

(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
8. Februar 2007 (08.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/014651 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/79 (2006.01) C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C09D 175/06 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007200

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juli 2006 (21.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 036 654.6 4. August 2005 (04.08.2005) DE

(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, LV, 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).

(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*): MAZANEK, Jan [DE/DE]; Leopold-Gmelin-Str. 44, 51061 Köln (DE). MEIXNER, Jürgen [DE/DE]; Josef-Brocker-Dyk 56, 47803 Krefeld (DE). DÖRR, Sebastian [DE/DE]; Weststr. 6, 40597 Düsseldorf (DE). FLECK, Olaf [DE/DE]; Neuenhauser Weg 8a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). MÜLLER, Heino [DE/DE]; Opladener Str. 129, 51375 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: SELF-CROSSLINKING PU DISPERSIONS WITH URETDIONE STRUCTURE

(54) Bezeichnung: SELBSTVERNETZENDE PUR-DISPERSIONEN MIT URETDIONSTRUKTUR

(57) Abstract: The present invention relates to aqueous, self-crosslinking, PU dispersions, to baking varnishes produced from them and to their use in varnishes and paints, particularly in automotive OEM finishing.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige selbstvernetzende PUR-Dispersionen, daraus hergestellte Einbrennlacke und deren Verwendung in Lacken und Farben, insbesondere bei der Automobilierstlackierung.

WO 2007/014651 A1

Selbstvernetzende PUR-Dispersionen mit Uretdionstruktur

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige selbstvernetzende und abspalterfreie PUR-Dispersionen, daraus hergestellte Einbrennlacke und deren Verwendung in Lacken, Farben und Klebstoffen.

5 In den letzten Jahren stieg die Bedeutung wässriger Lacke und Beschichtungsmittel aufgrund immer strengerer Emissionsrichtlinien bezüglich der bei der Lackapplikation freiwerdenden Lösemittel stark an. Obwohl inzwischen bereits für viele Anwendungsbereiche wässrige Lacksysteme zur Verfügung stehen, können diese das hohe Qualitätsniveau konventioneller, lösemittelhaltiger Lacke hinsichtlich Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit oder auch Elastizität und mecha-
10 nischer Belastung oftmals nicht erreichen. Insbesondere sind bislang noch keine aus wässriger Phase zu verarbeitende Beschichtungsmittel auf Polyurethanbasis bekannt geworden, die den hohen Forderungen der Praxis bei der Automobilierstlackierung in ausreichendem Maß genügen.

Diese Feststellung gilt sowohl für die DE-A 40 01 783, die sich mit speziellen anionisch modifizierten aliphatischen Polyisocyanaten befasst, als auch für die Systeme der DE-A 24 56 469, der
15 DE-A 28 14 815, der EP-A 0 012 348 und der EP-A 0 424 697, die wässrige Einbrennlackbindemittel auf Basis von blockierten Polyisocyanaten und organischen Polyhydroxyverbindungen beschreiben. Auch die Systeme auf Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Prepolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen gemäß DE-A 27 08 611 oder die hochfunktionellen und daher zur Herstellung von elastischen Überzügen weitgehend ungeeigneten, blockierten
20 wasserlöslichen Urethanprepolymerisate gemäß DE-A 32 34 590 sind für den genannten Zweck weitgehend unbrauchbar.

In den letzten Jahren sind weitere Verbesserungen der eingesetzten Einkomponenten(1K)-Einbrennlacke erzielt worden, wie z.B. in der EP-A 0 576 952, in der Kombinationen aus wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyhydroxyverbindungen mit in Wasser löslichen oder
25 dispergierbaren blockierten Polyisocyanaten beschrieben werden oder wie in der DE-A 199 30 555, in der Kombinationen aus einer in Wasser dispergierbaren urethangruppenhaltigen, hydroxyfunktionellen Bindemittelkomponente, einer in einem mehrstufigen Verfahren über zwei Prepolymerisierungsschritte hergestellten Bindemittelkomponente mit blockierten Isocyanatgruppen, einem Aminoplast und weiteren Komponenten offenbart werden. Nachteilig an diesen
30 Einkomponenten-Systemen ist, dass die vorher hergestellten Komponenten einen zusätzlichen Mischungsschritt benötigen.

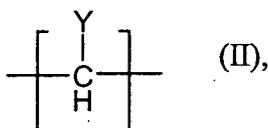
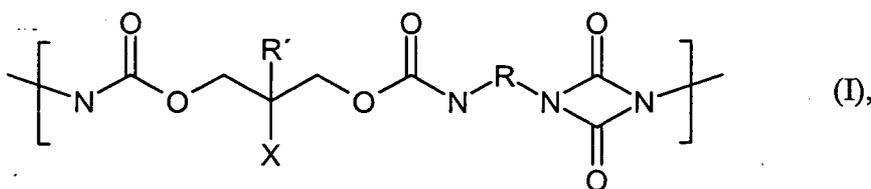
Die obigen, dem Stand der Technik entsprechenden 1K-Einbrennsysteme basieren auf blockierten Polyisocyanaten, die beim Einbrennen die jeweiligen Blockierungsmittel abspalten. In der DE-A 25 38 484 werden Einkomponenten-Dispersionen beschrieben, bei denen zuerst aus Hydroxylgruppen-funktionellen Polyestern und Polyisocyanaten ein Prepolymer hergestellt wird, das mit
 5 30-70 Äquivalent % Diaminen oder Diolen abreagiert, anschließend hydrophiliert und dann dispergiert wird. Als Polyisocyanat kommt das Uretidion des Isophorondiisocyanats, gegebenenfalls in Gemischen mit Isophorondiisocyanat und dessen Trimere zum Einsatz, wobei in diesem 1K-System auf beide im Uretidion verkappten Isocyanat-Gruppen je eine Hydroxyl-Gruppe kommt, wobei die Hydroxylgruppen bei der Dispergierung oder danach zugefügt werden.

10 Die im Stand der Technik beschriebenen Lacke erfüllen jedoch nicht alle Anforderungen aus der Praxis, insbesondere nicht bezüglich Stabilität der Lacke sowie der Oberflächenqualität der daraus hergestellten Beschichtungen wie Oberflächenglätte und Glanz.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von verbesserten 1K-Einbrennsystemen, wobei die Beschichtungen eine höhere Lösemittelbeständigkeit aufweisen sollten.

15 Die Aufgabe wurde durch Bereitstellung einer Polyurethan-Dispersion gelöst, die sowohl über Uretidion-Gruppen als auch über gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im selben Molekül aufweist. Dadurch wird neben der Vernetzung zwischen den Polyurethanmolekülen auch eine Vernetzung im Polymeren (intra-penetrating network) möglich.

20 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind wässrige, selbstvernetzende Polyurethan-Dispersionen enthaltend im selben Polymermolekül die wesentlichen Struktureinheiten (I) und (II)



in welchen,

R ein aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest ist, der
 25 sich ableitet von einem Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe Tetramethylen-

5 diisocyanat, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI),
1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat
IPDI), Methylen-bis-(4-isocyanatocyclohexan), Tetramethylxylylendiisocyanat
(TMXDI), Triisocyanatononan, Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-
und/oder 4,4'-diisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Naphthylen-
1,5-diisocyanat,

R' ein Alkyrest, bevorzugt Ethyl oder Methyl, besonders bevorzugt Methyl ist,

X ein Carbonsäure-(COOH) oder Carboxylat (COO⁻)-Rest ist und

Y NH₂, NHR'' oder OH, bevorzugt OH ist und

10 R'' ein Alkyrest, bevorzugt Hexyl, Butyl, Propyl, Ethyl oder Methyl, besonders
bevorzugt Methyl ist.

Die erfindungsgemäße Dispersion enthält sowohl Uretidion-Gruppen (fungieren als verkappte
Isocyanate) und Hydroxyl- oder Aminogruppen in einem Molekül.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen
wässrigen, selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass in einem
ersten Schritt

(I) ein ionisch hydrophiliertes, Hydroxyl- oder Isocyanatendgruppen-haltiges Prepolymer durch
Umsetzung von

- einem oder mehreren Polyisocyanaten (A1) mit einer NCO-Funktionalität von ≥ 2 ,

20 - mindestens einer Verbindung (C), die mindestens eine isocyanatreaktive sowie eine
säurefunktionelle Gruppe aufweist,

- gegebenenfalls einer weiteren Polyolkomponente (B1) mit einer Hydroxylgruppen-
Funktionalität von ≥ 2 und einem Molekulargewicht M_n von 62 bis 500 Da, bevorzugt 62 bis
400 Da, besonders bevorzugt 62 bis 300 Da,

25 hergestellt wird, in einem zweiten Schritt

(II) ein uretidiongruppenhaltiges Prepolymer, welches Isocyanatgruppen-terminiert ist, durch
Umsetzung von

- mindestens einer Uretdiongruppen-haltigen Polyisocyanatkomponente (A2), mit einer Isocyanatgruppen-Funktionalität ≥ 2 und einem Verhältnis von Uretdion- zu Isocyanatgruppen von mindestens 0,10 und
- einer oder mehrerer Polyolkomponenten (B2) mit einer Hydroxylgruppen-Funktionalität von ≥ 1 sowie
- gegebenenfalls Polyisocyanate (A1) mit einer NCO-Funktionalität von ≥ 2

hergestellt wird und dieses anschließend durch Umsetzung mit

- mindestens einer Polyolkomponente (B3) mit einer mittleren Hydroxylgruppen Funktionalität von ≥ 2 und einem Molekulargewicht M_n von 500 bis 5000 Da, bevorzugt 500 bis 3000 Da, besonders bevorzugt 500 bis 2000 Da,

in ein Isocyanatgruppen-freies und Hydroxylgruppen-funktionelles Polyurethanpolymer überführt wird, welches zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation mit einem Neutralisierungsmittel (N) versetzt und in Wasser dispergiert wird.

Ebenfalls im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Durchführung der ersten beiden Syntheseschritte in umgekehrter Reihenfolge oder aber in einem einzigen Reaktionsschritt. Ebenso ist es möglich, bei der Prepolymerisierung (II) des Uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanatgemisches ebenfalls anteilmäßig die Verbindung (C) einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach Zugabe der Polyolkomponente (B3) gleichzeitig oder in einem weiteren Schritt nochmals eine säurefunktionelle Verbindung (C) und eine weitere Polyisocyanatkomponente (A1) zugegeben.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das Verhältnis der Isocyanatgruppen, einschließlich der Uretdiongruppen, zu allen gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,5 bis 5,0 zu 1, bevorzugt 0,6 bis 2,0 zu 1, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 zu 1 einzuhalten.

Geeignete Polyisocyanatkomponenten (A1) sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 5, bevorzugt 2 und mit einem Isocyanatgehalt von 0,5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 3 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, wie z.B. Tetramethylen-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat IPDI), Methylen-bis-(4-isocyanatocyclohexan), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), Triisocyanatononan, Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-

2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Naphthylen-1,5-diisocyanat sowie beliebige Gemische derartiger Isocyanate. Bevorzugt sind Isophorondiisocyanat, Bis-(4,4-isocyanato-cyclohexylmethan) oder Hexamethylendiisocyanat.

5 Weiterhin geeignet sind niedermolekulare, Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie durch Umsetzung von im Überschuss eingesetztem IPDI oder TDI mit einfachen mehrwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300, insbesondere mit Trimethylolpropan oder Glycerin, erhalten werden können.

Geeignete Polyisocyanate (A1) sind ferner die bekannten, endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate, mit unterschüssigen Mengen an organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen funktionellen Gruppen zugänglich sind. In diesen bekannten Prepolymeren entspricht das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber NCO reaktiven Wasserstoffatomen 1,05:1 bis 10:1, bevorzugt 1,5:1 bis 4:1, wobei die Wasserstoffatome bevorzugt aus Hydroxylgruppen stammen. Die Art und Mengenverhältnisse der bei der Herstellung von NCO-Prepolymeren eingesetzten Ausgangsmaterialien werden so gewählt, dass die NCO-Prepolymeren bevorzugt eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 bis 3 und ein Zahlenmittel der Molmasse von 500 bis 10000, bevorzugt 800 bis 4000 aufweisen.

Als Komponente (A2) sind Polyisocyanate geeignet, die mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine Uretidiongruppe enthalten. Diese werden, wie beispielsweise beschrieben in WO-
20 A 02/92657 oder WO-A 2004/005364 durch Reaktion geeignete Ausgangsisocyanate hergestellt. Dabei wird unter Katalyse, beispielsweise mit Triazolaten oder 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysatoren ein Teil der Isocyanatgruppen in Uretidiongruppen überführt. Beispiele für Isocyanate, aus denen die Uretidion-haltigen Bausteine (A2) aufgebaut werden sind Tetramethylen-
25 diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat IPDI), Methylen-bis-(4-isocyanatocyclohexan), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), Triisocyanatononan, Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4'-
30 diisocyanat oder Naphthylen-1,5-diisocyanat sowie beliebige Gemische derartiger Isocyanate. Bevorzugt sind Isophorondiisocyanat, Bis-(4,4-isocyanato-cyclohexylmethan) oder Hexamethylen-
diisocyanat.

Die Polyolkomponente (B1) enthält 2- bis 6-wertige Polyolkomponenten des Molekulargewichts M_n von 62 bis 500 Da, bevorzugt 62 bis 400 Da, besonders bevorzugt 62 bis 300 Da. Bevorzugte Polyolkomponenten (B1) sind beispielsweise 1,4- und/oder 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-

Trimethyl-1,3-pentandiol, Trimethylolpropan, Polyester- und/oder Polyetherpolyole des mittleren Molgewichts M_n von kleiner oder gleich 500 Da.

Geeignete säurefunktionelle Verbindungen (C) sind hydroxyfunktionelle Carbonsäuren, bevorzugt Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, wie z.B. 2-Hydroxyessigsäure, 3-Hydroxypropansäure oder
5 12-Hydroxy-9-octadecansäure (Rizinolsäure). Bevorzugte Carbonsäuren (C) sind solche, bei denen die Carboxylgruppe aufgrund sterischer Effekte in ihrer Reaktivität gehindert ist, wie z.B. Milchsäure. Besonders bevorzugt sind 3-Hydroxy-2,2-dimethylolpropansäure (Hydroxypivalinsäure) oder Dimethylolpropionsäure, ganz besonders bevorzugt wird ausschließlich Dimethylolpropionsäure eingesetzt.

10 Falls die Komponente (B1) anteilig in Schritt (I) mitverwendet wird, beträgt ihr Anteil jedoch maximal 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (C) und (B1). Bevorzugt wird in Schritt (I) ausschließlich Komponente (C) eingesetzt.

Die Polyolkomponente (B2) ist ausgewählt aus der Gruppe der

- 15 b1) 2- bis 6-wertigen Alkohole mit mittleren Molgewichten M_n von 62 bis 300 Da, bevorzugt von 62 bis 182 Da, besonders bevorzugt von 62 bis 118 Da,
- b2) linearen, difunktionellen Polyole mit mittleren Molgewichten M_n von 350 bis 4000 Da, bevorzugt von 350 bis 2000 Da, besonders bevorzugt von 350 bis 1000 Da,
- b3) monofunktionellen linearen Polyether mit mittleren Molgewichten M_n von 350 bis 2500 Da, bevorzugt von 500 bis 1000 Da.

20 Als Polyolkomponente (b1) kommen 2- bis 6-wertige Alkohole und/oder deren Gemische in Betracht, die keine Ester-Gruppen aufweisen. Typische Beispiele sind Ethandiol-1,2, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, -1,2 oder 2,3-Hexandiol-1,6, 1,4-Dihydroxycyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit. Selbstverständlich können als
25 Komponente b1) auch Alkohole mit ionischen oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen eingesetzt werden. Bevorzugt sind beispielsweise 1,4- oder 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan sowie deren Mischungen.

Geeignete lineare difunktionelle Polyole (b2) sind ausgewählt aus der Gruppe der Polyether, Polyester und/oder Polycarbonate. Bevorzugt enthält die Polyol-Komponente (b2) mindestens ein Estergruppen enthaltendes Diol des Molekulargewichts M_n von 350 bis 4000 Da, bevorzugt von
30 350 bis 2000 Da, besonders bevorzugt von 350 bis 1000 Da. Es handelt sich hierbei um das mittlere, aus der Hydroxylzahl berechenbare Molekulargewicht. Im Allgemeinen handelt es sich

bei den Esterdiolen um Gemische, in denen in untergeordneten Mengen auch einzelne Bestandteile vorliegen können, die ein unter- oder oberhalb dieser Grenzen liegendes Molekulargewicht aufweisen. Es handelt sich um die an sich bekannten Polyesterdirole, die aus Diolen und Dicarbonsäuren aufgebaut sind.

- 5 Geeignete Dirole sind beispielsweise 1,4-Dimethylol-cyclohexan, 1,4- oder 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Trimethylolpropan sowie Pentaerythrit bzw. Gemische derartiger Dirole. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie z.B. Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-
- 10 tetrahydrophthalsäure bzw. deren Anhydride und aliphatische Dicarbonsäuren, die bevorzugt Verwendung finden, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure oder deren Anhydride.

Polyesterdirole auf Basis von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure werden bevorzugt als Komponente (b2) verwendet. Als bevorzugte Dirole werden beispielsweise

15 1,4- oder 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan sowie deren Mischungen eingesetzt.

Ebenfalls geeignet als Komponente (b2) sind Polycaprolactondirole des mittleren Molekulargewichts von 350 bis 4000 Da, bevorzugt von 350 bis 2000 Da, besonders bevorzugt von 350 bis 1000 Da eingesetzt, die in an sich bekannter Weise aus einem Diol oder Diolgemisch der oben

20 beispielhaft genannten Art als Starter und ϵ -Caprolacton hergestellt worden sind. Das bevorzugte Startermolekül ist hierbei 1,6-Hexandiol. Besonders bevorzugt sind solche Polycaprolactondirole, die durch Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter Verwendung von 1,6-Hexandiol als Starter hergestellt worden sind.

Als lineare Polyolkomponente (b2) können auch (Co)polyether aus Ethylenoxid, Propylenoxid

25 und/oder Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Bevorzugt sind Polyether mit einem mittleren Molgewicht M_n von 500 bis 2000 Da, wie z.B. Polyethylenoxide oder Polytetrahydrofuran-dirole.

Geeignet als (b2) sind auch hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate, bevorzugt mittleren Molgewichts M_n von 400 bis 4000 Da, bevorzugt 400 bis 2000 Da wie z.B. Hexandiolpolycarbonat sowie Polyester-carbonate.

30 Geeignete monofunktionelle lineare Polyether (b3) sind z.B. (Co)polyether aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Bevorzugt sind Monoalkohol-gestartete Polyalkylenoxid-polyether mittleren Molgewichts M_n von 350 bis 2500 Da mit mindestens 70 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten.

Besonders bevorzugt sind (Co)polymere mit mehr als 75 Gew.-% Ethylenoxideinheiten und einem Molgewicht M_n von 350 bis 2500 Da, bevorzugt von 500 bis 1000 Da. Als Startermoleküle bei der Herstellung dieser Polyether werden bevorzugt monofunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

- 5 Geeignete Polyole (B3) sind verzweigte Polyole mit einer OH-Funktionalität größer oder gleich 2, und mit mittleren Molgewichten von 500 bis 5000 Da, bevorzugt von 500 bis 3000 Da, besonders bevorzugt von 500 bis 2000 Da.

Bevorzugte Polyole (B3) sind z.B. Polyether mittleren Molgewichts von 300 bis 2000 Da und einer mittleren Funktionalität von 2,5 bis 4 OH-Gruppen/Molekül. Ebenfalls bevorzugt sind Polyester mittlerer OH-Funktionalität von 2,5 bis 4,0. Geeignete Diole und Dicarbonsäuren für die Polyester sind die unter der Komponente (b2) genannten, jedoch enthalten sie zusätzlich tri- bis hexafunktionellen kurzkettige Polyole, wie z.B. Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit. Es ist bevorzugt Polyesterpolyole auf Basis von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure sowie Trimethylolpropan, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 einzusetzen.

- 15 Ebenfalls geeignet als Komponente (B3) sind (Co)polyether aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran mittlerer Funktionalität von größer oder gleich 2, ebenso wie verzweigte Polycarbonate.

Das erfindungsgemäße Verfahren sollte so durchgeführt werden, dass bei der Umsetzung der Komponenten (A) und (B1) gemäß der theoretischen stöchiometrischen Gleichung möglichst wenig an nicht umgesetzten Überschusskomponenten (A) und/oder (B1) vorliegt.

Die Herstellung der wässrigen Dispersionen, enthaltend die erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethane, erfolgt nach Verfahren des Standes der Technik.

Die in den erfindungsgemäßen Polyurethanen vorhandenen Carbonsäuregruppen werden zu mindestens 50 %, bevorzugt 80 % bis 120 %, besonders bevorzugt 95 bis 105 % mit geeigneten Neutralisationsmitteln (N) neutralisiert und anschließend mit entionisiertem Wasser dispergiert. Die Neutralisation kann vor, während oder nach dem Dispergier- bzw. Löseschritt erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die Neutralisation vor der Wasserzugabe.

Geeignete Neutralisationsmittel (N) sind beispielsweise Triethylamin, Dimethylaminoethanol, Dimethylcyclohexylamin, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Diisopropanolamin, Ethyl-diisopropylamin, Diisopropylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Ammoniak oder andere gebräuchliche Neutralisationsmittel oder deren Neutralisationsgemische.

Bevorzugt sind tert. Amine wie z.B. Triethylamin, Diisopropylhexylamin, besonders bevorzugt ist Dimethylethanolamin.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen als wässrige Einkomponenten-Einbrennsysteme.

5 Zur Regulierung der Viskosität können dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls auch Lösungsmittel zugegeben werden. Geeignet sind alle bekannten Lacklösemittel wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Methoxypropylacetat, Proglyde[®] MM (Dow Chemicals), Shellsol[®] (Shell AG) oder Xylol. Bevorzugt werden Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Das Lösungsmittel wird bevorzugt während der Polymerisation zugegeben.

10 Es ist ebenfalls möglich, Katalysatoren dem Reaktionsgemisch zuzusetzen. Bevorzugt sind Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinnocaoat.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden als freie Hydroxylgruppen enthaltende Einkomponenten-Einbrennsysteme zur Herstellung von Lacken, Farben und anderen Formulierungen verwendet. Gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel der Beschichtungs-
15 technologie wie beispielsweise Pigmente, Verlaufsmittel, blasenverhindernde Zusatzmittel oder Katalysatoren können den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen ebenfalls zugesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen zur Herstellung von Farben, Lacken oder Klebstoffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Einkomponenten-Beschichtungsmittel, ent-
20 haltend die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen.

Die wässrigen Einkomponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Dispersionen, können nach allen beliebigen Methoden der Beschichtungstechnologie wie Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten oder mit Hilfe von Walzen und Rakeln auf beliebige hitzeresistente Substrate ein- oder mehrschichtig aufgetragen werden. Die Lackfilme haben im Allgemeinen eine
25 Trockenschichtdicke von 0,001 bis 0,3 mm.

Geeignete Substrate sind beispielsweise Metall, Kunststoff, Holz oder Glas. Die Aushärtung des Lackfilmes findet bei 80 bis 220°C, bevorzugt bei 130 bis 180°C statt.

Die wässrigen Einkomponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen, eignen sich bevorzugt zur Herstellung von Überzügen und Lackierungen auf
30 Stahlblechen, wie sie beispielsweise zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, Maschinen,

Verkleidungen, Fässern oder Containern Verwendung finden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der wässrigen Einkomponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen, für die Herstellung von Automobilfüllern und/oder Decklacken.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern näher die Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele:**Desmodur® Z 4470 M/X:**

Aliphatisches Polyisocyanat auf Basis von Isophorondiisocyanat 70%ig, gelöst in einer Mischung aus Methoxypropylacetat und Xylol (1/1), Isocyanatgehalt ca. 12 %, Bayer MaterialScience AG,
5 Leverkusen, DE

Additol XW 346:

Verlaufshilfsmittel/Entschäumer, UCB Chemicals, St. Louis, USA

Sofern nicht abweichend vermerkt, beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozent.

Sofern nicht abweichend vermerkt, beziehen alle analytischen Messungen auf Temperaturen von
10 23°C.

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

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

15 Die angegebenen Partikelgrößen wurden mittels Laserkorrelationspektroskopie (Gerät: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited) bestimmt.

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

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

Beispiel 1: Herstellung eines Uretidion-Prepolymers aus IPDI

1000 g (4,50 mol) Isophorondiisocyanat (IPDI) werden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff und Rühren mit 20 g (2 %) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator versetzt. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung, die einen NCO-Gehalt von 27,2 %, entsprechend einem
25 Oligomerisierungsgrad von 26,5 % aufweist, ohne vorherige Zugabe eines Katalysatorgiftes mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 0,3 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält ein hochviskoses schwach gelb gefärbtes Uretidionpolyisocyanat mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 16,8 % und einem Gehalt an

monomerem IPDI von 0,3 %. Das Produkt ist laut ^{13}C -NMR-Spektrum frei von Isocyanuratstrukturen.

Beispiel 2: erfindungsgemäß

Zu einer Lösung von 26,83 g (0,4 Val OH) Dimethylolpropionsäure in 53,66 g N-Methylpyrrolidon wurden bei 50°C 33,36 g (0,3 Val NCO) Isophorondiisocyanat zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei 85°C so lange gerührt, bis IR-spektroskopisch keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar waren (ca. 3 Stunden). Danach wurden 141,97 g (0,6 Val NCO) Verbindung aus Beispiel 1, 72,00 g (0,4 Val NCO) Desmodur[®] Z 4470 M/X (Bayer AG, Leverkusen), 12,50 g (0,025 Val OH) eines Methanol gestarteten Polyethylenoxids mittleren Molgewichts von 500 und 189,00 g (0,45 Val OH) eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,6-Hexandiol mittleren Molgewichts von 840 zugegeben und bei 85°C gerührt, bis ein NCO-Wert von 1,65% (ber. 1,79 %) erreicht wurde (ca. 4 Stunden). Danach wurde auf 65°C abgekühlt und mit 27 g N-Methylpyrrolidon und 119 g Aceton verdünnt. Nach Zugabe von 318,18 g (1,0 Val OH) eines Polyesters aus Adipinsäure, Isophthalsäure, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Propylenglykol sowie 13,41 g (0,20 Val OH) Dimethylolpropionsäure und 44,48 g (0,4 Val NCO) Isophorondiisocyanat wurde so lange bei 65°C gerührt, bis IR-spektroskopisch keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar waren (ca. 3 Stunden). Es wurden 860 g Aceton und 23,40 g (0,525 Mol) Dimethylethanolamin zugegeben, 10 Minuten gerührt und dann 858 g entionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben und das Aceton unter Vakuum (zuletzt bei 40°C/ 120 mbar) abdestilliert.

Es entstand eine Dispersion mit nachfolgenden Eigenschaften:

Festkörpergehalt:	42%
pH-Wert:	7,60
Viskosität (Haake Rotations- Viskosimeter, 23°C)	80 mPas
Partikelgröße (Laserkorrelations- spektroskopie, LKS)	85 nm

Bei dem Vergleichsbeispiel 1 wurde genau wie in dem erfindungsgemäßen Beispiel vorgegangen, es wurde am Ende der Prepolymerbildung jedoch eine stöchiometrische Menge der Alkoholkomponente eines Polyesters aus Adipinsäure, Isophthalsäure, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Propylenglykol zugefügt. Daraus resultierten Hydroxylgruppen-freie Vernetzermoleküle. Eine Polyhydroxy-Komponente zur Vernetzung im Lack sollte (wie bei den Literaturbeispielen EP-A 0 576 952 oder DE 25 38 484) erst nach der abgeschlossenen Prepolymerbildung

oder erst nach der Dispergierung zugesetzt werden. Die Reaktionsmischung wurde jedoch bereits vor Zugabe der Polyhydroxyverbindung nach der Prepolymerbildung fest und ließ sich auch durch weitere Lösemittelzugabe (500 g Aceton) nicht lösen bzw. dispergieren.

Beispiel 3: Vergleichsbeispiel

5 Zu einer Lösung von 26,83 g (0,4 Val OH) Dimethylolpropionsäure in 53,66 g N-Methylpyrrolidon wurden bei 50°C 33,36 g (0,3 Val NCO) Isophorondiisocyanat zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei 85°C so lange gerührt, bis IR-spektroskopisch keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar waren (ca. 3 Stunden). Danach wurden 141,97 g (0,6 Val NCO) Verbindung aus
10 Beispiel 1, 72,00 g (0,4 Val NCO) Desmodur® Z 4470 M/X (Bayer AG, Leverkusen), 12,50 g (0,025 Val OH) eines Methanol gestarteten Polyethylenoxids mittleren Molgewichts von 500 und 189,00 g (0,45 Val OH) eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,6-Hexandiol mittleren Molgewichts von 840 zugegeben und bei 85°C gerührt, bis ein NCO-Wert von 1,65% (ber. 1,79 %) erreicht wurde (ca. 4 Stunden). Danach wurde auf 65°C abgekühlt und mit 27 g N-Methylpyrrolidon und 119 g Aceton verdünnt. Nach Zugabe von 166,75 g (0,45 Val OH) eines Polyesters
15 aus Adipinsäure, Isophthalsäure, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Propylenglykol sowie 13,41 g (0,20 Val OH) Dimethylolpropionsäure und 44,48 g (0,4 Val NCO) Isophorondiisocyanat wurde so lange bei 65°C gerührt, bis IR-spektroskopisch keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar waren (ca. 3 Stunden). Dabei wurde die Reaktionsmischung fest und ließ sich auch durch weitere Acetonzugabe nicht mehr lösen. Es wurden 860 g Aceton und 23,40 g (0,525 Mol) Dimethylethanolamin zugegeben, 10 Minuten gerührt und dann 858 g entionisiertes Wasser unter Rühren
20 zugegeben dabei löste sich weder der Festkörper, noch entstand eine Dispersion.

Anwendungstechnischer Teil

Es wurde ein Klarlack nachfolgender Zusammensetzung hergestellt. Aus den Klarlacken wurden Filme hergestellt, 10 Min. bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 30 Min. bei 160°C
25 eingebrannt. Die erhaltenen Filme wurden anwendungstechnisch beurteilt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1: Anwendungstechnische Test

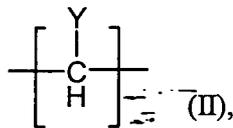
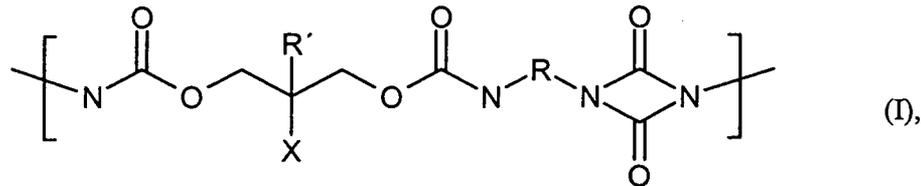
Beispiel Nr.	4	5
Verbindung aus Beispiel	2	3
Produkt	150,0	150,0
Byk® 346, Lff.	0,8	0,8
DMEA, 10%ig in Wasser	3,4	3,4
Dest. Wasser	-	-
Gesamt	154,2	154,2
Festkörper (%)	39,5	(4)
Auslaufzeit ISO 5 mm [s] (3)	28	(4)
pH-Wert (bei 23°C)	8,3	(4)
Einbrennbedingungen: 10 Min. RT + 30 Min. 160°C		
Aussehen des Lackes (Sichtprüfung)	In Ordnung	(5)
Pendelhärte [s] (2)	137	(5)
Anlösbarkeit 1 Min. [0-5] (1)	1144	(5)

- (1) 1 Minute, Reihenfolge der Lösungsmittel: Xylol / Methoxypropylacetat / Ethylacetat/Aceton
Beurteilung: 0 sehr gut bis 5 schlecht
- 5 (2) Die Messung der Pendelhärten erfolgte nach der Methode von König entsprechend DIN 53157.
- (3) Die Auslaufzeit wurde in einem Becher nach DIN 53 211 ermittelt.
- (4) Wert nicht ermittelbar, weil Lackformulierung nicht möglich war.
- (5) Wert nicht ermittelbar, weil Beschichtung nicht möglich war.

Es zeigte sich in der anwendungstechnischen Prüfung, dass der hergestellte Lack aus der erfindungsgemäßen Dispersion 2 den Erfordernissen hinsichtlich Verlauf, Härte und Lösemittelfestigkeit entsprach. Aus den Werten der Lackhärte und Lösemittelfestigkeit ist die Vernetzung des Hydroxylgruppen mit den Uretdiongruppen erkennbar, ein Blockierungsmittel wird dabei nicht
5 freigesetzt.

Patentansprüche

1. Wässrige, selbstvernetzende Polyurethan-Dispersionen enthaltend in selben Polymermolekül die wesentlichen Struktureinheiten (I) und (II)



5

in welchen,

- R ein aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest ist, der sich ableitet von einem Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe Tetramethylen-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat (HDI),
 10 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat IPDI), Methylen-bis-(4-isocyanatocyclohexan), Tetramethylxylylen-diisocyanat (TMXDI), Triisocyanatononan, Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Naphthylen-1,5-diisocyanat,

- 15 R' ein Alkyrest, bevorzugt Ethyl oder Methyl, besonders bevorzugt Methyl ist,

X ein Carbonsäure-(COOH) oder Carboxylat (COO⁻)-Rest ist und

Y NH₂, NHR'' oder OH, bevorzugt OH ist und

R'' ein Alkyrest ist.

2. Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt

20

(I) ein ionisch hydrophiliertes, Hydroxyl- oder Isocyanatendgruppen-haltiges Prepolymer durch Umsetzung von

- einem oder mehreren Polyisocyanaten (A1) mit einer NCO-Funktionalität von ≥ 2 ,

- mindestens einer Verbindung (C), die mindestens eine isocyanatreaktive sowie eine säurefunktionelle Gruppe aufweist,
- gegebenenfalls einer weiteren Polyolkomponente (B1) mit einer Hydroxylgruppen-Funktionalität von ≥ 2 und einem Molekulargewicht M_n von 62 bis 500 Da, bevorzugt 62 bis 400 Da, besonders bevorzugt 62 bis 300 Da,

5

hergestellt wird, in einem zweiten Schritt

(II) ein uretdiongruppenhaltiges Prepolymer, welches Isocyanatgruppen-terminiert ist, durch Umsetzung von

- mindestens einer Urettdiongruppen-haltigen Polyisocyanatkomponente (A2), mit einer Isocyanatgruppen-Funktionalität ≥ 2 und einem Verhältnis von Urettdion- zu Isocyanatgruppen von mindestens 0,10 und
- einer oder mehrerer Polyolkomponenten (B2) mit einer Hydroxylgruppen-Funktionalität von ≥ 1 sowie
- gegebenenfalls Polyisocyanate (A1) mit einer NCO-Funktionalität von ≥ 2

10

15 hergestellt wird und dieses anschließend durch Umsetzung mit

- mindestens einer Polyolkomponente (B3) mit einer mittleren Hydroxylgruppen Funktionalität von ≥ 2 und einem Molekulargewicht M_n von 500 bis 5000 Da, bevorzugt 500 bis 3000 Da, besonders bevorzugt 500 bis 2000 Da,

20

in ein Isocyanatgruppen-freies und Hydroxylgruppen-funktionelles Polyurethanpolymer überführt wird, welches zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation mit einem Neutralisierungsmittel (N) versetzt und in Wasser dispergiert wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach Zugabe der Polyolkomponente (B3) gleichzeitig oder in einem weiteren Schritt nochmals eine säurefunktionelle Verbindung (C) und eine weitere Polyisocyanatkomponente (A1) zugegeben werden.

25

4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verhältnis der Isocyanatgruppen, einschließlich der Urettdiongruppen, zu allen gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,5 bis 5,0 zu 1 einzuhalten ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A2) ein Uretdiongruppen-haltiges Isophorondiisocyanat, Bis-(4,4-isocyanato-cyclohexylmethan) oder Hexamethylendiisocyanat ist.
- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C) 3-Hydroxy-2,2-dimethylolpropionsäure (Hydroxypivalinsäure) oder Dimethylolpropionsäure ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C) Dimethylolpropionsäure ist.
- 10 8. Verwendung der wässrigen, selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Farben, Lacken oder Klebstoffen.
9. Verwendung der wässrigen, selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung wässriger Einkomponenten-Beschichtungsmittel.
10. Wässrige Einkomponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend wässrige, selbstvernetzende Polyurethan-Dispersionen gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/007200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C08G18/79	C08G18/72	C08G18/02	C08G18/08	C08G18/75
	C08G18/28	C08G18/42	C08G18/12	C09D175/06	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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.
X	DE 40 01 783 A1 (BAYER AG [DE]) 25 July 1991 (1991-07-25) cited in the application examples 1,3	1,8-10
X	WO 96/00252 A (OLIN CORP [US]) 4 January 1996 (1996-01-04) examples 7-24	1,8-10
X	EP 0 566 953 A1 (BAYER AG [DE]) 27 October 1993 (1993-10-27) example 3	1,8-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document 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

23 October 2006

Date of mailing of the international search report

14/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 4001783	A1	25-07-1991	CA 2033741 A1	24-07-1991
			EP 0443138 A1	28-08-1991
			JP 4211418 A	03-08-1992
			US 5098983 A	24-03-1992
WO 9600252	A	04-01-1996	AU 2765995 A	19-01-1996
EP 0566953	A1	27-10-1993	AT 155503 T	15-08-1997
			CA 2094618 A1	25-10-1993
			DE 4213527 A1	28-10-1993
			ES 2103998 T3	01-10-1997
			JP 3375174 B2	10-02-2003
			JP 6017002 A	25-01-1994
			KR 252798 B1	15-04-2000
MX 9302164 A1	01-10-1993			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007200

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08G18/79	C08G18/72	C08G18/02	C08G18/08	C08G18/75
	C08G18/28	C08G18/42	C08G18/12	C09D175/06	

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 40 01 783 A1 (BAYER AG [DE]) 25. Juli 1991 (1991-07-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,3	1,8-10
X	WO 96/00252 A (OLIN CORP [US]) 4. Januar 1996 (1996-01-04) Beispiele 7-24	1,8-10
X	EP 0 566 953 A1 (BAYER AG [DE]) 27. Oktober 1993 (1993-10-27) Beispiel 3	1,8-10

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/11/2006

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

Lanz, Sandra

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007200

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4001783	A1	25-07-1991	CA 2033741 A1 24-07-1991
			EP 0443138 A1 28-08-1991
			JP 4211418 A 03-08-1992
			US 5098983 A 24-03-1992
WO 9600252	A	04-01-1996	AU 2765995 A 19-01-1996
EP 0566953	A1	27-10-1993	AT 155503 T 15-08-1997
			CA 2094618 A1 25-10-1993
			DE 4213527 A1 28-10-1993
			ES 2103998 T3 01-10-1997
			JP 3375174 B2 10-02-2003
			JP 6017002 A 25-01-1994
			KR 252798 B1 15-04-2000
MX 9302164 A1 01-10-1993			