

(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  
21. August 2003 (21.08.2003)

PCT

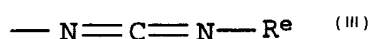
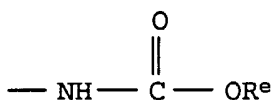
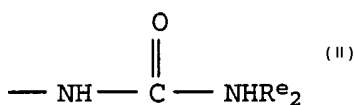
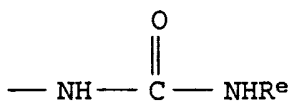
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/068703 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 24/28, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; C08G 18/02, 18/83, 18/28, C09D 175/04, B41M 1/12, C09D 5/44, 179/00, C25D 13/00, C08G 18/79, C08L 79/00, 101/08, C09D 201/00, C09J 179/00, 201/00 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01055 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LICHT, Ulrike [DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE). HÄBERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 15, 67346 Speyer (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 2003 (04.02.2003) (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 06 112.2 13. Februar 2002 (13.02.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS CONSISTING OF POLYCARBODIIMIDES

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN, AUFGEBAUT AUS POLYCARBODIIMIDEN



(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions consisting of polycarbodiimides which essentially carry no carboxyl groups. Said polycarbodiimides are characterised in that (I) they are obtained from polyisocyanates of general formula (I) wherein R<sup>e</sup> represents a bivalent hydrocarbon radical optionally comprising urea, urethane, ester and/or ether groups, obtained by removing the isocyanate groups from a single organic isocyanate or an isocyanate-terminated prepolymer comprising urethane groups and optionally ether or ester groups, whereby when a plurality of R<sup>e</sup> radicals is present in the same molecule, different R<sup>e</sup> radicals corresponding to the cited definition can also be present at the same time, and n represents a number between 1 and 20; or (II) the polycarbodiimides cited are those of general formula (II) wherein n represents a number between 1 and 20, R<sup>e</sup> has the same designation cited in general formula (I), R<sup>d</sup> represents formula (III), and R<sup>e</sup> independently represents C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl or alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl or C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> aralkyl. Between 1 and 4 hydrogen atoms of the R<sup>e</sup> radicals can be substituted by substituents which are inert in relation to carbodiimide groups, and the R<sup>e</sup> radicals must not contain any hydrophilic groups which can cause water dispersibility.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersionen, aufgebaut aus Polycarbodiimiden, die im wesentlichen keine Carboxylgruppen tragen, wobei sich die Polycarbodiimide dadurch auszeichnen, dass diese (I) erhalten werden aus Polyisocyanaten der allgemeinen Formel (I) OCN-(R<sup>e</sup>-N=C=N)<sub>n</sub>-R<sup>e</sup>-NCO in der R<sup>e</sup> für

einen zweiwertigen, ggf. Harnstoff-, Urethan-, Ester- und/oder Ethergruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem einfachen organischen Isocyanat oder einem Urethangruppen und ggf. Ether- oder Estergruppen aufweisenden Präpolymer, das endständige Isocyanatgruppen trägt, erhalten wird, wobei bei Vorliegen von mehreren Resten R<sup>e</sup> im gleichen Molekül gleichzeitig auch unterschiedliche, der genannten Definition entsprechenden Reste R<sup>e</sup> vorliegen können und n für von 1 bis 20 steht, (II) oder dass es sich bei den Polycarbodiimiden um solche der allgemeinen Formel (II) handelt R<sup>d</sup>-(R<sup>e</sup>-N=C=N-R<sup>e</sup>)<sub>n</sub>-R<sup>d</sup> mit n: einer Zahl von 1 bis 20; R<sup>e</sup>: wie bei der allgemeinen Formel (I) definiert, und R<sup>e</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl bzw. Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl bedeutet, wobei 1 bis 4 Wasserstoffatome der Reste R<sup>e</sup> durch gegenüber Carbodiimidgruppen inerten Substituenten substituiert sein können und wobei die Reste R<sup>e</sup> keine hydrophilen Gruppen enthalten sollen, welche eine Wasserdispergierbarkeit bewirken können.



WO 03/068703 A1



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

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

Wässrige Dispersionen, aufgebaut aus Polycarbodiimiden

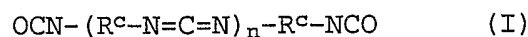
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, aufgebaut aus Polycarbodiimiden, die im wesentlichen keine Carboxylgruppen tragen, wobei sich die Polycarbodiimide dadurch auszeichnen, daß diese

10

I erhalten werden aus Polyisocyanaten der allgemeinen Formel I

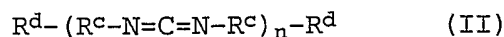


15

in der  $\text{R}^c$  für einen zweiwertigen, ggf. Harnstoff-, Urethan-, Ester- und/oder Ethergruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem einfachen organischen Isocyanat oder einem Urethangruppen und ggf. Ether- oder Estergruppen aufweisenden Präpolymer, das endständige Isocyanatgruppen trägt, erhalten wird, wobei bei Vorliegen von mehreren Resten  $\text{R}^c$  im gleichen Molekül gleichzeitig auch unterschiedliche, der genannten Definition entsprechende Reste  $\text{R}^c$  vorliegen können und  $n$  für von 1 bis 20 steht,

25

II oder daß es sich bei den Polycarbodiimiden um solche der allgemeinen Formel (II) handelt



30

mit

$n$ : einer Zahl von 1 bis 20

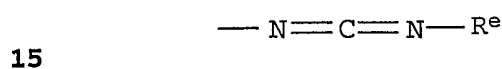
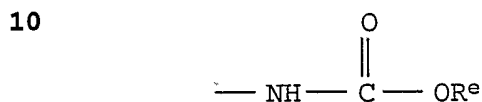
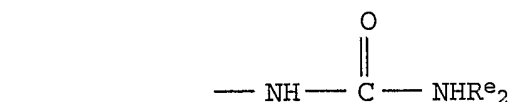
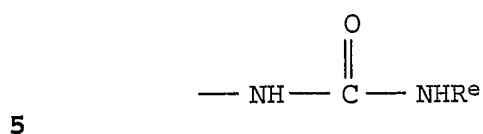
35

$\text{R}^c$ : wie bei der allgemeinen Formel (I) definiert,

40

45

R<sup>d</sup>: — NH<sub>2</sub>



und R<sup>e</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl bzw. Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl bedeutet, wobei 1 bis 4 Wasserstoffatome der Reste R<sup>e</sup> durch gegenüber Carbodiimidgruppen inerten Substituenten substituiert sein können und wobei die Reste R<sup>e</sup> keine hydrophilen Gruppen enthalten sollen, welche eine Wasserdispergierbarkeit bewirken können.

25 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen, deren Verwendung als Bestandteil von Bindemitteln in Klebstoffen, Lacken, Anstrichen, Papierstreichmassen oder in Faservliesen sowie Gegenstände aus Holz, Metall, Textil, Leder oder Kunststoff, die 30 mit der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion behandelt sind.

Carbodiimid-Gruppen reagieren mit Carbonsäuren zu einer N-Acylharnstoffverbindung und sind daher als Vernetzer für solche Polymere gut geeignet, die Carbonsäure-Gruppen aufweisen. Aus diesem 35 Grund werden Polycarbodiimide u.a. als Vernetzer von carboxylathaltigen Latices eingesetzt (US-A 4 419 294; US-A 4 820 863).

Aus der US-A 4 977 219 und der US-A 5 117 059 sind Mischungen einer wässrigen Dispersion eines Carbodiimides und einer wässrigen 40 gen Dispersion eines Emulsions-Polymeren mit Carboxylat-Gruppen bekannt, wobei die erstgenannte Dispersion mit Hilfe üblicher oberflächenaktiver Substanzen stabilisiert wird.

Die US-A 5 574 083 betrifft eine Mischung einer wässrigen Dispersion von Carbodiimiden, wobei die Dispersion durch hydrophile Polyalkylenoxid-Reste, welche die Carbodiimide tragen, stabilisiert

## 3

wird. Diese Dispersionen werden mit wässrigen Dispersionen eines Emulsions-Polymeren mit Carboxylat-Gruppen abgemischt.

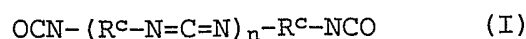
Aus der EP-A 686626 ist bekannt, wasserlösliche Carbodiimide als  
 5 Vernetzer der wässrigen Phase von Emulsionspolymerisaten zuzusetzen. Ein Nachteil dieser Verfahrensweise ist, daß die Carbodiimide durch entsprechende Umsetzung beispielsweise mit ionischen Verbindungen zunächst in eine wasserlösliche Form gebracht werden  
 10 müssen. Weiterhin haben hydrophile Polycarbodiimide den Nachteil, daß ihre Lagerstabilität unzureichend ist und daß sie den mit ihnen vernetzten Filmen eine permanente Hydrophilie verleihen, welche mit einer unerwünschten geringen Wasserfestigkeit einhergeht.

Auf der anderen Seite sind hydrophobe Polycarbodiimide nicht als  
 15 langzeitstabile Emulsionen oder Dispersionen erhältlich, sondern müssen unter Verwendung von Lösungsmitteln erst in die zu vernetzende Dispersion einemulgiert werden, was für den Anwender einen zusätzlichen aufwendigen Schritt bedeutet.

20 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und neue wässrige Dispersionen zu entwickeln, welche Polycarbodiimide enthalten, wobei die wässrigen Dispersionen auch über Monate hinweg ohne Verlust der Vernetzerwirkung haltbar sind und zu wasserfesten, vernetzten  
 25 Filmen verarbeitet werden können.

Demgemäß wurden die eingangs definierten wässrigen Dispersionen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung gefunden. Weiterhin erstreckt sich die vorliegende Erfindung auch auf die Verwendung  
 30 der wässrigen Dispersionen als Bestandteil von Bindemitteln in Klebstoffen, Lacken, Anstrichen, Papierstreichmassen oder in Faserservliesen sowie auf Gegenstände aus Holz, Metall, Textil, Leder oder Kunststoff, die mit solchen wässrigen Dispersionen behandelt sind.

35 Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können aufgebaut sein aus Polycarbodiimiden, die im wesentlichen keine Carboxylgruppen tragen, wobei sich die Polycarbodiimide u.a. dadurch auszeichnen, daß diese erhalten werden aus Polyisocyanaten der all-  
 40 gemeinen Formel I

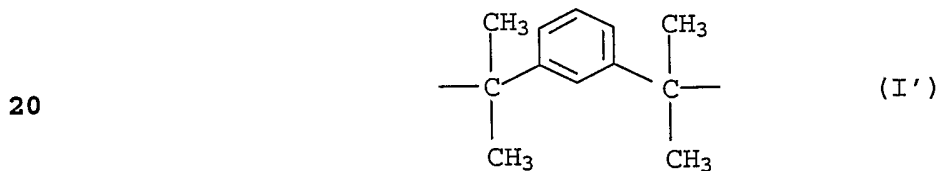


in der  $\text{R}^c$  für einen zweiwertigen, ggf. Harnstoff-, Urethan-,  
 45 Ester- und/oder Ethergruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem einfachen organischen Isocyanat oder einem Urethangruppen und ggf. Ether-

## 4

oder Estergruppen aufweisenden Präpolymer, das endständige Iso-  
cyanatgruppen trägt, erhalten wird, wobei bei Vorliegen von meh-  
reren Resten R<sup>c</sup> im gleichen Molekül gleichzeitig auch unterschied-  
liche, der genannten Definition entsprechende Reste R<sup>c</sup> vorliegen  
5 können und n für von 1 bis 20 steht.

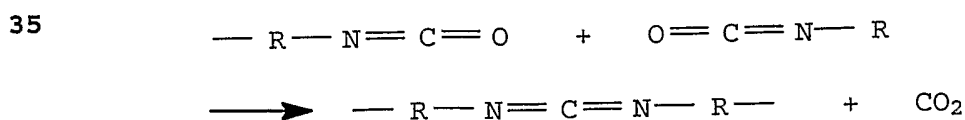
Vorzugsweise werden die Polycarbodiimide aus solchen Polyisocya-  
naten der allgemeinen Formel I erhalten, bei denen n für eine  
Zahl von 2 bis 10 steht und R<sup>c</sup> einen zweiwertigen, 2 bis 50 C-  
10 Atome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Besonders be-  
vorzugt steht R<sup>c</sup> für einen zweiwertigen, 4 bis 20 C-Atome aufwei-  
senden Kohlenwasserstoffrest ohne weitere funktionelle Gruppen,  
wie zum Beispiel Harnstoff-, Urethan-, Ester- oder Ethergruppen.  
Ganz besonders bevorzugt sind dabei solche Polycarbodiimide, wel-  
15 che sich von Polyisocyanaten der allgemeinen Formel I ableiten,  
bei denen R<sup>c</sup> für eine Gruppe der Formel (I')



steht (Tetramethylxylylengruppe).

25 Bevorzugt leiten sich die Reste R<sup>c</sup> in der allgemeinen Formel I  
durch Abstraktion der Isocyanatgruppen von Monomeren ab, bei  
denen es sich um Diisocyanate handelt, die üblicherweise in der  
Polyurethanchemie eingesetzt werden.

30 Allgemein betrachtet sind Carbodiimid-Gruppen in einfacher Weise  
aus zwei Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid  
erhältlich:



40 Ausgehend von Diisocyanaten sind so oligomere Verbindungen mit  
mehreren Carbodiimidgruppen und gegebenenfalls Isocyanatgruppen,  
insbesondere endständigen Isocyanatgruppen, erhältlich.

Die noch vorhandenen Isocyanatgruppen können z.B. mit Alkoholen,  
45 Thiolen, primären oder sekundären Aminen weiter umgesetzt werden,  
unter Bildung von Urethan, Thiourethan oder Harnstoffgruppen.  
Bevorzugt enthalten die Alkohole, Thiole, primären und sekundären

## 5

Amine außer Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primären bzw. sekundären Aminogruppen keine weiteren funktionellen Gruppen. Die Carbodiimide können daher Isocyanatgruppen und deren vorstehende Umsetzungsprodukte enthalten.

5

Bevorzugt sind Polycarbodiimide, die unter Kohlendioxidabspaltung aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten erhältlich sind.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polycarbodiimide werden dabei vorzugsweise in der Weise hergestellt, dass man Polyisocyanate der allgemeinen Formel I bei Temperaturen von 50 bis 200°C, insbesondere von 100 bis 190°C unter Kohlendioxidentwicklung kondensiert.

15 Als Diisocyanate in Betracht kommen vorzugsweise Diisocyanate  $X(NCO)_2$ , wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodec-

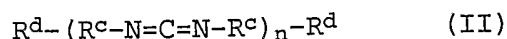
20 methylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Die Herstellung der Polycarbodiimide aus Diisocyanaten ist an sich bekannt und wird beispielsweise in den US-A 2 840 589, US-A 2 941 966 und der EP-A 628541 beschrieben. Besonders schonend und frei von Nebenprodukten lassen sich Polycarbodiimide der allgemeinen Formel I auch durch eine Heterogenkatalyse gemäß der DE-A 2 504 400 und der DE-A 2 552 350 herstellen. Die Carbodiimidisierung von Diisocyanaten in Gegenwart sehr geringer Mengen an Phospholenoxid unter anschließender Blockierung des Katalysators mit Säurechloriden ist u.a. Gegenstand der DE-A 2 653 120.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können auch aufgebaut sein aus Polycarbodiimiden, die im wesentlichen keine Carboxylgruppen tragen, wobei sich die Polycarbodiimide dadurch aus-

## 6

zeichnen, daß es sich bei ihnen um solche der allgemeinen Formel (II) handelt,



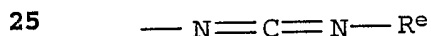
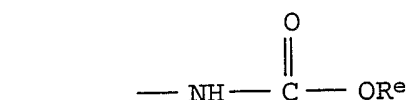
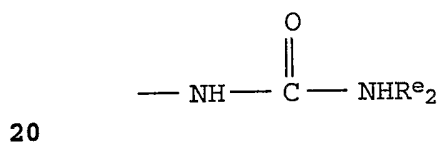
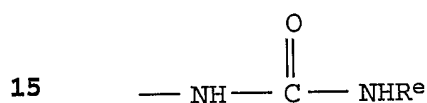
5

mit

n: einer Zahl von 1 bis 20

10  $R^c$ : wie bei der allgemeinen Formel (I) definiert,

$R^d$ : — NH<sub>2</sub>



und  $R^e$  unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl bzw. Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl bedeutet, wobei 1 bis 4 Wasserstoffatome der Reste  $R^e$  durch gegen-

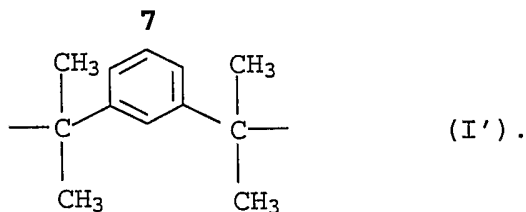
30 über Carbodiimidgruppen inertem Substituenten substituiert sein können und wobei die Reste  $R^e$  keine hydrophilen Gruppen enthalten sollen, welche eine Wasserdispergierbarkeit bewirken können. Unter der Bezeichnung "hydrophile Gruppen" sollen dabei solche Gruppen gemeint sein, die geeignet sind, in die wässrige Phase

35 einzudringen und zu verbleiben.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen solche Polycarbodiimide, bei denen in der allgemeinen Formel II  $R^c$  für einen zweiwertigen, 2 bis 50 C-Atome, insbesondere 4 bis 20

40 C-Atome, aufweisenden Kohlenwasserstoffrest steht. Ganz besonders bevorzugt steht  $R^c$  für einen Rest der Formel I'

45



5

Bevorzugt eingesetzte Polycarbodiimide weisen als Reste R<sup>d</sup> insbesondere eine Urethanbrücke und als Reste R<sup>e</sup> insbesondere eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl- oder Alkenylbrücke auf.

10

Die Herstellung derartiger Polycarbodiimide der allgemeinen Formel II erfolgt üblicherweise durch Abspaltung von Kohlendioxid aus zwei Isocyanatgruppen, ausgehend von geeigneten Diisocyanaten, analog der Herstellung der Polycarbodiimide ausgehend von

15 Polyisocyanaten der allgemeinen Formel I.

Es empfiehlt sich, in den wässrigen Dispersionen solche Polycarbodiimide der allgemeinen Formel II einzusetzen, die keine ionischen Gruppen oder keine Polyalkylenoxidgruppen mit mehr als 5

20 Ethylenoxid-Einheiten enthalten.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen sind vorzugsweise nach einem Verfahren zugänglich, bei dem zunächst aus einem geeigneten Diisocyanat durch Erhitzen auf Temperaturen von 50 bis

25 200°C, insbesondere von 100 bis 190°C und unter Abspaltung von Kohlendioxid ein Polycarbodiimid hergestellt wird und dieses dann auf Temperaturen von 20 bis 100°C, insbesondere von 60 bis 80°C bis zu einer dünnflüssigen Schmelze erhitzt wird. Die so erhaltene Schmelze wird anschließend mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren oder Schutzkolloiden in Wasser emulgiert. Es können auch

30 mit Wasser nichtmischbare Lösungsmittel verwendet werden, die nach der Emulgierung abdestilliert werden oder im Produkt verbleiben. Vorzugsweise kommt man ohne diese aus.

35 Bei der Emulgierung in Wasser entstehen emulgierte Monomertröpfchen mit einem Durchmesser von bis zu 50 µm; die Carbodiimide sind in diesen Monomertröpfchen gelöst bzw. dispergiert.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen zeichnen sich u.a. dadurch aus, dass die Polycarbodiimide in Form einer Miniemulsion in Wasser vorliegen können, was bedeutet, dass die Polycarbodiimide in emulgierten Teilchen eines Teilchendurchmessers von bis zu 5 µm, insbesondere von bis zu 1 µm in Wasser vorhanden sind. Zur Herstellung der Miniemulsion werden die Teilchen, in denen

45 sich die Polycarbodiimide befinden, einer starken Scherung ausgesetzt, wodurch diese dispergieren. Eine solche starke Scherung kann u.a. durch Hochdruckhomogenisierung, durch Ultraschall oder

aber durch Strahldispersatoren erreicht werden. Bevorzugt wird hierbei mit Ultraschall gearbeitet.

Aus der durch Erhitzen des Polycarbodiimids erhaltenen Schmelze wird bevorzugt eine Voremulsion in Wasser hergestellt, das eine wirksame Menge an Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden enthält. Dann wird üblicherweise unter Einsatz von Ultraschall oder eines Hochdruckhomogenisators die Emulsion hergestellt. Dies erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, insbesondere von 60 bis 80°C und richtet sich nach der Viskosität der Schmelze und der Empfindlichkeit der Emulsion.

Die Polycarbodiimide werden üblicherweise mit Hilfe geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden in Wasser emulgiert. Dabei werden wie bei der Emulsionspolymerisation üblich u.a. ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von geeigneten Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, LumitenE 3065 oder Steinapol® NLS.

5

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase verwendet.

Bei der Erwärmung des Polycarbodiimids bis zur dünnflüssigen Schmelze kann es sich empfehlen, diese mit einem zusätzlichen hydrophoben, d.h. wasserunlöslichen Material zu versetzen, welches durch eine Wasserlöslichkeit von  $< 10^{-5}$  g/l, bevorzugt von  $< 10^{-7}$  g/l gekennzeichnet ist. Das hydrophobe Material kann dabei in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-% hinzugesetzt werden. Beispiele für derartige hydrophobe Materialien sind u.a. Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan, halogenierte Kohlenwasserstoffe beispielsweise Fluorkohlenwasserstoffe, Silane, Organosilane, Siloxane, langkettige Ester, Öle wie z.B. Pflanzenöl, hydrophobe Farbstoffmoleküle, verkappte Isocyanate sowie oligomere Polymerisation-, Polykondensation- und Polyadditionsprodukte.

Im Falle der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion sind geeignete hydrophobe Materialien auch höhermolekulare Vertreter aus der Oligomerenverteilung der zu emulgierenden Substanz, so daß auf einen entsprechenden Fremdstoff verzichtet werden kann. Ebenfalls geeignete hydrophobe Materialien sind Strukturen der allgemeinen Formeln I oder II, wobei die Reste R<sup>c</sup> und/oder R<sup>e</sup> jeweils für ein langkettiges Alkan stehen, insbesondere für ein Alkan mit 10 bis 20 C-Atomen.

Weiterhin kann es sich empfehlen, das aus dem Diisocyanat entstehende Polycarbodiimid nach seiner Herstellung noch mit einem Alkohol zu einem Carbodiimid-Gruppen enthaltenen Polyurethan umzusetzen. Dies kann bei Temperaturen von 20 bis 120°C, insbesondere von 60 bis 80°C erfolgen. Auf diese Weise entsteht ein sogenanntes Polycarbodiimidurethan.

Hierfür geeignete Alkohole sind zum einen niedermolekulare Monoalkohole oder auch Diole mit einem Molekulargewicht von etwa 32 bis 500, insbesondere von 62 bis 300 g/mol. Vorzugsweise verwendet man dabei kurzkettige Monoalkohole also verzweigte oder unverzweigte Monoalkohole mit 6 bis 30 C-Atomen wie 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, oder aber Dodecanol, Behenol sowie Stearylalkohol oder Oleylalkohol.

## 10

Darüber hinaus können die erhaltenen Polycarbodiimide auch mit höhermolekularen Alkoholen mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis 3000 g/mol umgesetzt werden. Hierfür eignen sich u.a.

5 Polyesterpolyole, Polyetherdiole oder aber Polyhydroxyolefine.

Die Umsetzung des Polycarbodiimids mit den Alkoholen kann mit Hilfe von organischen Metallverbindungen des Zinns, beispielsweise mit Hilfe von Dibutylzinndilaurat, katalysiert werden.

## 10

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen reagieren gut mit Carbonsäure-Gruppen und eignen sich so als Vernetzersystem von carboxylathaltigen Polymeren. Die wässrigen Dispersionen sind dabei auch über Monate hinweg haltbar, also lagerstabil und können

15 mit wässrigen carboxylhaltigen Polymeren zu wasserfesten, vernetzten Filmen verarbeitet werden. Sie sind ohne großen Aufwand leicht herstellbar.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen eignen sich insbesondere als Bestandteil von Bindemitteln für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel, z.B. für Klebstoffe, Lacke, Anstriche, Papierstreichmassen oder als Bindemittel für Faser-  
vliese, d.h. in allen Fällen, in denen eine Vernetzung und Erhöhung der inneren Festigkeit (Kohäsion) gewünscht ist.

## 25

Je nach Verwendungszweck kann die wässrige Dispersion Zusatzstoffe wie Verdicker, Verlaufshilfsmittel, Pigmente oder Füllstoffe, Fungizide etc. enthalten.

30 Bei der Verwendung als Klebstoff können die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen neben obengenannten Zusatzstoffen noch spezielle, in der Klebstofftechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Verdickungsmittel, Weichmacher oder auch klebrigmachende Harze wie z.B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kolophoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze.

35

Polymer-Dispersionen, welche als Klebstoff Verwendung finden, enthalten besonders bevorzugt Alkyl(meth)acrylate als Hauptmonomere im Polymer. Bevorzugte Anwendungen im Klebstoffgebiet sind

40 auch Kaschierklebstoffe, z.B. für die Verbund- und Glanzfolienkaschierung (Verklebung von transparenten Folien mit Papier oder Karton).

## 45

## 11

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können nach üblichen Verfahren auf die zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Substrate aufgebracht werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen lassen sich insbesondere mit Gegenständen aus Holz, Metall, Textil, Leder oder Kunststoffe verkleben, imprägnieren oder beschichten.

## Beispiele

10

## I. Herstellung eines Diisocyanatocarbodiimids aus TMXDI

- 750 Gew.-Teile (3,1 mol) 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanatoethyl)-benzol (TMXDI) mit einem NCO-Gehalt von 34,4 Gew.-% wurden  
15 in Gegenwart von 1,5 Gew.-Teilen, bezogen auf das Isocyanat, 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid auf 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter mäßiger Kohlendioxid-Entwicklung kondensiert. Nach Erreichen eines NCO-Gehaltes der Reaktionsmischung von ca. 11 Gew.-% wurden Reste von nicht umgesetztem TMXDI bei einer  
20 Temperatur von 180°C unter vermindertem Druck abdestilliert.

Man erhielt eine Mischung von Carbodiimiden mit einem NCO-Gehalt von 8,0 Gew.-%, die einen Gehalt an -N=C=N-Gruppen von ca. 15 Gew.-%, einen Schmelzpunkt < 30°C und eine Jodfarbzahl von 5  
25 bis 7 gemessen nach DIN 6162 aufwies.

## II. Herstellung von Polycarbodiimidurethanen

## Beispiel 1

30

## Polycarbodiimidurethan mit Oleylalkohol

- In einem Rührkolben wurden 300 g TMXDI-CDI, d.h. das Polycarbodiimid aus I, 180 g Oleylalkohol und 0,1 g Dibutylzinndilaurat  
35 (DBTL) bei 100°C 240 min lang gerührt. Der NCO-Gehalt des erhaltenen viskosen Öls wurde titrimetrisch zu 0,03 Gew.-% bestimmt.

## Beispiel 2

- 40 Polycarbodiimidurethan mit Stearylalkohol

- In einem Rührkolben wurden 519 g TMXDI-CDI, d.h. das Polycarbodiimid aus I, 257 g Stearylalkohol und 0,1 g DBTL bei 100°C  
240 min lang gerührt. Der NCO-Gehalt des erhaltenen viskosen Öls  
45 wurde titrimetrisch zu 0,01 Gew.-% bestimmt.

## 12

## Beispiel 3

## Polycarbodiimidurethan mit Methyldiglykol

- 5 In einem Rührkolben wurden 800 g TMXDI-CDI, d.h. das Polycarbodiimid aus I, 182 g Methyldiglykol und 0,1 g DBTL bei 140°C 120 min lang gerührt. Der NCO-Gehalt des erhaltenen viskosen Öls wurde titrimetrisch zu 0,01 Gew.-% bestimmt.

## 10 Beispiel 4

## Polycarbodiimidurethan mit Ethylhexanol

- 15 In einem Rührkolben wurden 300 g TMXDI-CDI, d.h. das Polycarbodiimid aus I, 74,4 g 2-Ethylhexanol und 0,1 g DBTL bei 100°C 180 min lang gerührt. Der NCO-Gehalt des erhaltenen viskosen Öls wurde titrimetrisch zu 0,05 Gew.-% bestimmt.

## III. Herstellung der Miniemulsion (wässrige Dispersion)

## 20

## Miniemulsion 1a

- 50 g des Polycarbodiimidurethans aus dem Beispiel 1 wurden auf 70°C erwärmt und mit 200 g heißem VE-Wasser gemischt, das 3 g  
25 Steinapol NLS 15 %ig (Na-Laurylsulfat) als Emulgator enthielt. Die Mischung wurde mit einem Magnetührstäbchen bei 70°C 5 Minuten im Wasserbad gerührt und danach im heißen Wasserbad mit einem Ultraschallstab (Branson Sonifier) 10 Minuten lang beschallt. Nach  
30 Filtration über ein 40 µm Filter wurde die Teilchengröße zu 300 nm bestimmt.

## Miniemulsion 1b

- 100 g des Polycarbodiimidurethans aus Beispiel 1 wurden auf 70°C  
35 erwärmt, mit 2,5 g Oleylalkohol gemischt und mit 400 g heißem VE-Wasser gemischt, das 6 g Steinapol NLS 15 %ig als Emulgator enthält. Die Mischung wurde mit einem Ultraturrax (IKA T25, 24000 U/min) bei 70°C 3 min im Wasserbad homogenisiert und über ein 125 µm  
40 Druckfilter gereinigt. Danach wurde die Voremulsion 3 mal ohne Kühlung durch einen Hochdruckhomogenisator (Firma Microfluidics) gefahren. Nach Filtration über ein 40 µm Filter wurde die Teilchengröße zu 316 nm bestimmt.

## 13

## Miniemulsion 2

50 g des Polycarbodiimidurethans aus Beispiel 2 wurden auf 70°C erwärmt, mit 1,25 g Hexadecan gemischt und bei 70°C 1 h gerührt.

5 Dann wurde 200 g heißes VE-Wasser zugegeben, das 3 g Steinapol NLS 15 %ig als Emulgator enthält. Die Mischung wurde mit einem Magnetrührstäbchen bei 70°C 5 min im Wasserbad gerührt und danach im heißen Wasserbad mit einer Ultraschallstab (Branson Sonifier) 10 min beschallt. Nach Filtration über ein 40 µ Filter wurde die

10 Teilchengröße zu 321 nm bestimmt.

## Miniemulsion 3

50 g des Polycarbodiimidurethans aus Beispiel 3 wurden auf 70°C

15 erwärmt, mit 2,5 g des Urethans aus Beispiel 1 gemischt; dann wurde 200 g heißes VE-Wasser zugegeben, das 3 g Steinapol NLS 15 %ig als Emulgator enthielt. Die Mischung wurde mit einem Magnetrührstäbchen bei 70°C 5 min im Wasserbad gerührt und danach im heißen Wasserbad mit einer Ultraschallstab (Branson Sonifier)

20 10 min beschallt. Nach Filtration über ein 40 µ Filter wurde die Teilchengröße zu 350 nm bestimmt.

## Miniemulsion 4

25 50 g des Polycarbodiimidurethans aus Beispiel 4 wurden auf 70°C erwärmt und mit 1,25 g Hexadecan versetzt und 1 h bei 70°C gerührt. Danach wurde mit 200 g VE-Wasser gemischt, das 3 g Steinapol NLS 15 %ig als Emulgator enthielt. Die Mischung wurde mit einem Magnetrührstäbchen 5 min gerührt und danach ohne Kühlung mit

30 einem Ultraschallstab (Branson Sonifier) 10 min beschallt. Das Lösungsmittel wurde abrotiert. Nach Filtration über ein 40 µ Filter wurde die Teilchengröße zu 386,9 nm bestimmt.

## Miniemulsion 5

35 100 g eines Polycarbodiimids der Formel I mit  $n = 4$ , wobei  $R^c$  für einen Rest der Formel I' steht, wurden mit 2,5 g Hexadecan als hydrophobes Material und 400 g VE-Wasser gemischt, welches 6 g Steinapol NLS 15 %ig als Emulgator enthielt. Die Mischung wurde

40 mit einem Ultraturrax (IKA T 25, 24000 Umdrehungen/min) bei Raumtemperatur 3 Minuten lang voremulgiert und anschließend über ein 125 µm Druckfilter gereinigt. Danach wurde die Voremulsion 3 mal unter Wasserkühlung durch einen Hochdruckhomogenisator (Firma Microfluidics) gefahren. Nach Filtration über ein 40 µm Filter

45 wurde die Teilchengröße zu 368 nm bestimmt.

## IV. Vernetzungsversuche

Eine carboxylathaltige Polyurethandispersion (Luphen<sup>®</sup> D259U der BASF Aktiengesellschaft) wurde mit steigenden Mengen der Emulsion 5 1a versetzt und anschließend der K-Wert nach Fikentscher in DMF gemessen. Danach wurde ein Film gegossen, 3 Tage lang bei Raumtemperatur getrocknet und dann die Messung wiederholt. Der K-Wert der Emulsion bzw. des Films ist ein Maß für die Vernetzeraktivität.

10

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der K-Wert Bestimmungen für verschieden hohe Anteile der einzelnen Miniemulsionen (Emulsionen) wiedergegeben.

15 Tabelle

Polyurethan-Dispersion	K-Wert der Dispersion	K-Wert Film
1 % f/f Emulsion 1a	45	ungelöst
20 5 % f/f Emulsion 1a	43	ungelöst
10 % f/f Emulsion 1a	43	ungelöst.
5 % f/f Emulsion 3	49	ungelöst
5 % f/f Emulsion 5	52	ungelöst

25

30

35

40

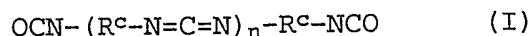
45

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen, aufgebaut aus Polycarbodiimiden, die  
5 im wesentlichen keine Carboxylgruppen tragen, wobei sich die  
Polycarbodiimide dadurch auszeichnen, daß diese

I erhalten werden aus Polyisocyanaten der allgemeinen For-  
mel I

10

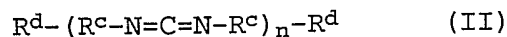


15

in der  $\text{R}^c$  für einen zweiwertigen, ggf. Harnstoff-, Ure-  
than-, Ester- und/oder Ethergruppen aufweisenden Kohlen-  
wasserstoffrest, wie er durch Entfernung der Isocyanat-  
gruppen aus einem einfachen organischen Isocyanat oder  
einem Urethangruppen und ggf. Ether- oder Estergruppen  
aufweisenden Präpolymer, das endständige Isocyanatgruppen  
trägt, erhalten wird, wobei bei Vorliegen von mehreren  
20 Resten  $\text{R}^c$  im gleichen Molekül gleichzeitig auch unter-  
schiedliche, der genannten Definition entsprechende Reste  
 $\text{R}^c$  vorliegen können und  $n$  für von 1 bis 20 steht,

20

II oder daß es sich bei den Polycarbodiimiden um solche der  
25 allgemeinen Formel (II) handelt



mit

30

$n$ : einer Zahl von 1 bis 20

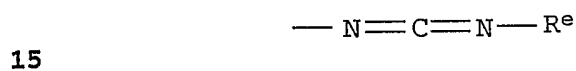
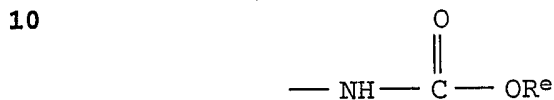
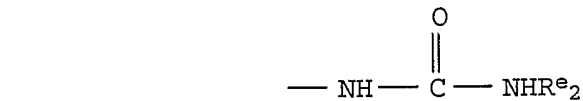
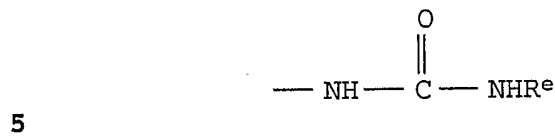
$\text{R}^c$ : wie bei der allgemeinen Formel (I) definiert,

35

40

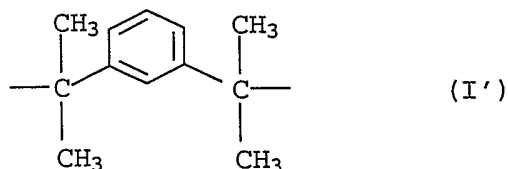
45

R<sup>d</sup>: — NH<sub>2</sub>



und R<sup>e</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl bzw. Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aralkyl bedeutet, wobei 1 bis 4 Wasserstoffatome der Rest R<sup>e</sup> durch gegenüber Carbodiimidgruppen inerten Substituenten substituiert sein können und wobei die Rest R<sup>e</sup> keine hydrophilen Gruppen enthalten sollen, welche eine Wasserdispergierbarkeit bewirken können.

2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, wobei in den beiden  
 25 allgemeinen Formeln I und II n jeweils für eine Zahl von 2 bis 10 steht.
3. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei in der allgemeinen Formel I der Rest R<sup>c</sup> für einen zweiwertigen, 2 bis 50 C-Atome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest  
 30 steht.
4. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 3, wobei in der allgemeinen Formel I der Rest R<sup>c</sup> für eine Gruppe der Formel (I')  
 35



steht.

## 17

5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei in der allgemeinen Formel (II) der Rest R<sup>c</sup> für einen zweiwertigen, 2 bis 50 C-Atome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest steht.

5

6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Polycarbodiimide der allgemeinen Formel (II) keine ionischen Gruppen oder keine Polyalkylenoxidgruppen mit mehr als 5 Ethylenoxid-Einheiten enthalten.

10

7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Polycarbodiimide in Form einer Miniemulsion in Wasser vorliegen.

15 8. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 7, wobei die Miniemulsion sich dadurch auszeichnet, daß die Polycarbodiimide in emulgierten Teilchen eines Teilchendurchmessers von bis zu 1 µm in Wasser vorliegen.

20 9. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst aus einem geeigneten Diisocyanat durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxid ein Polycarbodiimid hergestellt wird, dieses anschließend bis zu einer dünnflüssigen Schmelze  
25 erhitzt wird und danach mit Hilfe von Emulgatoren in Wasser emulgiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgieren des Polycarbodiimids in Wasser mit Hilfe einer  
30 Ultraschallbehandlung erfolgt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Diisocyanat entstehende Polycarbodiimid nach seiner Herstellung mit einem Alkohol zu einem Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Polyurethan umgesetzt wird.  
35

12. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Dispersionen Carbodiimid-Gruppen enthaltende Polyurethane aufweisen, welche durch Umsetzung der Polycarbodiimide mit  
40 Alkoholen erhältlich sind.

13. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bestandteil von Bindemitteln für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel.  
45

**18**

14. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bestandteil von Bindemitteln in Klebstoffen, Lacken, Anstrichen, Papierstreichmassen oder in Faservliesen.
- 5 15. Gegenstände aus Holz, Metall, Textil, Leder oder Kunststoff, die mit einer wässrigen Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8 verklebt, imprägniert oder beschichtet sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01055

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>							
IPC 7	C04B24/28	C08G18/02	C08G18/83	C08G18/28	C09D175/04		
	B41M1/12	C09D5/44	C09D179/00	C25D13/00	C08G18/79		
	C08L79/00	C08L101/08	C09D201/00	C09J179/00	C09J201/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>							
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)							
IPC 7 C04B C08G C09D B41M C25D C08L C09J C08J							
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)							
EPO-Internal, PAJ							
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>							
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.		
X	US 2001/011114 A1 (UEBAYASHI MITSUGI ET AL) 2 August 2001 (2001-08-02) page 1, paragraph 9 -page 2, paragraph 28 abstract; claims 1-8; examples 1-9 ---				1-15		
X	US 5 807 431 A (TSAI FAN-JENG ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) column 2, line 55 -column 4, line 32 abstract; claims 1-4; examples 1-4 ---				1-15		
X	EP 0 628 582 A (ROHM & HAAS) 14 December 1994 (1994-12-14) page 2, line 33 -page 3, line 56 abstract; claims 1-22; examples 1-10 ---				1-15		
	-/--						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>							
° Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> <li>°A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>°E* earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>°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)</li> <li>°O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>°P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> <li>°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</li> <li>°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</li> <li>°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.</li> <li>°&amp;* document member of the same patent family</li> </ul> </td> </tr> </table>						<ul style="list-style-type: none"> <li>°A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>°E* earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>°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)</li> <li>°O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>°P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>°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</li> <li>°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</li> <li>°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.</li> <li>°&amp;* document member of the same patent family</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>°A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>°E* earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>°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)</li> <li>°O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>°P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>°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</li> <li>°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</li> <li>°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.</li> <li>°&amp;* document member of the same patent family</li> </ul>						
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report				
4 April 2003			14/04/2003				
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			Glomm, B				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01055

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C08L75/00 C08L101/00 C08G18/08 C08G18/44 C08J7/04  
C09D167/00 C09D175/12

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)

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31 August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 001635 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD; JSR CORP), 7 January 2000 (2000-01-07) abstract	1-15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) & JP 10 060272 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD), 3 March 1998 (1998-03-03) abstract	1-15
	--- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

4 April 2003

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Glomm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01055

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) &amp; JP 10 036668 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 10 February 1998 (1998-02-10) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01055

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001011114	A1	02-08-2001	JP 2001207111 A DE 10103510 A1	31-07-2001 23-08-2001
<hr/>				
US 5807431	A	15-09-1998	NONE	
<hr/>				
EP 0628582	A	14-12-1994	US 5574083 A AU 682346 B2 AU 6343694 A BR 9402368 A CA 2123846 A1 CN 1105688 A , B DE 69426950 D1 DE 69426950 T2 EP 0628582 A2 IL 109821 A JP 7053918 A RU 2135525 C1	12-11-1996 02-10-1997 15-12-1994 17-01-1995 12-12-1994 26-07-1995 03-05-2001 13-09-2001 14-12-1994 22-02-1998 28-02-1995 27-08-1999
<hr/>				
JP 2000001635	A	07-01-2000	NONE	
<hr/>				
JP 10060272	5		NONE	
<hr/>				
JP 10036668	5		NONE	
<hr/>				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationale Patentnummer  
PCT/EP 03/01055

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>					
IPK 7	C04B24/28	C08G18/02	C08G18/83	C08G18/28	C09D175/04
	B41M1/12	C09D5/44	C09D179/00	C25D13/00	C08G18/79
	C08L79/00	C08L101/08	C09D201/00	C09J179/00	C09J201/00

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

<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>							
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)							
IPK 7	C04B	C08G	C09D	B41M	C25D	C08L	C09J C08J

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, PAJ

<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2001/011114 A1 (UEBAYASHI MITSUGI ET AL) 2. August 2001 (2001-08-02) Seite 1, Absatz 9 -Seite 2, Absatz 28 Zusammenfassung; Ansprüche 1-8; Beispiele 1-9 ---	1-15
X	US 5 807 431 A (TSAI FAN-JENG ET AL) 15. September 1998 (1998-09-15) Spalte 2, Zeile 55 -Spalte 4, Zeile 32 Zusammenfassung; Ansprüche 1-4; Beispiele 1-4 ---	1-15
X	EP 0 628 582 A (ROHM & HAAS) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) Seite 2, Zeile 33 -Seite 3, Zeile 56 Zusammenfassung; Ansprüche 1-22; Beispiele 1-10 ---	1-15
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. April 2003	14/04/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Glomm, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentklassifizierungssymbole

PCT/EP 03/01055

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C08L75/00	C08L101/00	C08G18/08	C08G18/44	C08J7/04
	C09D167/00	C09D175/12			

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31. August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 001635 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD; JSR CORP), 7. Januar 2000 (2000-01-07) Zusammenfassung	1-15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30. Juni 1998 (1998-06-30) & JP 10 060272 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD), 3. März 1998 (1998-03-03) Zusammenfassung	1-15
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentnummern

PCT/EP 03/01055

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 036668 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 10. Februar 1998 (1998-02-10) Zusammenfassung -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationale Zeichen

PCT/EP 03/01055

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001011114 A1	02-08-2001	JP 2001207111 A DE 10103510 A1	31-07-2001 23-08-2001
US 5807431 A	15-09-1998	KEINE	
EP 0628582 A	14-12-1994	US 5574083 A AU 682346 B2 AU 6343694 A BR 9402368 A CA 2123846 A1 CN 1105688 A , B DE 69426950 D1 DE 69426950 T2 EP 0628582 A2 IL 109821 A JP 7053918 A RU 2135525 C1	12-11-1996 02-10-1997 15-12-1994 17-01-1995 12-12-1994 26-07-1995 03-05-2001 13-09-2001 14-12-1994 22-02-1998 28-02-1995 27-08-1999
JP 2000001635 A	07-01-2000	KEINE	
JP 10060272 5 A		KEINE	
JP 10036668 5 A		KEINE	