JP 2012501366 A	19-01-2012			
			KR 20100024531 A	08-03-2010			
			US 2011159285 A1	30-06-2011			
			WO 2010024563 A2	04-03-2010			
EP 1516012	B1	23-12-2009	AT 452929 T	15-01-2010			
			AU 2003276904 A1	31-12-2003			
			BR PI0311924 A2	28-06-2016			
			CA 2489457 A1	24-12-2003			
			CN 1675291 A	28-09-2005			
			DE 10226933 A1	24-12-2003			
			DK 1516012 T3	19-04-2010			
			EP 1516012 A1	23-03-2005			
			ES 2337039 T3	20-04-2010			
			JP 4384032 B2	16-12-2009			
			JP 2005530878 A	13-10-2005			
			KR 20050012290 A	31-01-2005			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/067548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		MX PA04012738 A	23-03-2005
		PT 1516012 E	25-02-2010
		SI 1516012 T1	30-04-2010
		TW I311141 B	21-06-2009
		US 2004195731 A1	07-10-2004
		WO 03106542 A1	24-12-2003
<hr/>			