

(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
26. September 2019 (26.09.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/180127 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/72 (2006.01) C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01) C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01) C09D 175/06 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/06 (2006.01)

15/933,511 23. August 2018 (23.08.2018) US

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE). **COVESTRO LLC** [US/US]; 1 Covestro Circle, Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741 (US).

(72) Erfinder: **GRESZTA-FRANZ, Dorota**; Hasencleverstr. 67, 42659 Solingen (DE). **BEUCK, Saskia**; Schubertstraße 44, 51375 Leverkusen (DE). **DÖRR, Sebastian**; Angerstr. 99, 40593 Düsseldorf (DE). **LAAS, Hans-Josef**; Amselweg 14, 51519 Odenthal (DE). **YUVA, Nusret**; Nagelsbaum 47 e, 51399 Burscheid (DE). **GEWISS, Heinz-Dietmar**; Webergasse 30, 40668 Meerbusch (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/057064

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2019 (21.03.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

18163621.8	23. März 2018 (23.03.2018)	EP
18163625.9	23. März 2018 (23.03.2018)	EP
18163620.0	23. März 2018 (23.03.2018)	EP
15/933,553	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,527	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,507	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,495	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,570	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,475	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,487	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,500	23. März 2018 (23.03.2018)	US
15/933,470	23. März 2018 (23.03.2018)	US
18181877.4	05. Juli 2018 (05.07.2018)	EP
18181876.6	05. Juli 2018 (05.07.2018)	EP

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) Title: AQUEOUS URETDIONE GROUP-CONTAINING COMPOSITIONS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE URETDIONGRUPPENHALTIGE ZUSAMMENSETZUNGEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous uretdione group-containing compositions comprising or consisting of (A) at least one uretdione group-containing curing agent based on aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, and/or aromatic polyisocyanates which do not contain chemically bonded hydrophilating groups; (B) at least one hydroxy group-containing polyol which contains at least one chemically bonded carboxylic acid group; (C) optionally solvents; and (D) optionally auxiliary agents and additives; wherein the quantity ratio of the components (A) and (B) is measured such that the molar ratio of the NCO groups of the curing agent (A), said groups being provided in the form of uretdione, to the NCO reactive groups of the polyol (B) equals 3.0 : 0.5 to 0.5 : 3.0, and A and B are provided as a physical mixture. The invention additionally relates to a method for producing a polyurethane layer using the aqueous uretdione group-containing composition according to the invention, to the polyurethane layer obtained therefrom, and to a substrate which is coated with or adhered to the polyurethane layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzungen, umfassend oder bestehend aus, (A) mindestens einen uretdiongruppenhaltigen Härter, basierend auf aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, welcher keine chemisch gebundenen hydrophilierenden Gruppen enthält; (B) mindestens ein Hydroxygruppen enthaltendes Polyol, welches mindestens eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppe enthält; (C) gegebenenfalls Lösemittel; und (D) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe; wobei das Mengenverhältnis der Komponenten (A) und (B) so bemessen ist, dass das molare Verhältnis von den als Urettidion vorliegenden NCO-Gruppen des Härters (A) zu NCO-reaktiven Gruppen des Polyols (B) 3,0 : 0,5 bis 0,5 : 3,0 beträgt und wobei A und B als physikalische Mischung vorliegen. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanschicht unter Verwenden der wässrigen uretdiongruppenhaltigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, die daraus erhaltene Polyurethanschicht und ein Substrat, welches mit dieser Polyurethanschicht beschichtet oder verklebt ist.



WO 2019/180127 A1

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzungen und Verfahren zu deren Herstellung

- Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzungen,
5 umfassend oder bestehend aus,
- (A) mindestens einen uretdiongruppenhaltigen Härter, basierend auf aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, welcher keine chemisch gebundenen hydrophilierenden Gruppen enthält;
 - (B) mindestens ein Hydroxygruppen enthaltendes Polyol, welches mindestens eine chemisch
10 gebundene Carbonsäuregruppe enthält;
 - (C) gegebenenfalls Lösemittel; und
 - (D) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe;
- wobei das Mengenverhältnis der Komponenten (A) und (B) so bemessen ist, dass das molare Verhältnis von den als Uretidion vorliegenden NCO-Gruppen des Härters (A) zu NCO-reaktiven Gruppen des Polyols (B) 3 : 0,5 bis 0,5 : 3 beträgt und wobei A und B als
15 physikalische Mischung vorliegen.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanschicht unter Verwenden der wässrigen uretdiongruppenhaltigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung,
20 die daraus erhaltene Polyurethanschicht und ein Substrat, welches mit dieser Polyurethanschicht beschichtet oder verklebt ist.

In den letzten Jahren stieg die Bedeutung wässriger Lacke und Beschichtungsmittel aufgrund immer strengerer Emissionsrichtlinien bezüglich der bei der Lackapplikation freiwerdenden
25 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 mechanischer Belastung oftmals nicht erreichen. Insbesondere sind bislang noch keine aus wässriger Phase zu verarbeitende Beschichtungsmittel auf Polyurethanbasis bekannt
30 geworden, die den hohen Forderungen aus der Praxis in ausreichendem Maß genügen. Diese Feststellung gilt sowohl für die DE 4001783 A1, die sich mit speziellen anionisch modifizierten aliphatischen Polyisocyanaten befasst, als auch für die Systeme der DE 2456469 A1, der DE 2814815 A1, der EP 0012348 A1 und der EP 0424697 A1, die wässrige, einkomponentige Einbrennlackbindemittel auf Basis von blockierten Polyisocyanaten und organischen
35 Polyhydroxylverbindungen beschreiben.

In den letzten Jahren sind weitere Verbesserungen der einkomponentigen Einbrennlackbindemittel auf Basis von blockierten Polyisocyanaten erzielt worden, wie z.B. in der EP 0576952A beschrieben.

5 Die obigen, dem Stand der Technik entsprechenden, einkomponentigen, auf blockierten Polyisocyanaten basierenden, Einbrennlackbindemittel haben den Nachteil, dass, auch wenn die weitgehend lösemittelfrei sind, beim Einbrennen dieser Lackbindemittel die jeweiligen Blockierungsmittel frei gesetzt werden, was wiederum zu Emissionen beiträgt. Daher bestand seit Langem ein Bedarf im Markt, wässrige, emissionsfreie einkomponentige Einbrennlackbindemittel
10 zu entwickeln. Es hat nicht an Versuchen gemangelt, solche Einbrennlackbindemittel auf Basis von Abspalter-freien, Uretdion haltigen Polyisocyanaten herzustellen.

Gemäß der EP 1687354 A1 können wässrige Uretdion haltige Dispersionsbeschichtungen hergestellt werden, indem eine feste Uretdionverbindung mit einem geschmolzenen,
15 wasserdispergierbaren Harz vereinigt wird, das wasserdispergierbare Harz, falls erforderlich, gesalzen wird und die Harzmischung in Wasser dispergiert wird. Das geschmolzene, wasserdispergierbare Harz kann eine Funktionalität aufweisen, die mit der Uretdionverbindung reaktiv ist, oder die Beschichtungszusammensetzung kann ein weiteres wasserdispergierbares Harz mit einer mit der Uretdionverbindung reaktiven Funktionalität enthalten. Im Beispiel wurde
20 allerdings ein Epoxy-Harz verwendet. Es ist allgemein bekannt, dass die Epoxylacke den Polyurethanlacken in meisten Eigenschaften unterlegen sind. Laut der EP 1687354 A1 ist auch erforderlich, dass zur Herstellung dieser Dispersionsbeschichtungen ein zusätzlicher Emulgator eingesetzt wird, was die Lackeigenschaften der Dispersionsbeschichtungen weiter beeinträchtigt. Darüber hinaus ist die in der EP 1687354 A1 beschriebene Herstellmethode mit einer sehr hohen
25 thermischen Belastung für die Uretdion-Gruppen verbunden, welche in der Praxis höchst wahrscheinlich zu einem Verlust der Uretdion-Gruppen führen würde. Ferner wurden die in der EP 1687354 A1 beschriebenen Dispersionen direkt nach Herstellung sofort appliziert. Es fehlen in der EP 1687354 A1 jegliche Angaben zur Stabilität dieser Dispersionen.

30 In der US 4496684 A wurden Uretdiongruppen enthaltende Polyurethanoligomere beschrieben, die durch Umsetzen eines Hydroxyl-terminierten Präpolymers mit einem Dicarbonsäureanhydrid hergestellt wurden. In dieser Druckschrift liegt keine wässrige Zusammensetzung vor in der der uretdiongruppenhaltige Härter und das Polyol als physikalische Mischung vorliegen.

Weitere Beispiele im Wasser dispergierbarer hydrophiler Uretdion haltiger Polyisocyanaten findet
35 man z.B. in der DE 2538484 A1 und der DE 10 2005 036 654 A1. In beiden Schriften wurde eine hydrophilierende Gruppe (d.h. eine Carboxylgruppe) direkt in das Uretdion haltige Polyisocyanat eingebaut. Weder die DE 2538484 A noch die DE 10 2005 036 654 A1 machen Angaben zu der Stabilität dieser Dispersionen. Hier ist ebenfalls der Unterschied, dass keine physikalischen

Mischungen eines spezifischen uretdiongruppenhaltigen Härters und eines spezifischen Polyols vorliegen.

Die US 2015232609A1 offenbart in Wasser dispergierbare hydrophile Uretidion haltige Polyisocyanate erhältlich durch Umsetzung eines Uretidiongruppen tragenden Präpolymers mit einem eine ionogene Gruppe umfassenden Emulgator, wobei die ionogene Gruppe entweder einen pKa Wert > 8 oder einen pKb > 8 im Wasser bei Raumtemperatur hat. Solche Uretidion haltige Umsetzungsprodukte zeigten eine verbesserte Lagerstabilität von 8 Wochen bei Raumtemperatur, was aber immer noch für praktische Anwendungen in der Industrie, wo nicht selten mit langen Transportwegen gerechnet werden muss, unzureichend ist.

Die vorstehenden Probleme konnten überraschenderweise durch die Verwendung einer physikalischen Mischung des spezifischen Härters und des spezifischen Polyols der vorliegenden Erfindung gelöst werden. Insbesondere konnten Dispersionen erhalten werden, welche eine erhöhte Lagerstabilität im Vergleich zu den im Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere:

1. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzungen, umfassend oder bestehend aus,
 - (A) mindestens einen uretdiongruppenhaltigen Härter, basierend auf aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, bevorzugt basierend auf basierend auf aliphatischen, cycloaliphatischen, und/oder araliphatischen Polyisocyanaten, besonders bevorzugt basierend auf aliphatischen, und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten, welcher keine chemisch gebundenen hydrophilierenden Gruppen enthält;
 - (B) mindestens ein Hydroxygruppen enthaltendes Polyol, welches mindestens eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppe enthält;
 - (C) gegebenenfalls Lösemittel; und
 - (D) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe;wobei das Mengenverhältnis der Komponenten (A) und (B) so bemessen ist, dass das molare Verhältnis von den als Uretidion vorliegenden NCO-Gruppen des Härters (A) zu NCO-reaktiven Gruppen des Polyols (B) von 3,0 : 0,5 bis 0,5 : 3,0 bevorzugt von 2,5 : 1,0 bis 1,0 : 2,5; besonders bevorzugt 2,0 : 2,0 bis 1,0 bis 1,0 : 2,0 beträgt und wobei (A) und (B) als physikalische Mischung vorliegen.
2. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung nach Aspekt 1, dadurch gekennzeichnet, dass

der mindestens eine uretdiongruppenhaltige Härter (A) durch Umsetzen von monomeren Isocyanaten umfassend oder bestehend aus mindestens einem monomeren Isocyanat ausgewählt aus Tetramethylen-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-
5 isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat IPDI), Dicyclohexylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), Triisocyanatononan, Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Naphthylen-1,5-diisocyanat oder Mischungen davon, bevorzugt aus Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat
10 oder Hexamethylendiisocyanat erhalten wurde.

3. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung nach Aspekt 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
als Einsatzstoffe für den mindestens einen uretdiongruppenhaltigen Härter (A)
15 hydroxylgruppenhaltige Monomere und/oder Polymere eingesetzt werden.

4. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Aspekten, dadurch gekennzeichnet, dass
der mindestens eine uretdiongruppenhaltige Härter (A) einen freien NCO-Gehalt von
20 weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Urettdiongruppen von 1 bis 18 Gew.-% (berechnet als $C_2N_2O_2$, Molekulargewicht 84 g/mol) aufweist.

5. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Aspekten, dadurch gekennzeichnet, dass
25 die wässrige Zusammensetzung eine Säurezahl von 1 bis 100 mg KOH/g, bevorzugt 2 bis 50 mg KOH/g, stärker bevorzugt 5 bis 30 mg KOH/g, bevorzugt gemessen nach DIN EN ISO 2114: 2002-06 mit Aceton und Ethanol im Gewichtsverhältnis 2:1 als Lösungsmittel, und berechnet auf Feststoffgehalt aufweist.

30 6. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Aspekten, dadurch gekennzeichnet, dass
das mindestens eine Hydroxygruppen enthaltende Polyol (B) durch Umsetzen von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren umfassend oder bestehend aus mindestens einer Carbonsäure ausgewählt aus 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-
35 Dimethylolpentansäure, Dihydroxybernsteinsäure, α,Ω -Diaminoveriersäure, oder Mischungen davon, bevorzugt aus Dimethylolpropionsäure oder Hydroxypivalinsäure, erhalten wurde.

7. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Aspekten, dadurch gekennzeichnet, dass
das mindestens eine Hydroxygruppe enthaltende Polyol (B) einen OH-Gehalt größer 1 Gew.-%, als OH-Gruppe auf Festgehalt berechnet, Molekulargewicht 17 g / mol, und ein
5 zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 500 bis 20000 g/mol aufweist.
8. Wässrige Urettdiondispersion nach einem der vorstehenden Aspekten, dadurch gekennzeichnet, dass
das Lösemittel ausgewählt ist aus Aceton, Methyl ethylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol,
10 Schwerbenzol, wie die kommerziell erhältlichen Solvesso 100 oder Solvesso 150, Propylenglykolmono-n-butylether, Dipropylenglykol dimethylether, Methoxypropylacetat, dibasischen Estern oder Mischungen davon.
9. Wässrige Urettdiondispersion nach einem der vorstehenden Aspekten, dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Verlaufsmittel, zum Beispiel Polysilicone oder Acrylate, Lichtschutzmitteln, zum Beispiel sterisch gehinderte Amine, Katalysatoren, zum Beispiel Zinn (II) 2-ethylhexanoat oder Dibutylzinndilaurat, Füllstoffen und Pigmenten, wie zum Beispiel Titandioxid, oder Mischungen davon.
- 20 10. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Aspekten, dadurch gekennzeichnet, dass
die Summe der Gewichts-Anteile von (A), (B) und (D) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der gesamten wässrigen Zusammensetzung, beträgt.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanschicht, umfassend die Schritte
i) Bereitstellen einer wässrigen uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung gemäß einem der Aspekten 1 bis 10;
ii) Aufbringen der unter i) erhaltenen Mischung auf ein Substrat;
30 iii) Trocknen der Mischung aus Schritt ii), und
iv) Härten der Mischung aus Schritt iii) unter Wärmezufuhr von 40 °C bis 180 °C für bis zu 180 Minuten.
- 35 12. Verfahren nach Aspekt 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung durch Vermischen des uretdiongruppenhaltigen Härters (A) mit dem mindestens eine Hydroxygruppe enthaltenden Polyol (B) in Abwesenheit von Wasser und anschließender Dispergierung mit Wasser erhalten wurde.

13. Polyurethanschicht, insbesondere Polyurethanfilm, erhältlich durch ein Verfahren nach Aspekt 11 oder 12.

5 14. Ein Substrat, welches mit der Polyurethanschicht nach Aspekt 13 beschichtet oder verklebt ist.

Das durchschnittliche Molekulargewicht ist gemäß dieser Erfindung als das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n definiert, falls nicht explizit anders angegeben. M_n wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 23 ° C in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bestimmt.
10 Die Messung erfolgt wie in DIN 55672-1:2016-03 beschrieben: "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel" (SECURITY GPC-System von PSS Polymer Service, Durchfluss 1,0 ml.

Falls nicht explizit anders angegeben beziehen sich in der vorliegenden Erfindung Gew.-% auf das
15 Gesamtgewicht des jeweiligen Systems oder das Gesamtgewicht der jeweiligen Komponente. Zum Beispiel kann ein Copolymer, ein bestimmtes Monomer in Gew.-% angegeben enthalten, in diesem Fall würden sich die Gewichtsprozentage auf das Gesamtgewicht des Copolymers beziehen.

Falls nicht explizit anders angegeben bezieht sich der Begriff "mindestens ein" auf die Art der
20 Verbindungen und nicht auf einzelne Moleküle. Zum Beispiel ist mindestens ein Polyol so zu verstehen, dass mindestens eine Art von Polyol enthalten ist, dieses jedoch in einer willkürlichen Anzahl an Molekülen in der Zusammensetzung enthalten ist. Es können also auch zwei oder mehr Arten an Polyolen in jeweils willkürlicher Anzahl vorhanden sein, falls die Mengen nicht definiert sind.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung im Wesentlichen frei von einem weiteren Co-Emulgator (zusätzlich zu Komponente (B)). Der Begriff „im Wesentlichen frei von“ gemäß der vorliegenden Erfindung ist so definiert, dass bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 0,25 Gew.-%, noch stärker
30 bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, am stärksten bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-% oder gar kein Anteil der jeweiligen Verbindung, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen uretdiongruppenhaltigen Zusammensetzung enthalten sind.

Die wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt
35 eine Zusammensetzung auf Polyurethanbasis.

Geeignete, Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate als Ausgangsverbindungen für die Komponente (A) sind Polyisocyanate, die mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine

Uretdiongruppe enthalten. Diese werden, wie beispielsweise beschrieben in WO 02/92657 A1 oder WO 2004/005364 A1 durch Reaktion geeigneter Ausgangsisocyanate (a1) hergestellt. Dabei wird unter Katalyse, beispielsweise mit Triazolaten oder 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysatoren ein Teil der Isocyanatgruppen in Uretdiongruppen überführt. Beispiele für Isocyanate (a1), aus denen die Uretdion-haltigen Bausteine aufgebaut werden sind Tetramethylen-
5 diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat IPDI), Dicyclohexylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), Triisocyanatononan, Toluylendiisocyanat (TDI),
10 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, Dicyclohexylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat.

15 Außer den Isocyanatgruppen und Uretdiongruppen kann die Komponente (A) auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Harnstoff-Strukturen aufweisen.

Die Umsetzung dieser uretdiongruppentragenden Polyisocyanate zu Uretdiongruppen aufweisenden Härtern (A) beinhaltet die Reaktion der freien NCO-Gruppen der vorstehend
20 genannten Polyisocyanate mit einer Polyolkomponente (b1), gegebenenfalls unter Mitverwendung der Polyolkomponente (b2).

Die Polyolkomponente (b1) weist bevorzugt eine Hydroxylgruppen-Funktionalität von ≥ 2 und ein Molekulargewicht M_n von 62 bis 500 g/mol, bevorzugt 62 bis 400 g/mol, besonders bevorzugt 62
25 bis 300 g/mol auf. Die Polyolkomponente (b1) enthält bevorzugt 2- bis 6-wertige Polyolkomponenten des Molekulargewichts M_n von 62 bis 500 g/mol, bevorzugt 62 bis 400 g/mol, besonders bevorzugt 62 bis 300 g/mol. 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
30 g/mol.

Geeignete lineare difunktionelle Polyole (b2) sind ausgewählt aus der Gruppe der Polyether, Polyester, Polycaprolactondiole und/oder Polycarbonate. Bevorzugt enthält die Polyolkomponente (b2) mindestens ein Estergruppen enthaltendes Diol des Molekulargewichts M_n von
35 350 bis 4000 g/mol, bevorzugt von 350 bis 2000 g/mol, besonders bevorzugt von 350 bis 1000 g/mol. 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 Polyesterdiol, die aus Diolen und Dicarbonsäuren aufgebaut sind.

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

Polyesterdiol auf Basis von Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure werden bevorzugt als Komponente (b2) verwendet. Als bevorzugte Diol werden beispielsweise
15 1,4- oder 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan sowie deren Mischungen eingesetzt.

Ebenfalls bevorzugt als Komponente (b2) sind Polycaprolactondiol des mittleren Molekulargewichts von 350 bis 4000 g/mol, bevorzugt von 350 bis 2000 g/mol, besonders
20 bevorzugt von 350 bis 1000 g/mol, die in an sich bekannter Weise aus einem Diol oder Diolgemisch der oben beispielhaft genannten Art als Starter, und Lactonen wie beispielsweise β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, γ - und δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder beliebige Gemische solcher Lactone hergestellt worden sind. Besonders bevorzugt sind solche Polycaprolactondiol, die durch Polymerisation von ϵ -Caprolacton
25 hergestellt worden sind.

Als lineare Polyolkomponente (b2) können auch (Co)polyether aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran eingesetzt werden, die aus weniger als 30 Mol% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Bevorzugt sind Polyether mit einem mittleren Molgewicht M_n von
30 500 bis 2000 g/mol, wie z.B. Polypropylenoxide oder Polytetrahydrofuran-diol.

Geeignet als (b2) sind auch hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate, bevorzugt mittleren Molgewichts M_n von 400 bis 4000 g/mol, bevorzugt 400 bis 2000 g/mol wie zum Beispiel Hexandiolpolycarbonat sowie Polyester-carbonate.

35

Als Polyolkomponente (b2) bei der Herstellung der Uretdiongruppen aufweisenden Härter (A) können auch niedermolekulare Estergruppen aufweisende Diol eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichts von 134 bis 349 g/mol, vorzugsweise 176 bis

349 g/mol, zum Einsatz kommen. Hierbei handelt es sich beispielsweise um die an sich bekannten, Estergruppen aufweisenden Diole oder Gemische solcher Diole, wie sie sich z. B. durch Umsetzung von Alkoholen mit unterschüssigen Mengen an Dicarbonsäuren, entsprechenden Dicarbonsäureanhydriden, entsprechenden Dicarbonsäureestern von niederen Alkoholen oder Lactonen herstellen lassen. Beispiele geeigneter Säuren sind Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bisglykolester. Geeignete Lactone zur Herstellung dieser Esterdiole sind beispielsweise β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, γ - und δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder beliebige Gemische solcher Lactone.

Bei der Herstellung der Uretdiongruppen aufweisenden Härter (A) können auch aminofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele für geeignete niedermolekulare aminofunktionelle Verbindungen sind aliphatische und cycloaliphatische Amine und Aminoalkohole mit primär und/oder sekundär gebundenen Aminogruppen, wie z. B. Cyclohexylamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, Diethanolamin, Monoethanolamin, Propylamin, Butylamin, Dibutylamin, Hexylamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Isophorondiamin, Diethylentriamin, Ethanolamin, Aminoethyl-ethanolamin, Diaminocyclohexan, Hexamethylendiamin, Methyliminobispropylamin, Iminobispropylamin, Bis(aminopropyl)piperazin, Aminoethylpiperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Bis(4-amino-cyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, Bis(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)methan, Bis(4-amino-2,3,5-trimethylcyclohexyl)methan, 1,1-Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 1,1-Bis(4-aminocyclohexyl)ethan, 1,1-Bis(4-aminocyclohexyl)butan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)butan, 1,1-Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)propan, 1,1-Bis(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)propan, 2,2-Bis(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)butan, 2,4-Diaminodicyclohexylmethan, 4-Aminocyclohexyl-4-amino-3-methylcyclohexylmethan, 4-Amino-3,5-dimethylcyclohexyl-4-amino-3-methylcyclohexylmethan und 2-(4-Aminocyclohexyl)-2-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan.

Bei der Herstellung der Uretdiongruppen aufweisenden Härter (A) können ggf. Lösemittel verwendet werden. Als Lösemittel für die Uretdiongruppen aufweisenden Härter (A) kommen alle flüssigen Substanzen in Frage, die nicht mit anderen Inhaltstoffen reagieren, z. B. Aceton, Methylethylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol, Schwerbenzol, wie die kommerziell erhältlichen Solvesso 100 und Solvesso 150, Propylenglykolmono-n-butylether, Dipropylenglykoldimethylether, Methoxypropylacetat, dibasische Ester oder Mischungen davon.

Die Urettdiongruppen aufweisenden Härter (A) sind im Wesentlichen frei von ionischen oder nicht ionischen, chemisch gebundenen hydrophilisierenden Gruppen. Unter den ionischen hydrophilisierenden Gruppen versteht der Fachmann Gruppen, die eine Fähigkeit zur Anionen- oder Kationenbildung aufweisen. Zur Anionen- oder Kationenbildung befähigte Gruppen sind diejenigen, die durch chemische Reaktion in eine anionische bzw. kationische Gruppe umgewandelt werden können, insbesondere durch Neutralisation.

Die Urettdiongruppen aufweisenden Härter (A) sind bevorzugt frei von zu Anionenbildung befähigten, Carboxylgruppen haltigen Polyolen oder Diolen wie z.B. Dihydroxycarbonsäuren, wie α,α -Dialkylolalkansäuren, insbesondere α,α -Dimethylolalkansäuren, wie 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, Dihydroxybernsteinsäure, oder Polyhydroxysäuren, wie Glukonsäure. Weiterhin sind die Urettdiongruppen aufweisenden Härter (A) bevorzugt frei von zu Anion-Bildung befähigten, aminogruppenhaltigen Verbindungen wie beispielsweise α,Ω -Diaminovaleriansäure oder 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure. Die Urettdiongruppen aufweisenden Härter (A) sind ebenfalls bevorzugt frei von zu Anionenbildung befähigten, Sulfonsäuregruppen.

Darüber hinaus sind die Urettdiongruppen aufweisenden Härter (A) bevorzugt frei von zu Kationenbildung befähigten Verbindungen aus der Gruppe der tertiäre Amino- oder Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tris (hydroxyalkyl) amine, N,N'-Bis (hydroxyalkyl) alkylamine, N-Hydroxyalkyldialkylamine, Trisaminoalkylamine, N,N'- Bisaminoalkylalkylamine, N-Aminoalkyldialkylamine, sowie Mischungen davon.

Die Urettdiongruppen aufweisenden Härter (A) sind ferner bevorzugt frei von nichtionisch hydrophilisierenden Verbindungen, wie zum Beispiel Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen oder Polyalkylenoxidpolyetheraminen. Insbesondere sind die Urettdiongruppen aufweisenden Härter (A) bevorzugt frei von Polyethylenoxidpolyethern oder gemischten Polyalkylenoxidpolyethern, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 Mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

Bevorzugte Urettdiongruppen aufweisende Härter (A) haben einen freien NCO-Gehalt von weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Urettdiongruppen von 1 bis 18 Gew.-% (berechnet als $C_2N_2O_2$, Molekulargewicht 84 g/mol). Außer den Urettdiongruppen können die Härter (A) auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Harnstoff-Strukturen aufweisen.

Die Zusammensetzung enthält ebenfalls mindestens ein Hydroxygruppen enthaltendes Polyol, welches mindestens eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppe enthält (Komponente (B)).

11

- Geeignete Polyole (B) können aus Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, Polyurethanetherpolyolen, Polyurethanesterpolyolen, Polycaprolactonopolyolen, Polyetheresterpolyolen, Polycarbonatpolyolen, C₂₋₁₀-Kohlenwasserstoff mit mindestens zwei Hydroxylgruppen oder Mischungen davon ausgewählt werden, so lange solche Polyole mindestens
- 5 eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppen aufweisen. Bevorzugt sind die geeigneten Polyole (B) aus der Gruppe der Polyurethanetherpolyolen, Polyurethanesterpolyolen, Polycaprolactonopolyolen oder Polycarbonatpolyolen, Besonders bevorzugt sind Polyurethanesterpolyole (B) hergestellt aus 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% Isocyanaten (a1),
- 10 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-% Polyolen (b2) und/oder aminofunktionellen Verbindungen mit einem mittleren Molgewicht Mn von mindestens 400 g/mol; 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% mindestens eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppe aufweisende Ausgangskomponente (b3) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1-10% Polyolen (b1),
- 15 0 bis 20 Gew.-% Verbindungen, die monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten, und 0 bis 20 Gew.-% Verbindungen, die von (b1), (b2) und (b3) verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.
- 20 Als mindestens eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppe aufweisende Ausgangskomponente (b3) für die Polyole (B) kommen solche Polyole, vorzugsweise Diole, infrage, die wenigstens eine Carbonsäuregruppe, im Allgemeinen 1 bis 3 Carbonsäuregruppen je Molekül enthalten. Beispiel hierfür sind Dihydroxycarbonsäuren, wie α,α -Dialkylolalkansäuren, insbesondere α,α -
- 25 Dimethylolalkansäuren, wie 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, Dihydroxybernsteinsäure, weiterhin Polyhydroxysäuren, wie Glukonsäure, oder Aminocarbonsäuren, wie beispielsweise α,Ω -Diaminoveriansäure, und 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure. Es können auch Gemische der vorstehend beschriebenen Verbindungen zum Einsatz kommen.
- 30 Als mindestens eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppe aufweisende Ausgangskomponente (b3) für die Polyole (B) besonders bevorzugt ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Alternativ können auch monohydroxyfunktionelle Verbindungen, die wenigstens eine Carbonsäuregruppe aufweisen, wie zum Beispiel Hydroxypivalinsäure oder Hydroxydecansäure eingesetzt werden.
- 35 Geeignete Polyole (B) sind Polyole die bevorzugt einen OH-Gehalt größer 1 Gew.-% (als OH-Gruppe auf Festgehalt berechnet, Molekulargewicht 17 g / mol) und bevorzugt ein zahlenmittleres

Molekulargewicht Mn von 500 bis 20000 g/mol, bevorzugt von 500 bis 10000 g/mol, besonders bevorzugt von 500 bis 5000 g/mol, aufweisen.

Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharzes erfolgt bevorzugt in der
5 Weise, dass man eine nicht wässrige Harz-Vorstufe des Polyols (B) mit mindestens einem uretdiongruppenhaltigen Härter (A), basierend auf aliphatischen, (cyclo) aliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, welcher keine chemisch gebundene hydrophilisierende Gruppen enthält, in nicht-wässrigem System homogen vermischt. Anschließend werden die im Polyol (B) vorhandenen Carbonsäuregruppen bevorzugt zu mindestens 50 %, stärker
10 bevorzugt 80 % bis 120 %, besonders bevorzugt 95 bis 105 % mit geeigneten Neutralisationsmitteln neutralisiert und anschließend mit entionisiertem Wasser dispergiert. Die Neutralisation kann vor, während oder nach dem Dispergierschritt erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die Neutralisation vor der Wasserzugabe.

15 Geeignete Neutralisationsmittel sind beispielsweise Triethylamin, Dimethylaminoethanol, Dimethylcyclohexylamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Diisopropanolamin, Ethyldiisopropylamin, 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,
20 Diisopropylhexylamin, besonders bevorzugt ist Dimethylethanolamin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die Neutralisationsmittel unter die Gruppe der Hilfs- und Zusatzstoffen (D) zu rechnen.

25 Als Lösemittel unter (C) sind alle flüssigen Substanzen geeignet, die nicht mit anderen Inhaltstoffen reagieren. Bevorzugt sind Aceton, Methylethylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol, Schwerbenzol, wie die kommerziell erhältlichen Solvesso 100 und Solvesso 150, Propylenglykolmono-n-butylether, Dipropylenglykol dimethylether, Methoxypropylacetat, dibasischen Estern oder Mischungen davon. Gegebenenfalls kann das eingesetzte Lösemittel
30 anschließend destillativ entfernt werden.

Erfindungsgemäß können die in der Lack- bzw. Klebstofftechnologie üblichen Zusatzstoffe (D), wie Verlaufsmittel, z. B. Polysilicone oder Acrylate, Lichtschutzmittel, z. B. sterisch gehinderte Amine, Katalysatoren, zum Beispiel Zinn (II) 2-ethylhexyloctoat oder Dibutylzinndilaurat oder
35 andere Hilfsmittel, wie sie z. B. in EP 0 669 353 beschrieben wurden, in einer Gesamtmenge von bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% enthalten sein. Füllstoffe und Pigmente wie zum Beispiel Titandioxid können in einer Menge bis zu 50 Gew.-% der wässrigen Zusammensetzung zugesetzt werden.

13

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält oder besteht die wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzungen aus

10-50 Gew.-%, bevorzugt 20-40 Gew.-% A) bezogen auf die Summe A+B

10-80 Gew.-%, bevorzugt 40-70 Gew.-% B) bezogen auf die Summe A+B

5 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, C) bezogen auf die Summe von A+ B + D

0-70 Gew.-% bevorzugt 2-50 Gew.-% D) bezogen auf A + B + D.

Beispiele:Eingesetzte Rohstoffe:

- 5 Polyester 1: ein aliphatischer Polyester hergestellt aus 1419 g Trimethylolpropan, 4773 g Neopentylglykol, 3093 g Adipinsäure, 4101 g Isophthalsäure und 267 g 1,2-Propylenglykol mit einer Säurezahl < 3 mg KOH / g und einer OH-Zahl von 181 mg KOH / g.

Verwendete analytische Methoden:

- 10 Sämtliche Viskositätsmessungen erfolgten mit einem Physica MCR 51 Rheometer der Fa. Anton Paar Germany GmbH (DE) nach DIN EN ISO 3219:1994-10.
Die Bestimmung der NCO-Gehalte erfolgte titrimetrisch nach DIN EN ISO 11909:2007-05.
Die Bestimmung der OH-Zahlen erfolgte titrimetrisch nach DIN EN ISO 4629-2:2015-02
Die Bestimmung der Säurezahlen titrimetrisch nach DIN EN ISO 2114:2002-06
- 15 Festgehalt – Bestimmung erfolgte mittels Umluftofen nach DIN EN ISO 3251:2008-06, Verfahren B
Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße (MTG) erfolgte mit einem Zetasizer Nano der Fa. Malvern (DE) nach DIN ISO 13321:2004-10
pH-Wert Bestimmung erfolgte mit einem pH-Meter nach DIN ISO 976:2008-07 in Verdünnung 1:4 mit destilliertem Wasser.
- 20 Die Rest-Monomeren-Gehalte wurden nach DIN EN ISO 10283 gaschromatographisch mit internem Standard gemessen.
Die Messung der Pendelhärte erfolgte auf einer normierten Coil-Prüftafel (Coil Coating schwarz - CS 200570, Fa. Heinz Zanders Prüf-Blech-Logistik) nach DIN EN ISO 1522:2007-04 mit einem König Pendel.
- 25 Die Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit erfolgte auf einer normierten Coil-Prüftafel (Coil Coating schwarz - CS 200570, Fa. Heinz Zanders Prüf-Blech-Logistik). Ein mit der Prüfsubstanz (Xylol bzw. Wasser) getränkter Wattebausch wurde auf die Lackoberfläche gelegt und mit einem Uhrglas abgedeckt. Nach der angegebenen Belastungszeit wurde die mit Prüfsubstanz getränkte Watte entfernt, die belastete Stelle abgetrocknet und sofort abgemustert. Beurteilt wurden Erweichung bzw.
- 30 Verfärbung der Lackoberfläche. Die Beurteilung wurde in Anlehnung DIN EN ISO 4628-1 wie folgt vorgenommen:
- | | |
|----|--|
| 0 | keine, d. h. keine erkennbaren Schäden |
| 1 | sehr wenige, d. h. kleine, gerade noch signifikante Anzahl von Schäden |
| 2 | wenige, d. h. kleine, aber signifikante Anzahl von Schäden |
| 35 | 3 mäßig viele Schäden |
| | 4 Schäden in beträchtlicher Anzahl |
| | 5 sehr viele Schäden |

Wenn nicht anders hingewiesen, beziehen sich alle % Angaben auf Gewichtsprozent.

Herstellung eines Uretdiongruppen enthaltenden Vernetzers (Vernetzer 1, Herstellungsbeispiel)

- 5 1000 g (4,50 mol) Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff und Rühren nacheinander mit 10 g (1 %) Triisodecylphosphit sowie 20 g (2 %) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator versetzt. Nach 20 h wurde die Reaktionsmischung, die einen NCO-Gehalt von 28,7 %, entsprechend einem Oligomerisierungsgrad von 21,8 % aufwies, ohne vorherige Zugabe eines Katalysatorgiftes mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers bei einer
- 10 Temperatur von 160°C und einem Druck von 0,3 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt ein hellgelbes Uretdionpolyisocyanat mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 17,0 %, einem rechnerisch bestimmten Gehalt an Uretdiongruppen von 20,8 %, einem Gehalt an monomerem IPDI von 0,4 % und einer Viskosität von mehr als 200.000 mPas.
- 15 337 g 1,4-Butandiol, 108 g 2-Ethylhexanol und 569 g ϵ -Caprolacton wurden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff vermischt, mit 0,3 g Zinn(II)octoat versetzt, 5 h bei 160°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu dieser Mischung wurden dann 1850 g des vorstehend beschriebenen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von IPDI, erwärmt auf 80°C innerhalb von 30 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von max. 100°C
- 20 gerührt bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach 7 bis 8 h auf einen Wert von 0,8% abgesunken ist. Zum Erstarren wurde das Reaktionsgemisch auf ein Blech gegossen, zerkleinert und anschließend im Aceton gelöst, sodass eine Lösung mit 70 Gew.-% Festanteil entstand.

Beispiele 1-3 (erfindungsgemäß)Beispiel 1

5 Tabelle 1

		Einwaage (g)
Teil 1	POLYESTER 1	875
	DIMETHYLOLPROPIONSÄURE	55
	ZINN (II) 2-ETHYLHEXANOAT	1,4
	ACETON	471
Teil 2	HEXAMETHYLENDIISOCYANAT	169
Teil 3	VERNETZER 1 (70% in ACETON)	458
Teil 4	DIMETHYLETHANOLAMIN	36
Teil 5	DEST. WASSER	1384

Teil 1 aus der Tabelle 1 wurde in eine Rührapparatur unter Stickstoff eingewogen und 1 Std. bei 60°C homogenisiert. Danach wurde Teil 2 bei 55 °C so zudosiert, dass durch die Exothermie ein Rückfluss entstanden ist. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss gehalten bis der NCO-Gehalt unter 0,05% fiel. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 50°C abgekühlt, Teil 3 wurde zugeben und 1 Std. bei 50°C eingerührt. Danach wurde Teil 4 zugeben und 30 Min. verrührt. Zum Schluss wurde in 15 Min. Teil 5 eingerührt und Aceton im Vakuum abdestilliert.

Es wurde eine Dispersion mit folgenden Kenndaten erhalten:

	Festgehalt	49,8 Gew.-%
15	Säurezahl (100%ig)	20 mg KOH/g
	OH-Gehalt (100%ig, berechnet)	1,9 Gew.-%
	Mittlere Teilchengröße	143 nm
	Viskosität	640 mPas
	pH-Wert	7,8
20	Die Dispersion blieb über 14 Monate bei 23°C stabil.	

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde wie Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 718 g der Vernetzer 1 - Lösung und 38 g Dimethylethanolamin eingesetzt wurden. Die so erhaltene Dispersion hat folgende

25 Kenndaten:

	Festgehalt	42,6 Gew.-%
	Säurezahl (100%ig)	18 mg KOH/g
	OH-Gehalt (100%ig, berechnet)	1,7 Gew.-%

17

Mittlere Teilchengröße 180 nm
 Viskosität 850 mPas
 pH-Wert 8,0

Die Dispersion blieb über 14 Monate bei 23°C stabil.

5

Beispiel 3

Beispiel 3 wurde wie Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass folgendes Mengengerüst aus Tabelle 2 verwendet wurde:

10 Tabelle 2

		Einwaage (g)
Teil 1	POLYESTER 1	759
	DIMETHYLOLPROPIONSÄURE	60
	ZINN (II) 2-ETHYLHEXANOAT	1,3
	ACETON	667
Teil 2	HEXAMETHYLENDIISOCYANAT	181
Teil 3	VERNETZER 1 (70% in ACETON)	1043
Teil 4	DIMETHYLETHANOLAMIN	42
Teil 5	DEST. WASSER	1690

Die so erhaltene Dispersion hat folgende Kenndaten:

Festgehalt 40,0 Gew.-%
 Säurezahl (100%ig) 17 mg KOH/g
 15 OH-Gehalt (100%ig, berechnet) 1,2 Gew.-%
 Mittlere Teilchengröße 261 nm
 Viskosität 320 mPas
 pH-Wert 7,6

Die Dispersion blieb über 10 Monate bei 23°C stabil.

20

Beispiel 4 (Vergleich)

1000 g (4,50 mol) Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff und Rühren nacheinander mit 10 g (1 %) Triisodecylphosphit sowie 20 g (2 %) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator versetzt. Nach 20 h wurde die Reaktionsmischung, die einen NCO-Gehalt von 28,7 %, entsprechend einem Oligomerisierungsgrad von 21,8 % aufwies, 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.

25

Man erhielt ein hellgelbes Uretidionpolyisocyanat mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 17,0 % und einer Viskosität von mehr als 200.000 mPas.

219 g des vorstehend beschriebenen uretidiongruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von IPDI mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 17,0 % und einem rechnerisch bestimmten Gehalt an Uretidiongruppen von 20,8 % wurden unter trockenem Stickstoff auf 80°C in eine Ruhrapparatur unter Stickstoff eingewogen und bei Raumtemperatur in 849 g Aceton gelöst. Danach wurden zu der homogenen Lösung 22,9 g Dimethylolpropionsäure und 2,11 g Zinn (II) 2-Ethylhexanoat so zudosiert, dass durch die Exothermie ein Rückfluss entstanden ist. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss gehalten bis der NCO-Gehalt von 2,2 % erreicht wurde. Anschließend wurden zu der Reaktionsmischung 265,9 g Polyester 1 zugeben und man rührte unter Rückfluss bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf einen Wert von unter 0,1 % abgesunken war. auf 50°C abgekühlt. Nach Abkühlen auf 23°C wurden zu der Reaktionsmischung 16,8 g Dimethylethanolamin zugegeben und 30 Min. verrührt. Zum Schluss wurden in 15 Min. 1451 g destilliertes Wasser eingerührt und Aceton im Vakuum abdestilliert. Es wurde eine Dispersion mit folgenden Kenndaten erhalten:

Festgehalt	37,62 Gew.-%
Mittlere Teilchengröße	91 nm
Viskosität	30 mPas
pH-Wert	8,0

Diese Dispersion zeigte nach 6 Monaten bei 23°C Bodensatz und gelierte vollständig nach 6 Tagen Lagerung bei 40°C.

Lacktechnische Prüfungen:

Beispiele 5-7 (erfindungsgemäß)

Es wurden Klarlacke aus folgenden Zusammensetzungen hergestellt (alle Einwaagen in g):

Tabelle 3

Beispiel	5	6	7
Zusammensetzung aus Beispiel 1	10,00		
Zusammensetzung aus Beispiel 2		10,00	
Zusammensetzung aus Beispiel 3			10,00

Die Dispersionen wurden in einem Speed Mixer bei 2000 U/min 1 Minute lang vermischt und auf eine Coil-Blechplatte mit einem Rakel mit einer Schichtdicke von 180 µm (nass) aufgetragen. Die Platten mit den aufgetragenen Nasslacken wurden 5 min bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend 30 min bei 180 °C eingebrannt und 4 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Die gelagerten Filme wurden anwendungstechnisch beurteilt (Tabelle 4).

Tabelle 4

Beispiel	5	6	7
Aussehen des Lackes (Sichtprüfung)	i.o.	i.o.	i.o.
Schichtdicke (trocken, μ)	50	60	50
Pendelhärte (s)	95	145	200
Xylolbeständigkeit (5 Minuten)	3	3	3
Entionisiertes Wasser (1 Stunde)	1	1	0

- 5 Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, ergeben die erfindungsgemäßen Uretdion-haltigen Dispersionen harte und beständige Lacke.

Patentansprüche

1. Wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzungen, umfassend oder bestehend aus,
- 5 (A) mindestens einen uretdiongruppenhaltigen Härter, basierend auf aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, welcher keine chemisch gebundenen hydrophilierenden Gruppen enthält;
- (B) mindestens ein Hydroxygruppen enthaltendes Polyol, welches mindestens eine chemisch gebundene Carbonsäuregruppe enthält;
- (C) gegebenenfalls Lösemittel; und
- 10 (D) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe;
- wobei das Mengenverhältnis der Komponenten (A) und (B) so bemessen ist, dass das molare Verhältnis von den als Uretidion vorliegenden NCO-Gruppen des Härters (A) zu NCO-reaktiven Gruppen des Polyols (B) 3,0 : 0,5 bis 0,5 : 3,0 beträgt und wobei A und B als physikalische Mischung vorliegen.
- 15
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- der mindestens eine uretdiongruppenhaltige Härter (A) durch Umsetzen von monomeren Isocyanaten umfassend oder bestehend aus mindestens einem monomeren Isocyanat ausgewählt aus Tetramethylen-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat,
- 20 Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat IPDI), Dicyclohexylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), Triisocyanatononan, Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-und/oder 4,4'-diisocyanat (MDI), Triphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Naphthylen-1,5-diisocyanat oder Mischungen davon
- 25 erhalten wurde.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- als Einsatzstoffe für den mindestens einen uretdiongruppenhaltigen Härter A hydroxylgruppenhaltige Monomere und/oder Polymere eingesetzt werden.
- 30
4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass
- der mindestens eine uretdiongruppenhaltige Härter A einen freien NCO-Gehalt von weniger als 5 Gew.-% und einen Gehalt an Uretidiongruppen von 1 bis 18 Gew.-% (berechnet als $C_2N_2O_2$, Molekulargewicht 84 g/mol) aufweist.
- 35
5. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass
- die wässrige Zusammensetzung eine Säurezahl von 1 bis 100 mg KOH/g aufweist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Hydroxygruppen enthaltende Polyol (B) durch Umsetzen von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren umfassend oder bestehend aus mindestens einer Carbonsäure ausgewählt aus 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, Dihydroxybernsteinsäure, α,Ω -Diaminoveriersäure, oder Mischungen davon, bevorzugt aus Dimethylolpropionsäure oder Hydroxypivalinsäure, erhalten wurde.
7. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Hydroxygruppe enthaltende Polyol (B) einen OH-Gehalt größer 1 Gew.-%, als OH-Gruppe auf Festgehalt berechnet, Molekulargewicht 17 g / mol, und ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 20000 g/mol aufweist.
8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel ausgewählt ist aus Aceton, Methylethylketon, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol, Schwerbenzol, Propylenglykolmono-n-butylether, Dipropylenglykol dimethylether, Methoxypropylacetat, dibasischen Estern oder Mischungen davon.
9. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt sind aus Verlaufsmitteln, Lichtschutzmitteln, Katalysatoren, Füllstoffen und Pigmenten oder Mischungen davon.
10. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Gewichts-Anteile von (A), (B) und (D) 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der gesamten wässrigen Zusammensetzung, beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanschicht, umfassend die Schritte
- i) Bereitstellen einer wässrigen uretdiongruppenhaltigen Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10;
 - ii) Aufbringen der unter i) erhaltenen Mischung auf ein Substrat;
 - iii) Trocknen der Mischung aus Schritt ii), und
 - iv) Härten der Mischung aus Schritt iii) unter Wärmezufuhr von 40 °C bis 180 °C für bis zu 180 Minuten.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige uretdiongruppenhaltige Zusammensetzung durch Vermischen des uretdiongruppenhaltigen Härters A mit dem mindestens eine Hydroxygruppe enthaltenden Polyol B in Abwesenheit von Wasser und anschließender Dispergierung mit Wasser erhalten wurde.

13. Polyurethanschicht, insbesondere Polyurethanfilm, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 11 oder 12.
- 5
14. Ein Substrat, welches mit der Polyurethanschicht nach Anspruch 13 beschichtet oder verklebt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/057064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 18/72</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/73</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/75</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/79</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/28</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/32</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i; <i>C09D 175/06</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/06</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; 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.
A	US 2012252926 A1 (MEYER AXEL [DE] ET AL) 04 October 2012 (2012-10-04) page 8; example 1	1-14
X A	EP 0818482 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 14 January 1998 (1998-01-14) page 9; example C15 page 8; example B7; table 2 page 7; example A1; table 1	13,14 1-12
A	DE 102012218081 A1 (SPYROU EMMANOUIL [DE] ET AL) 10 April 2014 (2014-04-10) cited in the application page 9; example c2 page 9; example d page 10; example e2	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 June 2019		Date of mailing of the international search report 24 June 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Wohnhaas, Christian Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/057064

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2012252926	A1	04 October 2012	NONE			

EP	0818482	A1	14 January 1998	CA	2210212	A1	13 January 1998
				DE	19628394	A1	15 January 1998
				EP	0818482	A1	14 January 1998
				JP	H1060405	A	03 March 1998
				US	5916629	A	29 June 1999

DE	102012218081	A1	10 April 2014	CN	104662061	A	27 May 2015
				DE	102012218081	A1	10 April 2014
				EP	2904028	A1	12 August 2015
				JP	2015533189	A	19 November 2015
				US	2015232609	A1	20 August 2015
				US	2017349693	A1	07 December 2017
				WO	2014053269	A1	10 April 2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/057064

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	C08G18/72	C08G18/73	C08G18/75	C08G18/79	C08G18/02
	C08G18/08	C08G18/28	C08G18/24	C08G18/32	C08G18/42
	C09D175/06	C08G18/06			

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

B. RECHERCHIERTER 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.
A	US 2012/252926 A1 (MEYER AXEL [DE] ET AL) 4. Oktober 2012 (2012-10-04) Seite 8; Beispiel 1 -----	1-14
X	EP 0 818 482 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 14. Januar 1998 (1998-01-14) Seite 9; Beispiel C15	13,14
A	Seite 8; Beispiel B7; Tabelle 2 Seite 7; Beispiel A1; Tabelle 1 -----	1-12
A	DE 10 2012 218081 A1 (SPYROU EMMANOUIL [DE] ET AL) 10. April 2014 (2014-04-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 9; Beispiel c2 Seite 9; Beispiel d Seite 10; Beispiel e2 -----	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
7. Juni 2019	24/06/2019

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 Wohnhaas, Christian
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/057064

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2012252926	A1	04-10-2012	KEINE

EP 0818482	A1	14-01-1998	CA 2210212 A1 13-01-1998 DE 19628394 A1 15-01-1998 EP 0818482 A1 14-01-1998 JP H1060405 A 03-03-1998 US 5916629 A 29-06-1999

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 US 2017349693 A1 07-12-2017 WO 2014053269 A1 10-04-2014
