PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) **Internationale Patentklassifikation** [7] :
C08G 59/18, C08L 63/00

A1

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 00/02946**

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 20. Januar 2000 (20.01.00)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP99/04448

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 26. Juni 1999 (26.06.99)

(30) **Prioritätsdaten:**
198 30 279.7 7. Juli 1998 (07.07.98) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Postfach 13 01 64, D–40551 Düsseldorf (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: SULZBACH, Horst [DE/DE]; Franz–Liszt–Strasse 8, D–40593 Düsseldorf (DE). THOMAS, Hans–Josef [DE/DE]; Maria–Montessori–Strasse 5, D–40789 Monheim (DE). FOGLIANISI, Vincenzo [IT/IT]; Viala Bligny, 44, I–20136 Milano (IT). HUVER, Thomas [DE/DE]; Paul–Pieper–Strasse 10, D–40625 Düsseldorf (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** HARDENER FOR EPOXIDE RESINS

(54) **Bezeichnung:** HÄRTER FÜR EPOXIDHARZE

(57) **Abstract**

The invention relates to reactive hardeners for hardenable epoxide resins and to a method for producing the same. Said hardeners are special α,β–unsaturated carboxylic acid ester–based compounds. The invention also relates to aqueous dispersions containing said special hardeners. The invention further refers to the use of said special hardeners for coating solid substrates.

(57) **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft Reaktivhärter für härtbare Epoxidharze sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Bei den Härtern handelt es sich um spezielle Verbindungen auf Basis α,β–ungesättigter Carbonsäureester. Die Erfindung betrifft weiterhin wässrige Dispersionen mit einem Gehalt an diesen speziellen Härtern. Schliesslich betrifft die Erfindung die Verwendung dieser speziellen Härter zur Beschichtung fester Substrate.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

" Härter für Epoxidharze"

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Härter für Epoxidharze sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Bei diesen Härtern handelt es sich um spezielle Verbindungen auf Basis α,β-ungesättigter Carbonsäureester. Die Erfindung betrifft weiterhin wäßrige Dispersionen mit einem Gehalt an diesen speziellen Härtern. Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung dieser speziellen Härter zur Beschichtung fester Substrate.

Stand der Technik

Härtbare Epoxidharze werden seit vielen Jahren als Komponenten in Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt. Lange Zeit galten jedoch die Eigenschaften von Beschichtungen, die unter Verwendung wäßriger Epoxidharzdispersionen hergestellt wurden, solchen Beschichtungen, in welchen das Harz in einem organischen Lösungsmittel gelöst verwendet wurde, als unterlegen. Dies wurde hauptsächlich darauf zurückgeführt, daß die verwendeten Emulgatoren - beispielsweise Nonylphenolethoxylate - zur Oberfläche des Filmes wandern und dort dessen Eigenschaften negativ beeinflussen. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, besteht in der Verwendung von sogenannten Reaktivemulgatoren, welche bei der Vernetzung des Epoxidharzes mittels eines Di- oder Polyamines oder eines anderen Härters mit dem Härter reagieren und so Bestandteil der Beschichtung werden. Wäßrige Dispersionen spezieller Reaktivemulgatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt.

In **EP-A-605** und **US-A-4197389** wird ein Härtungsmittel, das ein Umsetzungsprodukt aus a) mindestens einer Polyepoxidverbindung, b) mindestens einem Polyalkylenpolyetherpolyol und c) mindestens einem Polyamin ist beschrieben.

In **EP-A-387418**, **EP-A-714924**, und **US-A-5489630** werden Epoxidhärtungsmittel beschrieben, die durch Umsetzung von Polyalkylenpolyetheraminen mit Di- und/oder Polyepoxidverbindungen zu einem Vorprodukt und Umsetzung dieses Vorproduktes mit einem primären oder sekundären Amin erhalten werden, beschrieben.

In **EP-A-717059** werden Epoxidhärtungsmittel beschrieben, die durch Umsetzung eines Polyalkylenoxidpolyethermonoalkohols mit einem Polyepoxid zu einem Vorprodukt und Umsetzung dieses Vorproduktes mit einem Polyamin erhalten werden, beschrieben.

In **EP-A-717063** werden Epoxidhärtungsmittel beschrieben, die durch Umsetzung eines Polyalkylenoxidmonoamins mit Di- und/oder Polycarbonsäuren zu einem Vorprodukt und Umsetzung dieses Vorproduktes mit einem Di- oder Polyamin erhalten werden, beschrieben.

In **EP-A-709418** wird ein Epoxidhärtungsmittel beschrieben, welches durch Reaktion von (A) einem Polyamine, (B) einer Epoxidgruppen enthaltenden Alkoxypolyethylenpolyetherverbindung und (C) einer hydrophoben Epoxidverbindung erhalten wird.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von Härtern für härtbare Epoxidharze, wobei diese Härter - sofern sie nicht wasserlöslich sind - einerseits in

Wasser selbstdispergierbar sein sollten, sich darüber hinaus aber auch als Dispergatoren für härtbare Epoxidharze in wäßrigen Medien eignen sollten.

Unter "selbstdispergierbar" wird dabei verstanden, daß diese Härter sich in wäßrigen Medien spontan und ohne den Einsatz zusätzlicher Additive wie Emulgier- oder Dispergieradditive dispergieren beziehungsweise emulgieren lassen. Mit anderen Worten: Bei den zu entwickelnden Härtern handelt es sich um solche, die die Eigenschaft haben, in wäßrigen Medien selbstdispergierend und/oder -emulgierend zu sein. Der Einfachheit halber wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung hierfür der Ausdruck "selbstdispergierend" gebraucht.

Die zu entwickelnden Härter sollten insbesondere sogenannte Reaktivhärter sein, also in der Lage sein, über die genannten Eigenschaften - nämlich in Wasser selbstdispergierbar zu sein und sich darüber hinaus als Dispergatoren für härtbare Epoxidharze in wäßrigen Medien zu eignen - hinaus mit härtbaren Epoxidharzen reagieren zu können, also Härter für härtbare Epoxidharze zu sein.

Eine weitere Aufgabenstellung war es, wäßrige Dispersionen selbstdispergierbarer Härter bereitzustellen, die sich durch hohe Lagerstabilität unter praxisüblichen Lagerungsbedingungen auszeichnen sollten.

Eine weitere Aufgabenstellung war die Bereitstellung von Beschichtungs-Zusammensetzungen mit einem Gehalt an einem selbstdispergierbaren Härter, wobei die Beschichtung, die nach dem Härtungsvorgang aus der Beschichtungs-Zusammensetzung resultiert, sich durch ausgezeichnete Eigenschaften auszeichnen sollte.

Überaschenderweise wurde nun gefunden, daß Härter die erhältlich sind durch Umsetzung α,β-ungesättigter Carbonsäureester mit Hydroxyverbindungen,

anschließender Umsetzung des zunächst erhaltenen Zwischenproduktes mit Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxidverbindungen nebst anschließender Umsetzung des dabei erhaltenen Zwischenproduktes mit einem aus dem Stand der Technik bekannten Epoxidharz und anschließender Umsetzung mit ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen die genannten Anforderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zunächst Härter für härtbare Epoxidharze, wobei die Härter dadurch erhältlich sind, daß man

(a) ein oder mehrere α,β-ungesättigte Carbonsäureester (I)

$$R^2R^3C=C(R^4)COOR^1 \qquad (I)$$

worin der Rest R^1 ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, die Reste R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische oder aromatische Gruppen mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-COOR^1$, worin R^1 die oben genannte Bedeutung hat und n eine Zahl im Bereich von 0 und 10 ist, bedeuten, in Gegenwart eines Umesterungskatalysators mit

(b) ein oder mehreren Hydroxyverbindungen umsetzt, wobei man die Verbindungen (a) und (b) in solchen Mengen einsetzt, daß das Äquivalentverhältnis der Hydroxylgruppen in (b) zu den Estergruppen $COOR^1$ in den α,β-ungesättigten Carbonsäureestern (a) im Bereich von 1,5:1 bis 10:1 liegt,

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z1 mit

(c) ein oder mehreren Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen umsetzt, wobei man ein Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den

Aminostickstoffatomen von (c) zu den Estergruppen in der Zwischenverbindung Z1 im Bereich von 10:1 bis 1:10 einstellt,

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z2 anschließend mit

(d) ein oder mehreren Polyepoxiden umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 100 : 1 und 1,5 : 1 einstellt

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z3 anschließend mit

(e) ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Zwischenprodukt Z3 zu den reaktiven H-Atomen an den Aminostickstoffatomen von (e) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20 einstellt.

Die erfindungsgemäßen Härter zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Chemikalien und insbesondere gegenüber Säuren aus. Darüber hinaus weisen sie kurze Topfzeiten auf.

Die erfindungsgemäßen Härter stellen je nach ihrem Molekulargewicht entweder flüssige oder feste Substanzen dar.

Der Ausdruck "Äquivalentverhältnis" ist dem Fachmann geläufig. Der grundlegende Gedanke hinter dem Begriff des Äquivalents ist der, daß man für jede an einer Reaktion beteiligten Substanz die an der angestrebten Reaktion beteiligten reaktiven Gruppen betrachtet. Durch die Angabe eines Äquivalentverhältnisses drückt man dann aus, in welchem Zahlenverhältnis die Gesamtheit der reaktiven Gruppen der eingesetzten Verbindungen (x) und (y) zueinander stehen. Dabei ist darauf zu achten, daß unter einer reaktiven Gruppe die kleinstmögliche reaktionsfähige Gruppe zu verstehen ist - der Begriff der reaktiven Gruppe ist also nicht deckungsgleich mit dem Begriff der funktionellen Gruppe.

Bei H-aciden Verbindungen bedeutet das etwa, daß zwar OH-Gruppen oder NH-Gruppen solche reaktiven Gruppen darstellen, nicht aber NH_2-Gruppen, bei denen zwei reaktive H-Atome am selben Stickstoffatom sitzen. Hier werden sinnvollerweise innerhalb der funktionellen Gruppe NH_2 die beiden Wasserstoffatome als reaktive Gruppe betrachtet, so daß die funktionelle Gruppe NH_2 zwei reaktive Gruppen, nämlich die Wasserstoffatome, aufweist.

In einer Ausführungsform setzt man die Zwischenverbindung Z1 und die Verbindung (c) in solchen Mengen ein, daß das Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu den Estergruppen in der Zwischenverbindung Z1 im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4 und insbesondere von 2,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

In einer Ausführungsform stellt man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 50:1 bis 10:1 ein.

Beispiele für die erfindungsgemäß einzusetzenden **α,β-ungesättigten Carbonsäureester (a)** der oben genannten Struktur (I) sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Fumarsäure-dimethylester, Fumarsäurediethylester, Itaconsäuredimethylester, Itaconsäurediethylester. Besonders bevorzugt sind dabei als Verbindungen (a) Maleinsäuredialkylester, insbesondere Maleinsäurediethylester und Maleinsäuredimethylester.

Die Hydroxyverbindungen (b) können aliphatisch oder aromatisch sein. Die Verbindungen (b) sollten inert gegenüber Umesterungskatalysatoren sein.

Beispiele für geeignete **aromatische Verbindungen (b)** sind: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Isomerengemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-dihydroxy-diphenylcyclohexan, 4,4'-dihydroxy-3,3-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxy-benzophenol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxy-phenyl)-sulfon u.a. sowie die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen. Bisphenol A ist als aromatische Verbindung (b) bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man die Hydroxyverbindungen (b) aus der Klasse der Fettalkohole, Alkandiole und Polyetherdiole. Gewünschtenfalls können diese Verbindungen auch alkoxyliert sein.

Bei den **Fettalkoholen** handelt es sich um primäre Alkohole mit 6 bis 36 C-Atomen, die gesättigt oder olefinisch ungesättigt sein können. Beispiele für geeignete Fettalkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, Pelargonalkohol, Decanol, Undecanol, Laurylalkohol, Tridecanol, Myristinalkohol, Pentadecanol, Palmitylalkohol, Heptadecanol, Stearylalkohol, Nonadecanol, Arachidylalkohol, Heneicosanol, Behenylalkohol, Tricosanol, Lignocerylalkohol, 10-Undecanol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol.

Bei den **Alkandiolen** handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Struktur $HOCH_2$-R^5-CH_2OH, worin der Rest R^5 ein hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann und gegebenenfalls auch aromatische Strukturelemente enthalten kann. Beispiele sind 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol und 1,8-Octandiol, ferner Polyoxytetramethylendiole - auch als Polytetrahydrofurane bekannt - sowie die

sogenannten Dimerdiole. Die Dimerdiole sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ganz besonders bevorzugt.

Dimerdiole sind seit langem bekannte und im Handel erhältliche Verbindungen, die beispielsweise durch Reduktion von Dimerfettsäureestern gewonnen werden. Die diesen Dimerfettsäureestern zu Grunde liegenden Dimerfettsäuren sind Carbonsäuren, die durch Oligomerisierung ungesättigter Carbonsäuren, in der Regel Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Erucasäure und dergleichen, zugänglich sind. Üblicherweise erfolgt die Oligomerisierung bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators aus etwa Tonerde. Die dabei erhaltenen Substanzen - Dimerfettsäuren technischer Qualität - stellen Gemische dar, wobei die Dimerisierungsprodukte überwiegen. Jedoch sind auch geringe Anteile höherer Oligomerer, insbesondere die Trimerfettsäuren, enthalten. Dimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden in verschiedenen Zusammensetzungen und Qualitäten angeboten. Zu Dimerfettsäuren existiert eine reichhaltige Literatur. Beispielhaft seien hier folgende Artikel zitiert: **Fette & Öle 26 (1994), Seiten 47-51; Speciality Chemicals 1984 (Mai-Heft), Seiten 17,18, 22-24.** Dimerdiole sind in der Fachwelt gut bekannt. Beispielhaft sei hierzu auf einen jüngeren Artikel verwiesen, in dem unter anderem Herstellung, Struktur und Chemie der Dimerdiole behandelt werden: **Fat Sci. Technol. 95 (1993) Nr.3, Seiten 91 - 94**. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Dimerdiole bevorzugt, die einen Dimergehalt von mindestens 50% und insbesondere 75% aufweisen und bei denen die Zahl der C-Atome pro Dimermolekül überwiegend im Bereich von 36 bis 44 liegt.

Unter **Polyetherdiolen** werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Diole der allgemeinen Struktur $HOCH_2$-R^6-CH_2OH verstanden, worin der Rest R^6 ein hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann und gegebenenfalls auch aromatische Strukturelemente

enthalten kann und bei dem zwingend ein oder mehrere CH_2-Einheiten jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind.

Eine besonders attraktive Klasse von Polyetherdiolen ist durch Alkoxylierung von Alkandiolen wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol und 1,8-Octandiol, Polyoxytetramethylendiolen (Polytetrahydrofuranen) und Dimerdiolen zugänglich. Bei der Herstellung dieser alkoxylierten Diole geht man üblicherweise wie folgt vor: In einem ersten Schritt bringt man das gewünschte Diol mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Kontakt und setzt dieses Gemisch in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C um. Auf diese Weise werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) an das eingesetzte Diol erhalten. Bei den Additionsprodukten handelt es sich mithin um EO-Addukte oder um PO-Addukte oder um EO/PO-Addukte an das jeweilige Diol; bei den EO/PO-Addukten kann dabei die Anlagerung von EO und PO statistisch oder blockweise erfolgen.

Als **Umesterungskatalysatoren** kommen für die Umsetzung der Verbindungen (a) und (b) an sich alle dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Umesterungskatalysatoren in Frage. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Natriummethylat, Dibutylzinndiacetat, Tetraisopropylorthotitanat. Die Katalysatoren können nach der Umesterung gewünschtenfalls deaktiviert werden, dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

Als **Aminokomponenten (c)** dienen Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen. Darunter ist zu verstehen, daß diese Verbindungen einerseits ein, zwei oder mehrere Amino-Funktionen (NH- bzw. NH_2-Funktionen), andererseits Alkylenoxid-Bausteine enthalten. Bei den letztgenannten Bausteinen handelt es sich insbesondere um Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, wobei

Ethylenoxid und Propylenoxid besonders bevorzugt sind. Die Verbindungen (c) sind zumindest teilweise bei 20 °C in Wasser lösliche Substanzen.

Die Herstellung der Verbindungen (c) ist aus dem Stand der Technik bekannt und schließt die Umsetzung von Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Alkylenoxiden ein, nebst anschließender Umwandlung der resultierenden terminalen Hydroxylgruppen in Aminogruppen.

Bezüglich der Umsetzung von Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Alkylenoxiden sind die Ethoxylierung und die Propoxylierung von besonderer Bedeutung. Hierbei geht man üblicherweise wie folgt vor: In einem ersten Schritt bringt man die gewünschte Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Kontakt und setzt dieses Gemisch in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C um. Auf diese Weise werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) erhalten. Bei den Additionsprodukten handelt es sich vorzugsweise um EO-Addukte oder um PO-Addukte oder um EO/PO-Addukte an die jeweilige Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindung; bei den EO/PO-Addukten kann dabei die Anlagerung von EO und PO statistisch oder blockweise erfolgen.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindungen (c) Substanzen der allgemeinen Struktur R^8-O-R^9-$CH_2CH(R^{10})$-NH_2 ein. Darin bedeuten:

- R^8 eine einwertige organische Gruppe mit 1-12 C-Atomen, die aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein kann
- R^9 eine Polyoxyalkylengruppe, die aus 5-200 Polyoxyalkyleneinheiten, insbesondere EO- und/oder PO-Einheiten, aufgebaut ist
- R^{10} Wasserstoff oder ein aliphatischer Rest mit bis zu 4 C-Atomen.

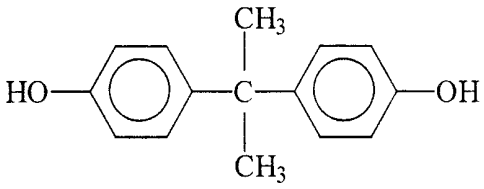
Besonders geeignete Vertreter der Verbindungen (c) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die dem Fachmann bekannten "Jeffamine" , bei denen es sich um handelsübliche Substanzen handelt. Beispielhaft sei hier "Jeffamin 2070" genannt, das nach Angaben der Firma Texaco durch Umsetzung von Methanol mit Ethylenoxid und Propylenoxid nebst Umwandlung der terminalen Hydroxylgruppen des zunächst erhaltenen Zwischenproduktes in Amingruppen hergestellt wird (vergleiche **WO 96/20971**, Seite 10, Zeilen 12-15).

Die Verbindungen (c) haben vorzugsweise mittlere Molekulargewichte (Zahlenmittel; Mn) im Bereich von 148 bis 5000, insbesondere zwischen 400 und 2000.

Bei den **Epoxidverbindungen (d)** handelt es sich um Polyepoxide mit im Mittel mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Diese Epoxidverbindungen können dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und auch Hydroxylgruppen aufweisen. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- und Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Ethergruppierungen und ähnliche. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Epoxidverbindungen um Polyglycidylether auf der Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen, Phenolen Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolacken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwehrtigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren). Die Epoxidäquivalentgewichte dieser Epoxidverbindungen liegen vorzugsweise zwischen 160 und 500, insbesondere zwischen 170 und 250. Das Epoxidäquivalentgewicht einer Substanz ist dabei als diejenige Menge der Substanz (in Gramm) definiert, welche 1 mol Oxiranringe enthält.

Als mehrwertige Phenole kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage:

Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Isomerengemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-dihydroxy-diphenylcyclohexan, 4,4'-dihydroxy-3,3-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxy-benzophenol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxy-phenyl)-sulfon u.a. sowie die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen; Bisphenol A ist dabei ganz besonderes bevorzugt.



Bisphenol A

Auch die Polyglycidylether von mehrwertigen Alkoholen sind als Verbindungen (d) geeignet. Als Beispiele derartiger mehrwertiger Alkohole seien Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Polyoxypropylenglykole (n = 1 - 20), 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin und Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan genannt.

Es können auch Polyglycidylether von Polycarbonsäuren als Verbindungen (d) verwendet werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierte Linolensäure, erhält. Beispiele sind Adipinsäurediglycidylester, Phthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäure-diglycidylester.

Eine ausführliche Aufzählung geeigneter Epoxidverbindungen (d) findet sich in:

- **A.M. Paquin, Handbuch „Epoxidverbindungen und Epoxidharze“,** Springer-Verlag, Berlin 1958, Kapitel V, Seiten 308 bis 461; ferner in:
- **Lee, Neville „Handbook of Epoxy Resins“**, 1967, Kapitel 2, Seiten 2-1 bis 2-33.

Es können auch Mischungen von mehreren Epoxidverbindungen (d) verwendet werden.

Als **Amine (e)** kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung primäre und/oder sekundäre Amine zum Einsatz. Vorzugsweise setzt man als Amine (e) Polyamine mit mindestens zwei Stickstoffatomen und mindestens zwei aktiven Amino-Wasserstoffatomen pro Molekül ein. Es können aliphatische, aromatische, aliphatisch-aromatische, cycloaliphatische und heterocyclische Di- und Polyamine benutzt werden.

Beispiele für geeignete Amine (e) sind: Polyethylenamine (Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, usw.), 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, 1,3-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 3,3,5-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 3,5,5-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, Bis(3-aminopropyl)amin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethandiamin, N-(3-aminopropyl)-1,2-ethandiamin, 1,2-diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylpiperazine, die Poly(alkylenoxid)diamine und Triamine (wie z.B. Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001), meta-Xylylendiamin, Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Toluoldiamin, Isophorondiamin,

3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,4'-Diaminodicyclohexylmethan, die Mischung der über eine Methylenbrücke verknüpften Poly(cyclohexyl-aromischen)amine (auch als MBPCAA bekannt) und und Polyaminoamide.

Des weiteren kommen als Verbindungen (e) auch die Reaktionsprodukte der Umsetzung der gerade genannten Amine mit den oben beschriebenen α,β-ungesättigten Carbonsäureestern (a) in Frage, ferner die Reaktionsprodukte der Umsetzung gerade genannten Amine mit den oben beschriebenen Polyepoxidverbindungen (d).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Härtern für härtbare Epoxidharze, wobei man

(a) ein oder mehrere α,β-ungesättigte Carbonsäureester (I)

$$R^2R^3C=C(R^4)COOR^1 \qquad (I)$$

worin der Rest R^1 ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, die Reste R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische oder aromatische Gruppen mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-COOR^1$, worin R^1 die oben genannte Bedeutung hat und n eine Zahl im Bereich von 0 und 10 ist, bedeuten, in Gegenwart eines Umesterungskatalysators mit

(b) ein oder mehreren Hydroxyverbindungen umsetzt, wobei man die Verbindungen (a) und (b) in solchen Mengen einsetzt, daß das Äquivalentverhältnis der Hydroxylgruppen in (b) zu den Estergruppen $COOR^1$

in den α,β-ungesättigten Carbonsäureestern (a) im Bereich von 1,5:1 bis 10:1 liegt,

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z1 mit

(c) ein oder mehreren Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen umsetzt, wobei man ein Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu den Estergruppen in der Zwischenverbindung Z1 im Bereich von 10:1 bis 1:10 liegt,

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z2 anschließend mit

(d) ein oder mehreren Polyepoxiden umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 100 : 1 und 1,5 : 1 einstellt

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z3 anschließend mit

(e) ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Zwischenprodukt Z3 zu den reaktiven H-Atomen an den Aminostickstoffatomen von (e) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20 einstellt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Dispersionen mit einem Gehalt an den erfindungsgemäßen Härtern. Vorzugsweise liegt der Gehalt an den erfindungsgemäßen Härtern in diesen Dispersionen im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Dispersion.

Wäßrige Dispersionen mit einem Gehalt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Härter zeichnen sich in vielen Fällen durch sehr geringe mittlere Teilchengrößen aus, die im Bereich von etwa 500 nm oder weniger liegen. Dies führt zu sehr guten Materialeigenschaften der mit diesen Dispersionen hergestellten Beschichtungen. Besonders gute Materialeigenschaften werden erhalten, wenn die mittlere Teilchengröße unterhalb von etwa 300 nm liegt. Die

mittlere Teilchengröße ist dabei zu verstehen als Durchschnittswert der Teilchengrößen, der durch Summieren der Werte von n Einzelmessungen und anschließende Division durch n erhalten wird. Die mittleren Teilchengrößen wurden im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels eines "Coulter N4 Plus Submicron Particle Sizer" der Firma Coulter, Miami FL, 33196, USA bestimmt. Dabei wird die Streuung von Laserlicht an einer stark verdünnten Dispersion zur Teilchengrößen-Bestimmung genutzt. Das Gerät führt eine Vielzahl von Einzelmessungen aus und liefert als Ergebnis die mittlere Teilchengröße. Die oben genannten Werte beziehen sich auf Messungen der Streuung unter einem Winkel von 90° relativ zum einfallenden Laserstrahl.

Die erfindungsgemäßen Reaktivhärter eignen sich in Kombination mit geeigneten Epoxidharzen und Zusatzstoffen zur Herstellung von Überzügen, Zwischenbeschichtungen, Anstrichmaterialien, Formmassen und härtbaren Massen für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete. Beispielsweise können sie zur Herstellung von Schutz- und/oder Dekorbeschichtungen auf den unterschiedlichsten, insbesondere rauhen und porösen Substraten, wie z.B. Holz, mineralischen Untergründen (z.B. Beton und Stein), Glas, Kunststoffen (z.B. Polyethylen, Polypropylen), Kompostwerkstoffen, Keramik und vorbehandelten oder nicht vorbehandelten Metallen verwendet werden. Durch ihre guten Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Härter auch hervorragend für die Einschichtlackierung geeignet. Die haftende Überzugsschicht kann als solche unverändert bleiben, sie kann aber auch als Zwischenschicht, also als Unterlage für weitere Beschichtungen, dienen, die wiederum aus demselben oder einem anderen üblichen Beschichtungsmaterial bestehen können. Wegen ihrer guten Verdünnbarkeit und ihrer günstigen Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Härtern bzw. die aus den erfindungsgemäßen Härtern hergestellten Dispersionen auch zur zusätzlichen Verwendung in der Elektrotauchlackierung. eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung der

erfindungsgemäßen Härter zur Herstellung wasserverdünnbarer Klebstoffe. Auch als Bindemittel für textile, organische und/oder anorganische Materialien sind sie einsetzbar. Ferner können sie auch als Zusatz zu Kunststoffzementen dienen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend die Verwendung der erfindungsgemäßen Härter für Systeme (Zusammensetzungen) zur Beschichtung fester Substrate.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Härter zur Aushärtung von Epoxidharzen können auch weitere geeignete Härter (z.B. Polymercaptane, Polyisocyanate, Imidazole, Polyamidoamine und alle Amine (e)) sowie die üblicherweise in der Beschichtungsindustrie verwendeten Zusatzstoffe zum Einsatz kommen.

BEISPIELE

I. Vorprodukte (Harze)

Beispiel 1

17,5 g Diethylmaleinat und 123,0 g Sovermol 908 (Dimerdiol der Firma Henkel Corporation) wurden unter Stickstoff zusammen mit 0,28 g Dibutylzinndiacetat vorgelegt und 2 Stunden auf 200 °C erhitzt. Das bei der Umesterung freiwerdende Ethanol wurde kontinuierlich abdestilliert. Anschließend wurden 200 g Monoaminopolyethylenoxid („Jeffamine M 2070" der Firma Huntsman) bei 80 °C zugetropft und eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 456 g Chemres E 20 (Bisphenol-A basiertes Epoxidharz der Firma Henkel SpA mit einem mittleren Epoxidäquivalentgewicht von ungefähr 190 g) und 0,5 g Triphenylphosphin wurde weitere 2 Stunden auf 180 °C erhitzt.

Beispiel 2

35,0 g Diethylmaleinat und 146,0 g Sovermol 908 wurden unter Stickstoff zusammen mit 0,56 g Dibutylzinndiacetat vorgelegt und 2 Stunden auf 200 °C erhitzt, wobei das bei der Umesterung freiwerdende Ethanol kontinuierlich abdestilliert wurde. Anschließend wurden 200 g Jeffamine M 2070 bei 80 °C zugetropft und eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 912 g Chemres E 20 und 1,0 g Triphenylphosphin wurde für weitere 2 Stunden auf 180 °C erhitzt.

II. Erfindungsgemäße Härter (in Wasser)

Beispiel 3

52,0 g Diethylentriamin (DETA) wurden vorgelegt und 200 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Harzes bei 80 °C zugetropft. Anschließend wurde eine weitere Stunde

bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 252 g Wasser bei 70 °C wurde eine bei Raumtemperatur hochviskose, 50 Gew.-%-ige gelbliche Lösung erhalten.

Beispiel 4

68,1 g m-Xylylendiamin (MXDA) wurden vorgelegt und 200 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Harzes bei 80 °C zugetropft. Anschließend wurde eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 402 g Wasser bei 65 °C unter Rühren wurde eine bei Raumtemperatur hochviskose 40 Gew.-%-ige Dispersion erhalten.

Beispiel 5

69,4 g Diethylentriamin (DETA) wurden vorgelegt und 200 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Harzes bei 80 °C zugetropft. Anschließend wurde eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 g Ethoxypropanol und 249,4 g Wasser bei 70 °C wurde eine bei Raumtemperatur hochviskose, 50 Gew.-%-ige gelbliche Lösung erhalten.

Patentansprüche

1. Härter für härtbare Epoxidharze, wobei diese Härter dadurch erhältlich sind, daß man

   (a) ein oder mehrere α,β-ungesättigte Carbonsäureester (I)

   $$R^2R^3C=C(R^4)COOR^1 \qquad (I)$$

   worin der Rest R^1 ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, die Reste R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische oder aromatische Gruppen mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-COOR^1$, worin R^1 die oben genannte Bedeutung hat und n eine Zahl im Bereich von 0 und 10 ist, bedeuten, in Gegenwart eines Umesterungskatalysators mit

   (b) ein oder mehreren Hydroxyverbindungen umsetzt, wobei man die Verbindungen (a) und (b) in solchen Mengen einsetzt, daß das Äquivalentverhältnis der Hydroxylgruppen in (b) zu den Estergruppen $COOR^1$ in den α,β-ungesättigten Carbonsäureestern (a) im Bereich von 1,5:1 bis 10:1 liegt,

   das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z1 mit

   (c) ein oder mehreren Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen umsetzt, wobei man ein Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu den Estergruppen in der Zwischenverbindung Z1 im Bereich von 10:1 bis 1:10 einstellt,

   das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z2 anschließend mit

   (d) ein oder mehreren Polyepoxiden umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder

Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 100 : 1 und 1,5 : 1 einstellt

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z3 anschließend mit

(e) ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Zwischenprodukt Z3 zu den reaktiven H-Atomen an den Aminostickstoffatomen von (e) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20 einstellt.

2. Härter nach Anspruch 1, wobei man als Komponente (a) ein oder mehrere Maleinsäuredialkylester einsetzt.
3. Härter nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Komponente (b) ein oder mehrere Dimerdiole einsetzt.
4. Härter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man als Komponente (c) ein oder mehrere Monoaminopolyethylenoxid-Verbindungen einsetzt.
5. Wäßrige Dispersionen mit einem Gehalt an einem oder mehreren der Härter gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
6. Wäßrige Dispersionen gemäß Anspruch 5, wobei die mittlere Teilchengröße der dispergierten Teilchen etwa 500 nm oder weniger beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung von Härtern für härtbare Epoxidharze, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) ein oder mehrere α,β-ungesättigte Carbonsäureester (I)

$$R^2R^3C=C(R^4)COOR^1 \qquad (I)$$

worin der Rest R^1 ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, die Reste R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische oder aromatische Gruppen mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-COOR^1$, worin R^1 die oben genannte Bedeutung hat und n eine

Zahl im Bereich von 0 und 10 ist, bedeuten, in Gegenwart eines Umesterungskatalysators mit

(b) ein oder mehreren Hydroxyverbindungen umsetzt, wobei man die Verbindungen (a) und (b) in solchen Mengen einsetzt, daß das Äquivalentverhältnis der Hydroxylgruppen in (b) zu den Estergruppen $COOR^1$ in den α,β-ungesättigten Carbonsäureestern (a) im Bereich von 1,5:1 bis 10:1 liegt,

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z1 mit

(c) ein oder mehreren Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen umsetzt, wobei man ein Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu den Estergruppen in der Zwischenverbindung Z1 im Bereich von 10:1 bis 1:10 einstellt,

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z2 anschließend mit

(d) ein oder mehreren Polyepoxiden umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 100 : 1 und 1,5 : 1 einstellt

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z3 anschließend mit

(e) ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Zwischenprodukt Z3 zu den reaktiven H-Atomen an den Aminostickstoffatomen von (e) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20 einstellt.

8. Verwendung der Härter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 für Systeme zur Herstellung von Beschichtungen fester Substrate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC./EP 99/04448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/18 C08L63/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 231 120 A (SIMONSICK WILLIAM J ET AL) 27 July 1993 (1993-07-27) column 2, line 28 -column 3, line 23 ---	1-8
A	WO 96 20970 A (HENKEL CORP) 11 July 1996 (1996-07-11) ---	1-8
A	EP 0 661 314 A (HOECHST AG) 5 July 1995 (1995-07-05) ---	1-8
A	EP 0 610 787 A (HOECHST AG) 17 August 1994 (1994-08-17) ---	1-8
A	WO 98 25988 A (HESS MICHAEL ;HILLER MICHAEL (DE); SCHNEIDER HORST (DE); SIKA CHEM) 18 June 1998 (1998-06-18) ---	1-8

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 November 1999	17/11/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Andriollo, G

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/04448

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication.where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 000 605 A (HOECHST AG) 7 February 1979 (1979-02-07) cited in the application examples 1A-1C	1-8
A	EP 0 387 418 A (RUETGERSWERKE AG) 19 September 1990 (1990-09-19) cited in the application	1-8
A	EP 0 717 059 A (AIR PROD & CHEM) 19 June 1996 (1996-06-19) cited in the application	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/04448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5231120 A	27-07-1993	CA 2081390 A	20-06-1993
		MX 9207424 A	01-06-1993
WO 9620970 A	11-07-1996	US 5874490 A	23-02-1999
EP 0661314 A	05-07-1995	DE 4343885 A	29-06-1995
		JP 7278242 A	24-10-1995
		US 5548005 A	20-08-1996
EP 0610787 A	17-08-1994	DE 4303562 A	18-08-1994
		JP 6298910 A	25-10-1994
		US 5539023 A	23-07-1996
		US 5587409 A	24-12-1996
WO 9825988 A	18-06-1998	AU 5482298 A	03-07-1998
		CA 2242975 A	18-06-1998
		DE 19751143 A	28-05-1998
		EP 0883638 A	16-12-1998
EP 0000605 A	07-02-1979	IT 1097871 B	31-08-1985
		JP 1383757 C	09-06-1987
		JP 54056700 A	07-05-1979
		JP 61040688 B	10-09-1986
		US 4197389 A	08-04-1980
EP 0387418 A	19-09-1990	DE 3908085 A	20-09-1990
		AT 88208 T	15-04-1993
		ES 2017911 T	16-10-1994
		GR 90300164 T	27-09-1991
		US 5032629 A	16-07-1991
EP 0717059 A	19-06-1996	US 5527839 A	18-06-1996
		JP 8217873 A	27-08-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04448

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G59/18 C08L63/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08L

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 231 120 A (SIMONSICK WILLIAM J ET AL) 27. Juli 1993 (1993-07-27) Spalte 2, Zeile 28 -Spalte 3, Zeile 23 ---	1-8
A	WO 96 20970 A (HENKEL CORP) 11. Juli 1996 (1996-07-11) ---	1-8
A	EP 0 661 314 A (HOECHST AG) 5. Juli 1995 (1995-07-05) ---	1-8
A	EP 0 610 787 A (HOECHST AG) 17. August 1994 (1994-08-17) ---	1-8
A	WO 98 25988 A (HESS MICHAEL ;HILLER MICHAEL (DE); SCHNEIDER HORST (DE); SIKA CHEM) 18. Juni 1998 (1998-06-18) --- -/--	1-8

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. November 1999	17/11/1999

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

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04448

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 000 605 A (HOECHST AG) 7. Februar 1979 (1979-02-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1A-1C	1-8
A	EP 0 387 418 A (RUETGERSWERKE AG) 19. September 1990 (1990-09-19) in der Anmeldung erwähnt	1-8
A	EP 0 717 059 A (AIR PROD & CHEM) 19. Juni 1996 (1996-06-19) in der Anmeldung erwähnt	1-8

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentli[illegible]n, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/04448

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5231120 A	27-07-1993	CA 2081390 A	20-06-1993
		MX 9207424 A	01-06-1993
WO 9620970 A	11-07-1996	US 5874490 A	23-02-1999
EP 0661314 A	05-07-1995	DE 4343885 A	29-06-1995
		JP 7278242 A	24-10-1995
		US 5548005 A	20-08-1996
EP 0610787 A	17-08-1994	DE 4303562 A	18-08-1994
		JP 6298910 A	25-10-1994
		US 5539023 A	23-07-1996
		US 5587409 A	24-12-1996
WO 9825988 A	18-06-1998	AU 5482298 A	03-07-1998
		CA 2242975 A	18-06-1998
		DE 19751143 A	28-05-1998
		EP 0883638 A	16-12-1998
EP 0000605 A	07-02-1979	IT 1097871 B	31-08-1985
		JP 1383757 C	09-06-1987
		JP 54056700 A	07-05-1979
		JP 61040688 B	10-09-1986
		US 4197389 A	08-04-1980
EP 0387418 A	19-09-1990	DE 3908085 A	20-09-1990
		AT 88208 T	15-04-1993
		ES 2017911 T	16-10-1994
		GR 90300164 T	27-09-1991
		US 5032629 A	16-07-1991
EP 0717059 A	19-06-1996	US 5527839 A	18-06-1996
		JP 8217873 A	27-08-1996