

(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  
16. März 2017 (16.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/042111 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/79* (2006.01)    *C08G 18/28* (2006.01)  
*C08G 18/80* (2006.01)    *C09D 175/04* (2006.01)  
*C08G 18/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/070792

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. September 2016 (05.09.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15184131.9 7. September 2015 (07.09.2015) EP

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

(72) Erfinder: **LUCAS, Frederic**; E7, 27, 68159 Mannheim  
(DE). **HAEBERLE, Karl**; Allerheiligenstr. 15, 67346  
Speyer (DE). **ROLLER, Sebastian**; Max-Joseph-Str. 20,  
68167 Mannheim (DE). **AL-HELLANI, Rabie**;  
Frankenthalerstr.143, 67059 Ludwigshafen  
(DE). **TROMSDORF, Ulrich**; Fasanenweg 4/1,  
69123 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, ZRX -  
C6, 67056 Ludwigshafen (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, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: WATER-EMULSIFIABLE ISOCYANATES WITH IMPROVED PROPERTIES

(54) Bezeichnung : WASSEREMULGIERBARE ISOCYANATE MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a mixture containing a) at least one polyisocyanate; b) at least one conversion product of at least one polyisocyanate b1) with at least one compound b2) containing at least one hydrophilic group (group A) which is not reactive towards isocyanate and precisely one group (group B) which is reactive towards isocyanate; and c) dioxolane.

(57) Zusammenfassung: Mischung enthaltend, a) mindestens ein Polyisocyanat, b) mindestens ein Umsetzungsprodukt mindestens eines Polyisocyanates b1) mit mindestens einer Verbindung b2) enthaltend mindestens eine hydrophile, nicht gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe (Gruppe A) und genau eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe (Gruppe B) und c) Dioxolan.



WO 2017/042111 A1

## Wasseremulgierbare Isocyanate mit verbesserten Eigenschaften

## Beschreibung

5 Die Erfindung liegt insbesondere auf dem Gebiet der wasseremulgierbaren Polyisocyanate. Wasseremulgierbare Polyisocyanate werden typischerweise wässrigen Polymer-Dispersionen als Vernetzungsmittel zugesetzt und sind in der Literatur an sich vielfach beschrieben. Die Wasseremulgierbarkeit kann dadurch erreicht werden, dass man Polyisocyanate mit Umsetzungsprodukten abmischt, die durch Reaktion von Polyisocyanaten mit hydrophilen Verbindungen erhalten werden.

Die Erfindung betrifft Mischungen, die

- a) mindestens ein Polyisocyanat,
  - 15 b) mindestens ein Umsetzungsprodukt mindestens eines Polyisocyanats b1) mit mindestens einer Verbindung b2) mit mindestens einer hydrophilen, nicht gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe (Gruppe A) und genau einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe (Gruppe B) und
  - c) Dioxolan
- 20 enthalten.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der Mischungen als Zusatzmittel für wässrige Polymer-Dispersionen sowie Zweikomponenten-Beschichtungsmassen, die durch Zusatz der Mischung zu einer wässrigen Polymer-Dispersion erhältlich sind. Des Weiteren betrifft die Erfindung beschichtete Substrate, die unter Verwendung einer solchen Zweikomponenten-Beschichtungsmasse erhältlich sind.

30 Bevorzugte Ausführungsformen sind der Beschreibung zu entnehmen. Kombinationen bevorzugter Ausführungsformen liegen im Rahmen dieser Erfindung.

Gebrauchseigenschaften von wässrigen Polymerdispersionen können durch den Zusatz von Polyisocyanaten verbessert werden.

35 Aus der DE-A-35 21 618 sind Polyisocyanate bekannt, die Polyethergruppen enthalten und so wasseremulgierbar sind. In der DE-A-35 21 618 werden z.B. Ethylacetat, Aceton und Methyl-ethylketon Polyisocyanaten als organische Lösungsmittel zugesetzt.

40 In der EP697424 werden Polyisocyanaten Kohlendensäureester und Lactone als Lösungsmittel zugesetzt, um eine Verringerung der Viskosität zu erreichen.

WO07110425 beschreibt Mischungen aus wasseremulgierbaren Polyisocyanaten und organischen Lösungsmitteln der Formel  $C(OR_1)_2(XR_3)R_2$ .

## 2

WO9403516 beschreibt Mischungen aus Polyolen in Wasser bzw. einem Wasser/Lösungsmittelgemisch und Polyisocyanaten. Als Lösungsmittel wird unter anderem auch Dioxolan genannt. Eine hydrophile Modifizierung der Polyisocyanate ist laut WO9403516 im Allgemeinen nicht erforderlich, wird jedoch als mögliche Alternative angegeben. Die zur hydrophilen Modifizierung der Polyisocyanate verwendeten Verbindungen werden nicht beschrieben.

US 0216407 und US 0213404 beschreiben Mischungen aus Polyesterharzen und Polyisocyanaten. Als Lösungsmittel wird unter anderem auch Dioxolan genannt. Eine hydrophile Modifizierung der Polyisocyanate ist erwähnt, jedoch werden die dazu verwendeten Verbindungen nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Mischungen zur Verfügung zu stellen, welche sich möglichst feinteilig in Polymer-Dispersionen dispergieren lassen, damit die erhaltenen Zweikomponenten-Beschichtungsmassen eine hohe Lagerstabilität haben. Gleichzeitig soll eine möglichst hohe Viskositätserniedrigung der wasseremulgierbaren Polyisocyanate durch möglichst geringen Zusatz von Lösungsmittel erreicht werden, um eine verbesserte Einrührbarkeit bei hoher Polyisocyanatkonzentration der Mischungen in die Polymer-Dispersionen zu erzielen.

Demgemäß wurden die oben definierten Mischungen, ihre Verwendung als Zusatzmittel für wäßrige Polymerdispersionen, sowie die entsprechenden Zweikomponenten-Beschichtungsmassen, die sie enthalten, gefunden.

Die Mischung enthält als Komponente a) mindestens ein Polyisocyanat. Mindestens ein Polyisocyanat bedeutet ein Polyisocyanat oder eine Mischung aus zwei oder mehr Polyisocyanaten unterschiedlicher Zusammensetzung, bevorzugt ist ein Polyisocyanat. Es versteht sich, dass der Ausdruck -ein Polyisocyanat- ebenfalls ein Gemisch von Polyisocyanaten umfasst, welche sich lediglich in ihrer Kettenlänge und/oder in der Anordnung der Monomere in der Polymerkette unterscheiden.

Das mindestens eine Polyisocyanat kann durch Polymerisation von monomeren aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanaten, bevorzugt von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen (in dieser Schrift kurz (cyclo)aliphatische) Isocyanaten und besonders bevorzugt von aliphatischen Isocyanaten hergestellt werden.

Aromatische Isocyanate sind solche, die mindestens ein aromatisches Ringsystem enthalten, also sowohl rein aromatische wie auch araliphatische Verbindungen. Unter Ersteren werden Isocyanate verstanden, bei denen die Isocyanatgruppen direkt an aromatische Ringsysteme gebunden sind, wohingegen bei Letzteren die Isocyanatgruppen an Alkylgruppen gebunden sind, aber die Verbindungen auch aromatische Ringsysteme enthalten, wie es beispielsweise bei  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3-xylylendiisocyanat (TMXDI) der Fall ist.

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

## 3

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

5 Bei den monomeren aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanaten kann es sich jeweils um gleiche oder unterschiedliche Isocyanate handeln.

Bei den monomeren aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanaten handelt es sich bevorzugt um Diisocyanate, die genau zwei Isocyanatgruppen tragen. Es kann sich aber prinzipiell auch um Monoisocyanate mit einer Isocyanatgruppe handeln.

10 Es kommen prinzipiell auch höhere Isocyanate mit im Mittel mehr als zwei Isocyanatgruppen in Betracht. Dafür eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie Triisocyanatononan, 2'-Isocyanatoethyl-(2,6-diisocyanatohexanoat), 2,4,6-Triisocyanatotoluol, Triphenylmethantriisocyanat oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten.

Die monomeren aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanate weisen keine wesentlichen Umsetzungsprodukte der Isocyanatgruppen mit sich selbst auf.

20 Bei den monomeren aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, 1,5-Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Derivate des Lysin-  
25 diisocyanates, (z.B. Methyl- oder Ethyl-2,6-diisocyanatohexanoat), Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie 3- (bzw. 4-), 8-  
30 (bzw. 9-)Bis(isocyanatomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]decan-Isomerengemische, sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder  
35 Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

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

Es können auch Gemische der genannten Isocyanate vorliegen.

## 4

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

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

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

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Isocyanate einen Gesamtgehalt an hydrolysierbarem Chlor von weniger als 200 ppm aufweisen, bevorzugt von weniger als 120 ppm, besonders bevorzugt weniger als 80 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 15 ppm und speziell weniger als 10 ppm. Dies kann beispielsweise gemessen werden durch die ASTM-Vorschrift D4663-98. Es können aber selbstverständlich auch monomere Isocyanate mit einem höheren Chlorgehalt eingesetzt werden, beispielsweise bis zu  
30 500 ppm.

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

Das mindestens eine Polyisocyanat, zu dem die monomeren Isocyanate polymerisiert werden können, ist in der Regel wie folgt charakterisiert:

40 Die mittlere NCO-Funktionalität des mindestens einen Polyisocyanats beträgt in der Regel mindestens 1,8 und kann bis zu 8 betragen, beispielsweise bis zu 6, bevorzugt 2 bis 5 und besonders bevorzugt 2,4 bis 4.

## 5

Der Gehalt an Isocyanatgruppen nach der Polymerisierung, berechnet als NCO = 42 g/mol, beträgt, wenn nicht anders angegeben, in der Regel von 5 bis 30 Gew%.

Bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Polyisocyanat um folgende Verbindungen:

5

1) Ein oder mehrere Isocyanatgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanatoisocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkylisocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuraring aufweisenden Homologen. Die Isocyanatoisocyanurate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 8. Die Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate können in geringerem Umfang auch Urethan- und/oder Allophanat-Gruppen enthalten, bevorzugt mit einem Gehalt gebundenen Alkohols von kleiner 2 Gew.-% bezogen auf das Polyisocyanat.

10

15

20

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

25

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

30

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

35

3) Ein oder mehrere Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 24 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 6 auf.

40

## 6

- 4) Ein oder mehrere Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat, beispielsweise Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 24 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5.

Solche Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate können unkatalsiert oder bevorzugt in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Ammoniumcarboxylaten oder -hydroxiden, oder Allophanatisierungskatalysatoren, z.B. Wismut-, Kobalt-, Cäsium-, Zn-(II)- oder Zr-(IV)-Verbindungen, jeweils in Anwesenheit von ein-, zwei- oder mehrwertigen, bevorzugt einwertigen Alkoholen, hergestellt werden.

Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate treten häufig in Mischformen mit den unter Punkt 1) genannten Polyisocyanaten auf.

- 5) Ein oder mehrere Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazinriongruppen enthaltenden Polyisocyanate könne aus Diisocyanat und Kohlendioxid zugänglich sein.
- 6) Ein oder mehrere Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind zum Beispiel aus Diisocyanaten mittels spezieller Katalysatoren herstellbar.
- 7) Ein oder mehrere Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.
- 8) Ein oder mehrere Carbodiimid-modifizierte Polyisocyanate.
- 9) Ein oder mehrere Hyperverzweigte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise bekannt sind aus der DE-A 10013186 oder DE-A 10013187.

- 10) Die unter den vorgenannten Punkten beschriebenen Polyisocyanate 1)-9), bevorzugt 1), 2), 3), 4) und 6) können nach deren Herstellung in Biuretgruppen- oder Urethan-/Allophanat-Gruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, überführt werden. Die Bildung von Biuretgruppen erfolgt beispielsweise durch Zugabe von Wasser oder Umsetzung mit Aminen. Die Bildung von Urethan- und/oder Allophanatgruppen erfolgt durch Umsetzung mit ein-, zwei- oder mehrwertigen, bevorzugt einwertigen Alkoholen, optional in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Diese Biuret- oder

## 7

Urethan-/Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 8 auf.

5 11) Polyisocyanate, die neben den unter 1) bis 10) beschriebenen Gruppen noch solche enthalten, die formal durch Addition von Molekülen mit NCO-reaktiven Gruppen und durch UV- oder aktinische Strahlung vernetzbare Gruppen an die Isocyanatgruppen obiger Moleküle entstehen. Bei diesen Molekülen handelt es sich beispielsweise um Hydroxyalkyl(meth)acrylate und andere Hydroxy-Vinylverbindungen.

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

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

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

20 Es kann vorteilhaft sein, wenn das mindestens eine Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuraten, Biureten, Urethanen und Allophanaten, bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Isocyanuraten, Urethanen und Allophanaten, besonders bevorzugt handelt es sich um ein isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat.

25 Besonders bevorzugt handelt es sich dem mindestens einen Polyisocyanat um ein Polyisocyanat auf Basis von aliphatischen Diisocyanaten, ganz besonders bevorzugt auf Basis von 1,6-Hexamethyldiisocyanat.

30 Des Weiteren besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Polyisocyanat um ein Gemisch von Polyisocyanaten, ganz besonders bevorzugt solche auf der Basis von von 1,6-Hexamethyldiisocyanat und solche auf der Basis von Isophorondiisocyanat.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem mindestens einen Polyisocyanat um ein Gemisch enthaltend niedrigviskose Polyisocyanate, bevorzugt niedrigviskose Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanate, mit einer Viskosität von 600 bis 3500 mPa\*s, insbesondere unter 1500 mPa\*s, niederviskose Urethane und/oder Allophanate mit einer Viskosität von 200 bis 1600 mPa\*s, insbesondere 500 bis 1500 mPa\*s, und/oder Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate mit einer Viskosität von 400 bis 2000 mPa\*s, insbesondere 500 bis 1500 mPa\*s.

40 Die in dieser Schrift angegebenen Viskositätswerte werden gemäß DIN EN ISO 3219/A.3 bei 23 °C mit einem Kegel-Platte-System mit einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 s<sup>-1</sup> bestimmt, falls nicht anders vermerkt.

## 8

Das mindestens eine Polyisocyanat kann beispielsweise nach Methoden hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt sind.

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

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

Die Reaktion kann alternativ auch abgebrochen werden, wie in WO 2005/087828 von Seite 11, Zeile 12 bis Seite 12, Zeile 5 beschrieben, was hiermit durch Bezugnahme Bestandteil der vor-  
15 liegenden Anmeldung sei.

In den Verfahren zur Herstellung des mindestens einen Polyisocyanats können thermisch nicht-labile als auch thermisch labile Katalysatoren eingesetzt werden.

Werden in dem Verfahren zur Herstellung des mindestens einen Polyisocyanats thermisch labile Katalysatoren eingesetzt, ist es weiterhin auch möglich, die Reaktion abubrechen durch Erhitzen des Reaktionsgemischs auf eine Temperatur oberhalb von mindestens 80 °C, bevorzugt mindestens 100 °C, besonders bevorzugt mindestens 120 °C. Dafür reicht in der Regel bereits die Erwärmung des Reaktionsgemischs, wie sie zur Abtrennung des unumgesetzten Isocyanats durch Destillation in der Aufarbeitung erforderlich ist.  
20  
25

Sowohl bei thermisch nicht-labilen als auch bei thermisch labilen Katalysatoren besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Deaktivatoren die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen abubrechen. Geeignete Deaktivatoren sind beispielsweise Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, organische Phosphate, wie Dibutylphosphat oder Diethylhexylphosphat, Carbamate wie Hydroxyalkylcarbamate oder organische Carbonsäuren.  
30

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

35 Di-, Tri- und höhere Polyisocyanate können beispielsweise durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

Die Mischung enthält als Komponente b) mindestens ein Umsetzungsprodukt mindestens eines Polyisocyanates b1) mit mindestens einer Verbindung b2).  
40

Mindestens ein Umsetzungsprodukt bedeutet ein Umsetzungsprodukt oder eine Mischung aus zwei oder mehr Umsetzungsprodukten, welche sich in den Komponenten b1) und/oder b2) unterscheiden, bevorzugt ist ein Umsetzungsprodukt.

## 9

Das mindestens eine Polyisocyanat b1) kann mit dem mindestens einen unter a) beschriebenen Polyisocyanat gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist das mindestens eine unter b1) verwendete Polyisocyanat mit dem mindestens einen Polyisocyanat unter a) gleich.

- 5 Mindestens eine Verbindung b2) bedeutet eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Verbindungen b2), bevorzugt ist eine Verbindung b2).

Die mindestens eine Verbindung b2) kann ein Monomer, Oligomer oder Polymer sein.

- 10 Die mindestens eine Verbindung b2) enthält genau eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe (Gruppe B).

Unter einer mit Isocyanat reaktiven Gruppe (Gruppe B) ist im Rahmen dieser Erfindung eine Gruppe zu verstehen, die über mit NCO-Gruppen reaktive Wasserstoffatome verfügt oder die mit NCO-Gruppen unter den normalen Verfahrensbedingungen bei der Umsetzung eine Additionsverbindung eingehen kann. Diese Verfahrensbedingungen sind dem Fachmann an sich bekannt.

20 Beispielsweise ist diese Gruppe B eine Hydroxy-, Mercapto-, primäre oder sekundäre Aminogruppe (kurz NH-Gruppe), ein Epoxid, eine Säureanhydrid-, eine Monophosphorsäureether- oder eine Carbodiimidgruppe. Bevorzugt ist eine Hydroxy-, Mercapto- oder primäre oder sekundäre Aminogruppe (kurz NH-Gruppe). Besonders bevorzugt ist eine Hydroxygruppe.

25 Die mindestens eine Verbindung b2) enthält mindestens eine hydrophile, nicht gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe (Gruppe A).

30 Unter einer nicht gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe (Gruppe A) ist im Rahmen dieser Erfindung eine Gruppe zu verstehen, die mit NCO-Gruppen unter den normalen Verfahrensbedingungen bei der Umsetzung keine Additionsverbindung eingehen kann. Diese Verfahrensbedingungen sind dem Fachmann an sich bekannt.

Bei der Gruppe A kann es sich zum Beispiel um eine ionische oder in eine ionische Gruppe überführbare Gruppe handeln.

35 Anionische bzw. in anionische Gruppen überführbare Gruppen sind zum Beispiel Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen.

Kationische bzw. in kationische Gruppen überführbare Gruppen sind zum Beispiel quarternäre Ammoniumgruppen bzw. tertiäre Aminogruppen.

40 In ionische Gruppen überführbare Gruppen werden vorzugsweise vor oder während der Dispergierung der erfindungsgemäßen Mischung in Wasser in ionische Gruppen überführt.

## 10

Zur Überführung zum Beispiel von Carbonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen in anionische Gruppen können anorganische und/oder organische Basen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak oder primäre, sekundäre und besonders tertiäre Amine, z.B. Triethylamin oder Dimethylaminopropanol eingesetzt werden.

5

Zur Überführung von tertiären Aminogruppe in die entsprechenden Kationen, z.B. Ammoniumgruppen, sind als Neutralisationsmittel anorganische oder organische Säuren, z.B. Salzsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure oder als Quarternierungsmittel, z.B. Methylchlorid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigethylester oder Bromacetamid geeignet. Weitere geeignete Neutralisations und Quarternierungsmittel sind z.B. in der US-PS 3 479 310, Spalte 6, beschrieben.

10

Der Gehalt der ionischen Gruppen bzw. in ionische Gruppen überführbare Gruppen beträgt vorzugsweise 0,1 bis 3 mol pro kg der Summe der Komponenten a) und b).

15

Bei der Gruppe A kann es sich zum Beispiel um eine nichtionische, hydrophile Gruppe handeln.

Nichtionische Gruppen sind z.B. Polyalkylenethergruppen, insbesondere solche mit 10 bis 80 Alkylenoxideinheiten.

20

Bevorzugt sind Polyethylenethergruppen oder Polyalkylenethergruppen, die neben anderen Alkylenoxideinheiten, z.B. Propylenoxid, mindestens 10 Ethylenoxideinheiten enthalten.

25

Der Gehalt der hydrophilen nichtionischen Gruppen, insbesondere der Polyalkylenethergruppen beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b).

30

Geeignet als mindestens eine Verbindung b2) sind zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Hydroxy- bzw. Aminsulfonsäuren.

Bevorzugt handelt es sich bei der mindestens einen Verbindung b2) um Hydroxethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Taurin, Aminopropansulfonsäure, N-Cyclohexylaminopropansulfonsäure, N-Cyclohexylaminoethansulfonsäure sowie deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze und besonders bevorzugt um die genannten Monohydroxysulfonsäuren sowie Monoaminosulfonsäuren.

35

40

Ebenfalls bevorzugt handelt es sich der mindestens einen Verbindung b2) um Polyalkylenetheralkohole, besonders bevorzugt um Polyethylenetheralkohole.

## 11

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

Bevorzugte OH-Zahlen der Polyalkylenetheralkohole und Polyethylenetheralkohole, gemessen gemäß DIN 53240-2 (potentiometrisch), sind 40-350 mg KOH/g Festharz, bevorzugt 80-180 mg KOH/g Festharz.

Zur Herstellung Komponente b) wird das mindestens eine Polyisocyanat b1) umgesetzt mit mindestens einer Verbindung b2).

Die Herstellung der Komponente b) ist zum Beispiel aus der DE-A-35 21 618, DE-A-40 01 783 und DE-A-42 03 51 O bekannt.

Bei der Herstellung kann die mindestens eine Verbindung b2) mit einem Teil der Komponente a) umgesetzt und anschließend mit dem Rest der Komponente a) gemischt werden.

Die Herstellung kann aber auch so erfolgen, dass die mindestens eine Verbindung b2) zur Gesamtmenge der Komponente a) zugesetzt wird und dann die Umsetzung im selben Reaktionsgefäß durchgeführt wird.

Bevorzugte Komponenten b) sind solche mit hydrophilen, nichtionischen Gruppen, insbesondere Polyalkylenethergruppen. Vorzugsweise wird dabei die Wasseremulgierbarkeit allein durch die hydrophilen nichtionischen Gruppen erreicht.

Die Mischung enthält als Komponente C) Dioxolan.

Die Mischung enthält vorzugsweise 2 bis 70, besonders bevorzugt 2 bis 50 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 40 Gew.-% des Dioxolan c), bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b) und c).

Vorzugsweise besteht die Mischung nur aus den Komponenten a), b) und c). Die Mischung kann jedoch noch mindestens ein zusätzliches Lösemittel wie Methoxypropylacetat Dipropylenglycol Dimethylether, Butylglycolacetat, Propylencarbonat, TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan, Dioxan, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonoethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexan, Toluol, Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam und THF enthalten. Im Allgemeinen beträgt das Verhältnis von Dioxolan zur Summe an zusätzlichen Lösungsmitteln 90:10 – 10:90, bevorzugt 70:30 – 30:70.

Die Mischung eignet sich zum Beispiel als Zusatz-, insbesondere als Vernetzungsmittel für wäßrige Polymerdispersionen.

## 12

Die Umsetzung der Mischung mit einer wäßrigen Polymerdispersion kann nach einen langen Zeitraum erfolgen, der eine entsprechende Lagerung der Mischung erfordert. Die Lagerung der Mischung erfolgt zwar bevorzugter Weise bei Raumtemperatur, kann aber auch bei höheren Temperaturen erfolgen. In der Praxis sind Erwärmung der Mischung auf 40 °C, 60 °C, selbst bis 5 80 °C durchaus möglich.

Bei den in der Polymerdispersion dispergierten Polymeren kann es sich beispielsweise um Polyacrylatpolyole, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polyurethanpolyole; Polyharnstoffpolyole; Polyesterpolyacrylatpolyole; Polyesterpolyurethanpolyole; Polyurethanpolyacrylatpolyole, Polyurethanmodifizierte Alkydharze; Fettsäuremodifizierte Polyesterpolyurethanpolyole, Kopolymerisate mit Allylethern, Propfpolymerisate aus den genannten Stoffgruppen mit z.B. unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen, sowie Mischungen der genannten Polymere handeln. Bevorzugt sind Polyacrylatpolyole, Polyesterpolyole und Polyurethanpolyole.

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

20 Zusätzlich können die in der Polymerdispersion dispergierten Polymere eine Säurezahl gemäß DIN EN ISO 3682 (potentiometrisch) bis 200 mg KOH/g, bevorzugt bis 150 und besonders bevorzugt bis 100 mg KOH/g aufweisen.

Besonders bevorzugte die in der Polymerdispersion dispergierte Polymere sind Polyacrylatpolyole und Polyesterole.

25

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

30 Die in der Polymerdispersion dispergierten Polymere können durch Polymerisation nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Die Herstellung der in der Polymerdispersion dispergierten Polymere erfolgt bevorzugt mittels Emulsionspolymerisation.

35 Vorzugsweise werden hydroxyfunktionelle Monomere im Gemisch mit anderen polymerisierbaren, bevorzugt radikalisch polymerisierbaren Monomeren, copolymerisiert.

Hydroxyfunktionelle Monomere können in solchen Mengen bei der Kopolymerisation mit verwendet, dass die obengenannten Hydroxylzahlen der Kopolymere resultieren, die im allgemeinen einem Hydroxygruppengehalt der Kopolymere von 0,5 bis 8, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% entsprechen.

40

Bevorzugt handelt es sich um hydroxygruppenhaltige Kopolymere aus mindestens einem hydroxygruppenhaltigen (Meth)acrylat mit mindestens einem weiteren polymerisationsfähigen

## 13

Komonomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäurealkylestern, Vinylaromaten,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren und anderen Monomeren.

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

10

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

15

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

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

20

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

25

Als hydroxyfunktionelle Monomere seien Monoester von  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (in dieser Schrift kurz als "(Meth)acrylsäure" bezeichnet), mit Di- oder Polyolen erwähnt, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-oktan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Glycerin, Trimethylolathan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, Poly-THF mit einem Molekulargewicht zwischen 162 und 4500, bevorzugt 250 bis 2000, Poly-1,3-propandiol oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht zwischen 134 und 2000 oder Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht zwischen 238 und 2000 sein.

30

35

40

Bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat oder 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylacrylat und besonders bevorzugt 2-Hydroxyethylacrylat und/oder 2-Hydroxyethylmethacrylat.

## 14

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol,  $\alpha$ -Butylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

5

Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexylether und Vinyl-octylether.

10

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

15

Weiterhin sind N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon sowie N-Vinylcaprolactam einsetzbar, weiterhin, ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide, sowie Vinylimidazol. Auch Epoxidgruppen aufweisende Komonomere wie z.B. Glycidylacrylat oder -methacrylat oder Monomere wie N-Methoxymethylacrylamid oder -methacrylamid können in geringen Mengen mit verwendet werden.

20

Bevorzugt sind Ester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Iso-propylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Stearylacrylat, die diesen Acrylaten entsprechenden Methacrylate, Styrol, alkylsubstituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat oder Vinylstearat bzw. beliebige Gemische derartiger Monomere.

25

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

30

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

35

40

Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Tetrahydrophthalsäure, Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrach-

## 15

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

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

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

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

Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxygruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COOH ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen-einheit auch durch einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ε-Caprolacton, β-Propiolacton, gamma-Butyrolacton und/oder Methyl-ε-caprolacton, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure oder Pivalolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbau-komponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ε-Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

## 16

Werden die wässrigen Polymerdispersionen in Polyurethanlacken eingesetzt, sind Molmassen  $M_n$  der Polyester von 800 - 4000 g/mol üblich, wobei die hier verwendeten Polyester nicht darauf beschränkt sind.

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

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

Unter einer Zweikomponenten-Beschichtungsmasse wird im Rahmen der vorliegenden Schrift ein Gemisch zum Beschichten mindestens eines Substrats zum Zwecke einer Ausbildung eines Films und, nach Härtung, einer klebfreien Beschichtung vorgesehen ist.

20 Die Zweikomponenten-Beschichtungsmasse wird durch Zusatz einer Mischung enthaltend mindestens ein Polyisocyanat, mindestens ein Umsetzungsprodukt mindestens eines Polyisocyanats b1) mit mindestens einer Verbindung b2) mit mindestens einer hydrophilen, nicht gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe (Gruppe A) und genau einer gegenüber Isocyanat reaktiven  
25 Gruppe (Gruppe B) und Dioxolan zu einer wässrigen Polymerdispersion erhalten.

Bevorzugt wird die Mischung und die wässrige Polymerdispersion in einem Molverhältnis von Isocyanatgruppen in der erfindungsgemäßen Mischung zu gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen in der wässrigen Polymerdispersion von 0,1:1 bis 10:1, bevorzugt 0,2:1 bis 5:1, besonders bevorzugt 0,3:1 bis 3:1, ganz besonders bevorzugt 0,5:1 bis 2:1, insbesondere 0,8:1 bis 1,2:1 und speziell 0,9:1 bis 1,1:1 miteinander vermischt.

Die erhaltene Zweikomponenten-Beschichtungsmasse eignet sich zum Beschichten von Substraten wie Holz, Holz furnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Folie, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten oder Metallen, die jeweils optional vorbeschichtet bzw. vorbehandelt sein können.

Derartige Beschichtungsmassen eignen sich als oder in Innen- oder Außenbeschichtungen, also solche Anwendungen, die dem Tageslicht ausgesetzt sind, bevorzugt von Gebäudeteilen, Beschichtungen auf (Groß-)Fahrzeugen und Flugzeugen und industriellen Anwendungen, Nutzfahrzeuge im landwirtschaftlichen und Baubereich, Dekolackierungen, Brücken, Gebäuden, Strommasten, Tanks, Containern, Pipelines, Kraftwerken, chemischen Anlagen, Schiffen, Kränen, Pfählen, Spundwänden, Armaturen, Rohren, Fittings, Flanschen, Kupplungen, Hallen, Dä-

## 17

chern und Baustahl, Möbeln, Fenstern, Türen, Parkett, Can-Coating und Coil-Coating, für Bodenbeläge, wie bei Parkdecks oder in Krankenhäusern in Automobillacken als OEM und refinish-Anwendung.

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

10 Bevorzugt werden derartige Beschichtungsmassen bei Temperaturen zwischen Umgebungstemperatur bis 80 °C, bevorzugt bis 60 °C, besonders bevorzugt bis 40 °C eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um solche Gegenstände, die nicht bei hohen Temperaturen gehärtet werden können, wie große Maschinen, Flugzeuge, Großraumfahrzeuge und refinish-Anwendungen.

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

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

25 Die Mischungen können sehr feinteilig in wässrigen Dispersionen dispergiert werden. Die erhaltenen Dispersionen sind sehr lagerstabil. Darüber hinaus wird eine möglichst hohe Viskositätserniedrigung der wasseremulgierbaren Polyisocyanate durch möglichst geringen Zusatz von Lösungsmittel erreicht.

30 Es ist ein Vorteil der Mischungen, dass sie in Lacken einen hohen Glanz und gute Filmbildung ergeben. Zudem ergeben die erfindungsgemäßen Mischungen meist eine hohe Chemikalienbeständigkeit.

35 Beispiele

Wasserdispergierbares Polyisocyanat 1:

40 Es wurden 100g HDI-Isocyanurat mit einem NCO-Gehalt von 22,2% und einer Viskosität von 2800 mPa\*s bei 23°C (kommerziell erhältlich als Basonat® HI 100 der BASF SE, Ludwigshafen) mit 15g eines auf Methanol gestarteten und unter Kaliumhydroxidkatalyse hergestellten monofunktionellen Polyethylenoxid mit einer OH-Zahl von 112 (nach DIN 53240) und einem Molekulargewicht von 500 g/mol. vermischt, aufgeheizt und miteinander umgesetzt. Nach 3

Stunden bei 90°C wurde die Reaktion bei Erreichen des angegebenen NCO-Gehaltes abgebrochen, der der vollständigen Bildung des Urethans entspricht. Das entsprechende Produkt hatte eine Viskosität bei 23°C von 2600 mPa\*s und einen NCO Gehalt von 17,9%.

5 Wasserdispergierbares Polyisocyanat 2:

Wie in der Schrift WO200188006 beschrieben wurden 237,5g HDI-Isocyanurat mit einem NCO-Gehalt von 22,2% und einer Viskosität von 2800 mPa\*s bei 23°C (kommerziell erhältlich als Basonat® HI 100 der BASF SE, Ludwigshafen), 5,8g Dimethylcyclohexylamine (BASF SE) und  
10 10g 3-(cyclohexylamino)-1-propansulfonsäure gemischt. Nach 3 Stunden bei 80°C wurde die Reaktion bei Erreichen des angegebenen NCO-Gehaltes abgebrochen, der der vollständigen Bildung des Harnstoffs entspricht. Das entsprechende Produkt hatte eine Viskosität bei 23°C von 13300 mPa\*s und einen NCO Gehalt von 19,3%.

15 Anwendungsbeispiele

Die wasserdispergierbaren Polyisocyanate 1 und 2 wurden weiter im verschiedenen Lösungsmitteln verdünnt (90% 80% und 70%) und die Viskosität von der entsprechende Lösungen gemessen.

20 Jeweils 0,1g Lösung wurde mit 10g Wasser geschüttelt, bis alles emulgiert war. Nach 24h wurde die mittlere Teilchengröße gemessen.

Die Viskosität wurde bei 23 °C gemäß DIN EN ISO 3219/A.3 in einem Kegel-Platte-System mit einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 s<sup>-1</sup> gemessen.

25 Die gewichtsmittleren Teilchendurchmesser wurden bestimmt durch Lichtstreuungsmessungen mit einem Autosizer 2c der Firma Malven

Vergleichsbeispiel 1:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 10 g Dipropylenglycol Dimethylether gemischt
- 30 b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 20 g Dipropylenglycol Dimethylether gemischt
- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 30 g Dipropylenglycol Dimethylether gemischt

Vergleichsbeispiel 2:

- 35 a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 10 g Methoxypropylacetat gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 20 g Methoxypropylacetat gemischt
- 40 c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 30 g Methoxypropylacetat gemischt

Vergleichsbeispiel 3:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 10 g Butylglycolacetat gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 20 g Butylglycolacetat gemischt
- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 30 g Butylglycolacetat gemischt

Vergleichsbeispiel 4:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 10 g Propylencarbonat gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 20 g Propylencarbonat gemischt
- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 30 g Propylencarbonat gemischt

Vergleichsbeispiel 5:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 10 g TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 20 g TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan gemischt
- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 30 g TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan gemischt

Vergleichsbeispiel 6:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 10 g Dioxan gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 20 g Dioxan gemischt
- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 30 g Dioxan gemischt

Beispiel 1:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 10 g Dioxolan gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 20 g Dioxolan gemischt
- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 1 wurde mit 30 g Dioxolan gemischt

Wasserdispergierbares Polyisocyanat 1:

Das wasserdispergierbare Polyisocyanat 1 weist bei 23°C eine Viskosität von 2600 mPa\*s auf.

Vergleichsbeispiel	Lösungsmittel	Verdünnung	Viskosität @23°C (mP*s)	Mittlere Teilchengröße (nm)
1a)	Dipropylenglycol Dimethylether	90 %	600	140
1b)		80 %	210	194
1c)		70 %	80	282
2a)	Methoxypropylacetat	90 %	650	130
2b)		80 %	200	175
2c)		70 %	60	241
3a)	Butylglycolacetat	90 %	2740	179
3b)		80 %	550	205
3c)		70 %	180	306
4a)	Propylencarbonat	90 %	900	92
4b)		80 %	420	94
4c)		70 %	200	168
5a)	TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan	90 %	950	107
5b)		80 %	310	146
5c)		70 %	170	353
6a)	Dioxan	90 %	700	115
6b)		80 %	250	142
6c)		70 %	100	204
Beispiel				
1a)	Dioxolan	90 %	450	112
1b)		80 %	160	143
1c)		70 %	50	203

5

## Vergleichsbeispiel 7:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 10 g Dipropylenglycol Dimethylether gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 20 g Dipropylenglycol Dimethylether gemischt
- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 30 g Dipropylenglycol Dimethylether gemischt

10

## Vergleichsbeispiel 8:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 10 g Methoxypropylacetat gemischt
- b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 20 g Methoxypropylacetat gemischt

15

## 21

- c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 30 g Methoxypropylacetat gemischt

Vergleichsbeispiel 9:

- 5 a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 10 g Butylglycolacetat gemischt  
b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 20 g Butylglycolacetat gemischt  
c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 30 g Butylglycolacetat gemischt

Vergleichsbeispiel 10:

- 10 a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 10 g Propylencarbonat gemischt  
b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 20 g Propylencarbonat gemischt  
15 c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 30 g Propylencarbonat gemischt

Vergleichsbeispiel 11:

- a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 10 g TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan gemischt  
20 b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 20 g TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan gemischt  
c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 30 g TME 1,1,2,2,- Tetramethoxyethan gemischt

Vergleichsbeispiel 12:

- 25 a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 10 g Dioxan gemischt  
b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 20 g Dioxan gemischt  
c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 30 g Dioxan gemischt

Beispiel 2:

- 30 a) 90 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 10 g Dioxolan gemischt  
b) 80 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 20 g Dioxolan gemischt  
c) 70 g des wasseremulgierbaren Polyisocyanats 2 wurde mit 30 g Dioxolan gemischt

Wasserdispergierbares Polyisocyanat 2:

Das wasserdispergierbare Polyisocyanat 2 weist bei 23°C eine Viskosität von 3300 mPa\*s auf.

Vergleichsbeispiel	Lösungsmittel	Verdünnung	Viskosität @23°C (mP*s)	Mittlere Teil- chengröße (nm)
7a)	Dipropylenglycol Dimethylether	90 %	2500	3350
7b)		80 %	520	1550
7c)		70 %	150	195
8a)	Methoxypropylacetat	90 %	2300	3657
8b)		80 %	540	1817
8c)		70 %	170	1249
9a)	Butylglycolacetat	90 %	2740	3146
9b)		80 %	550	3172
9c)		70 %	180	3793
10a)	Propylencarbonat	90 %	900	2741
10b)		80 %	420	4122
10c)		70 %	200	1378
11a)	TME 1,1,2,2,- Tetrame- thoxyethan	90 %	3100	2935
11b)		80 %	880	2635
11c)		70 %	360	523
12a)	Dioxan	90 %	2000	2568
12b)		80 %	620	526
12c)		70 %	40	249
Beispiel				
2a)	Dioxolan	90 %	1300	2385
2b)		80 %	270	493
2c)		70 %	80	138

## Patentansprüche

- 1) Mischung enthaltend,
  - a) mindestens ein Polyisocyanat,
  - 5 b) mindestens ein Umsetzungsprodukt mindestens eines Polyisocyanates b1) mit mindestens einer Verbindung b2) enthaltend mindestens eine hydrophile, nicht gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe (Gruppe A) und genau eine gegenüber Iso-  
cyanat reaktive Gruppe (Gruppe B)  
und
  - 10 c) Dioxolan.
- 2) Mischung nach Anspruch 1 , wobei es sich bei der Gruppe (A) um eine ionische und/oder in eine ionische Gruppe überführbare Gruppe handelt.
- 15 3) Mischung nach Anspruch 2, wobei der Gehalt der Gruppe (A) 0,1 bis 3 mol pro kg der Komponenten a) und b) beträgt.
- 4) Mischung nach Anspruch 1 , wobei es sich bei der Gruppe (A) um eine nichtionische Gruppe handelt.
- 20 5) Mischung nach Anspruch 4, wobei es sich bei der Gruppe (A) um eine Polyalkylenethergruppe handelt.
- 6) Mischung nach Anspruch 4 oder 5, wobei es sich bei der Gruppe (A) um eine Polyethylenethergruppe handelt.
- 25 7) Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei der Gehalt der Gruppe (A) 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Komponente a) und b), beträgt.
- 30 8) Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich bei dem Polyisocyanat (a) um ein aliphatisches Polyisocyanat handelt.
- 9) Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Polyisocyanat (a) eine Funktionalität von mehr als 2 aufweist.
- 35 10) Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei es sich bei der reaktiven Gruppe um eine Hydroxy-, Mercapto- oder primäre oder sekundäre Aminogruppe handelt.
- 11) Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend 2 bis 40 Gew.-% Dioxolan bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis c).
- 40 12) Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Zusatzmittel für wässrige Polymerdispersionen.

- 13) Zweikomponenten-Beschichtungsmasse erhältlich durch Zusatz einer Mischung, enthaltend
- a) mindestens ein Polyisocyanat
  - 5 b) mindestens ein Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanates b1) mit mindestens einer Verbindung b2) mit mindestens einer hydrophilen Gruppe (Gruppe A) und genau einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe (Gruppe B)
- und
- 10 c) Dioxolan

zu einer wässrigen Polymerdispersion.

- 14) Zweikomponenten-Beschichtungsmasse nach Anspruch 13, wobei es sich bei den in der wässrigen Polymerdispersion dispergierten Polymeren um Polyacrylatpolyole, Polyesterpolyole und Polyurethanpolyole handelt.
- 15

- 15) Beschichtetes Substrat, erhältlich unter Verwendung einer Zweikomponenten-Beschichtungsmasse gemäß Anspruch 13 oder 14.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/070792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08G18/79 C08G18/80 C08G18/08 C08G18/28 C09D175/04  
 ADD.  
 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 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.
X	WO 01/88006 A1 (BAYER AG [DE]; LAAS HANS JOSEF [DE]; HALPAAP REINHARD [DE]) 22 November 2001 (2001-11-22) cited in the application	15
A	page 1, lines 4-8 page 3, lines 24-30 page 4, lines 7-16 page 5, lines 11-29; claims; examples 1, 4, 9, 10	1-14
X	WO 2014/048776 A2 (BASF SE [DE]) 3 April 2014 (2014-04-03)	15
A	page 1, lines 5-6 page 3, line 15 - page 4, line 14 page 17, lines 23-35; examples 1-4	1-14
	----- -/--	

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	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>27 October 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>07/11/2016</b>
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Eigner, Markus</b>
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/070792

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2012 218081 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]) 10 April 2014 (2014-04-10)	15
A	paragraphs [0001], [0006], [0010] - [0012], [0021], [0029], [0032], [0062] - [0063]; examples a, b -----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/070792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0188006	A1	22-11-2001	
		AT 272660 T	15-08-2004
		AU 6899301 A	26-11-2001
		BR 0110821 A	11-02-2003
		CA 2408723 A1	12-11-2002
		CN 1429240 A	09-07-2003
		CZ 20023754 A3	12-02-2003
		DE 10024624 A1	22-11-2001
		DE 50103129 D1	09-09-2004
		DK 1287052 T3	28-02-2005
		EP 1287052 A1	05-03-2003
		ES 2225571 T3	16-03-2005
		HK 1057221 A1	07-10-2005
		HU 0301889 A2	28-08-2003
		JP 4806511 B2	02-11-2011
		JP 2003533566 A	11-11-2003
		MX PA02011372 A	06-06-2003
		PL 358429 A1	09-08-2004
		PT 1287052 E	31-12-2004
		SK 16282002 A3	02-05-2003
		TR 200402375 T4	21-12-2004
		US 2004034162 A1	19-02-2004
		WO 0188006 A1	22-11-2001
-----			
WO 2014048776	A2	03-04-2014	
		CN 104736605 A	24-06-2015
		EP 2900735 A2	05-08-2015
		JP 2015532314 A	09-11-2015
		KR 20150063506 A	09-06-2015
		SG 11201501915W A	28-05-2015
		US 2015225605 A1	13-08-2015
		WO 2014048776 A2	03-04-2014
-----			
DE 102012218081	A1	10-04-2014	
		CN 104662061 A	27-05-2015
		DE 102012218081 A1	10-04-2014
		EP 2904028 A1	12-08-2015
		JP 2015533189 A	19-11-2015
		US 2015232609 A1	20-08-2015
		WO 2014053269 A1	10-04-2014
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2016/070792

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C08G18/79 C08G18/80 C08G18/08 C08G18/28 C09D175/04  
ADD.  
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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/88006 A1 (BAYER AG [DE]; LAAS HANS JOSEF [DE]; HALPAAP REINHARD [DE]) 22. November 2001 (2001-11-22) in der Anmeldung erwähnt	15
A	Seite 1, Zeilen 4-8 Seite 3, Zeilen 24-30 Seite 4, Zeilen 7-16 Seite 5, Zeilen 11-29; Ansprüche; Beispiele 1, 4, 9, 10	1-14
X	WO 2014/048776 A2 (BASF SE [DE]) 3. April 2014 (2014-04-03)	15
A	Seite 1, Zeilen 5-6 Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 14 Seite 17, Zeilen 23-35; Beispiele 1-4	1-14
	----- -/--	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  
 "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2016	07/11/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Eigner, Markus
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2012 218081 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]) 10. April 2014 (2014-04-10)	15
A	Absätze [0001], [0006], [0010] - [0012], [0021], [0029], [0032], [0062] - [0063]; Beispiele a, b -----	1-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/070792

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0188006	A1	22-11-2001	AT 272660 T 15-08-2004
			AU 6899301 A 26-11-2001
			BR 0110821 A 11-02-2003
			CA 2408723 A1 12-11-2002
			CN 1429240 A 09-07-2003
			CZ 20023754 A3 12-02-2003
			DE 10024624 A1 22-11-2001
			DE 50103129 D1 09-09-2004
			DK 1287052 T3 28-02-2005
			EP 1287052 A1 05-03-2003
			ES 2225571 T3 16-03-2005
			HK 1057221 A1 07-10-2005
			HU 0301889 A2 28-08-2003
			JP 4806511 B2 02-11-2011
			JP 2003533566 A 11-11-2003
			MX PA02011372 A 06-06-2003
			PL 358429 A1 09-08-2004
			PT 1287052 E 31-12-2004
			SK 16282002 A3 02-05-2003
			TR 200402375 T4 21-12-2004
US 2004034162 A1 19-02-2004			
WO 0188006 A1 22-11-2001			
WO 2014048776	A2	03-04-2014	CN 104736605 A 24-06-2015
			EP 2900735 A2 05-08-2015
			JP 2015532314 A 09-11-2015
			KR 20150063506 A 09-06-2015
			SG 11201501915W A 28-05-2015
			US 2015225605 A1 13-08-2015
			WO 2014048776 A2 03-04-2014
DE 102012218081	A1	10-04-2014	CN 104662061 A 27-05-2015
			DE 102012218081 A1 10-04-2014
			EP 2904028 A1 12-08-2015
			JP 2015533189 A 19-11-2015
			US 2015232609 A1 20-08-2015
			WO 2014053269 A1 10-04-2014