

(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  
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/076521 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/70**,  
18/79, 18/62, 18/34, 18/12, 18/24, 18/22, C09D 175/04,  
C08G 18/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001418

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Februar 2004 (13.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 08 106.2 26. Februar 2003 (26.02.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÜRTLER, Christoph**  
[DE/DE]; Mauritiuswall 23, 50676 Köln (DE). **PIRES,**  
**Raul** [DE/DE]; Krefelder Wall 4, 50670 Köln (DE).  
**DORNBUSCH, Heinrich** [DE/DE]; Bergiusstr. 50,  
47119 Duisburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERI-**  
**ALSCIENCE AG**; Law & Patents, Patents and Licensing,  
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, IT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: TWO-COMPONENT POLYURETHANE SYSTEMS

(54) Bezeichnung: 2K-PUR-SYSTEME

(57) Abstract: The invention relates to catalysts for accelerated hardening of polyisocyanates with polyols and to polyurethane systems containing them.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Katalysatoren zur beschleunigten Aushärtung von Polyisocyanaten mit Polyolen und diese enthaltende Polyurethansysteme.



WO 2004/076521 A1

### 2K-PUR-Systeme

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Katalysatoren zur beschleunigten Aushärtung von Polyisocyanaten mit Polyolen und diese enthaltende Polyurethansysteme.

Speziell bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Katalysatoren zur beschleunigten Aushärtung von Polyisocyanaten mit Polyolen in Gegenwart des Lösungsmittels Wasser (sogenannte wässrige  
5 zweikomponentige Polyurethanlacke, 2K-PUR Wasserlacke).

Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für Lackanwendungen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Umweltaspekte spielen bei der Entwicklung dieser Technik eine entscheidende Rolle. So kann mit dieser Technik die Verwendung organischer Lösungsmittel für  
10 die Applikation des Lacks auf das Substrat stark reduziert werden. Damit verbunden ist eine starke Reduktion der Emission den Ozonabbau begünstigender flüchtiger Bestandteile (sogenannte VOCs, volatile organic compounds) und eine Verbesserung der Arbeitsbedingungen für die Anwender. Weiterhin kann auf die Verbrennung der Abluft aus Lackieranlagen weitgehend verzichtet werden, was zu Kosteneinsparungen führt.

15 Für konventionelle Lacksysteme, d.h. solchen, bei denen organische Lösungsmittel zur Applikation von Lacken auf das zu lackierende Substrat verwendet werden, sind eine Reihe von Katalysatoren beschrieben worden, die die Reaktion von (Poly)-olen mit (Poly)-isocyanaten zu Polyurethanen beschleunigen. Je nach gewünschter Verarbeitungszeit kann ein Katalysator mit jeweils geeigneter Reaktivität gewählt werden, um die gewünschten Lackeigenschaften  
20 beschleunigt einzustellen. Zu den typischerweise verwendeten Katalysatoren gehören solche auf der Basis von Zinnverbindungen, insbesondere von Zinn-IV-Verbindungen. Besonders bevorzugt ist dabei Dibutylzinn-dilaurat, DBTL. Diese Verbindung ist wahrscheinlich der am häufigsten genutzte Katalysator für sogenannte Zwei-Komponenten Polyurethan (2K-PUR) Lackanwendungen. Zinnsalze bzw. Zinnorganische Verbindungen führen zur raschen Reaktion von  
25 Isocyanaten mit Alkoholen bzw. Polyolen. Alternativ können auch Wismut- und Zinkverbindungen eingesetzt werden. Diese haben üblicherweise eine längere Topf- und Reaktionszeit im Vergleich zu den Zinnverbindungen. Auch die Verwendung von Zirkon-Chelatverbindungen wie dem Zirkon-(IV)-acetylacetonat ist beschrieben worden. Diese sind unter anderem in *Journal of Coatings Technology* **2002**, 74(930), 31-36 beschrieben worden. Einen  
30 aktuellen Überblick über gängige Katalysatoren gibt z.B. Florio in *Paint & Coatings Industry* **2000**, 16, 80. Für die Anwendung in lichtechten Lacken kommen jedoch andere typische Polyurethan Katalysatoren wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat oder entsprechende Verbindungen

des Nickels oder Kobalts nicht in Frage, da diese Katalysatoren in der Regel farbige Komplexe bilden.

Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für Lackanwendungen sind im Gegensatz zu konventionellen, lösungsmittelhaltigen Systemen, weitere Sachverhalte mit zu berücksichtigen.

- 5 Einen Überblick über diese Problematik wird z.B. von W. Blank in *Progress in Organic Coatings* 1999, 35, 19 sowie in der WO 98/41322 und der dort zitierten Literatur gegeben.

Bei diesen Lacksystemen muss die relative Reaktionsrate des Isocyanates mit Alkoholen im Vergleich zur Reaktionsrate mit Wasser berücksichtigt werden. Die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser führt zur Bildung von Carbaminsäurederivaten, die anschließend zum zugrundeliegenden Amin und Kohlendioxid abreagieren. Das gebildete Kohlendioxid kann sich durch Blasenbildung im Film bemerkbar machen, was die Filmqualität verschlechtert. Die Bildung von Kohlendioxid ist aus diesem Grund unerwünscht. Aus den decarboxylierten Carbaminsäuren wird ein Amin freigesetzt, das mit freiem Isocyanat zu Harnstoffen abreagieren kann. Die übermäßige Bildung von Harnstoffen wiederum macht sich in einer Verringerung der Topfzeit des Systems und typischerweise in einem Glanzverlust der Oberfläche und einer Verschlechterung der Lackeigenschaften nach dem Lackiervorgang bemerkbar.

Die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser ist somit aufgrund der Folgereaktionen und des rapiden Eigenschaftsverlustes unerwünscht. Die Reaktion von Wasser mit Isocyanaten soll also, um eine Verschlechterung der Eigenschaften zu vermeiden, im Vergleich zum nicht katalysierten Lacksystem, nicht bevorzugt sein. Eine Bevorzugung der Reaktion von (Poly)-ol mit der Isocyanatkomponente ist wünschenswert.

Weiterhin haben Katalysatoren des Stands der Technik in aller Regel nur eine endliche Lebensdauer in wässrigen Systemen, d.h. der Katalysator wird durch die Wassereinwirkung mehr oder minder rasch hydrolysiert. Dies gilt in besonderem Masse für die in konventionellen Systemen gerne verwendeten Zinn-(IV)-Verbindungen wie das bereits genannte DBTL oder auch für Wismutcarboxylate wie z.B. Wismut-(III)-2-ethylhexanoat (K-Kat, King Industries, Norwalk, CT, USA) wie auch in WO 00/47642 beschrieben.

Darüber hinaus verfügen die meisten industriell verwendeten Polyolkomponenten für wässrige 2K-PUR Anwendungen über (mit tertiären Aminen neutralisierte) Carboxylgruppen, die zur Hydrophilierung des Bindemittels, d.h. der Einarbeitbarkeit der Polyolkomponente in Wasser dienen. Diese Carboxylgruppen können unter Umständen durch eine Komplexbildung zu einer Inhibierung der katalytischen Aktivität von zinnorganischen Verbindungen, die als Katalysatoren

für 2K-wässrige Systeme eingesetzt werden, führen. Dies gilt für alle hochgeladenen Lewis-Säuren wie z.B. Titan-IV-, Zirkon-IV- etc. Verbindungen. Ein Katalysator, der universell verwendbar mit einer Vielzahl von hydrophilierten Polyisocyanaten und hydrophilierten Bindemitteln sein soll, darf diese Wechselwirkungen mit den Hydrophilierungsmitteln nicht  
5 zeigen.

Als Katalysatoren für 2K-wässrige Systeme sind in letzter Zeit Zinn und Zirkonverbindungen beschrieben worden. Zirkon-(IV)-acetylacetonat soll entsprechend der WO 98/41322 zu einer beschleunigten Aushärtung des 2-Komponenten Polyurethan-Lackfilms in wässrigen Systemen beitragen, ohne dass hierbei qualitativ schlechtere Lackfilme als im nicht katalysierten Fall  
10 hinsichtlich Glanz und Schleier erhalten würden. In der WO 98/41322 werden allerdings nur Beispiele von Lacksystemen gegeben, die auf konventionellen organischen Lösungsmitteln basieren. Beispiele für Lacke, die durch die Reaktion von hydrophilierten Bindemitteln (Polyolen) mit hydrophilierten Polyisocyanaten (also solchen, bei denen mit einer Wechselwirkung des Hydrophilierungsmittels mit dem Katalysator zu rechnen ist) erhalten werden, werden nicht  
15 aufgeführt. In der Lehre der WO 98/41322 ist weiterhin die Zugabe eines Komplexbildners (Acetylaceton) beschrieben, der nach Applizieren des Lackfilms erst abdampfen muss, um die Katalyse in Gang zu setzen. Dieses Vorgehen ist notwendig, um die Aktivität des Katalysators während der Topfzeit möglichst niedrig zu halten. Ohne Verwendung dieses Komplexbildners würde sich die Topfzeit auf ein nicht akzeptables und praxiswidriges Niveau verringern. Der  
20 Komplexbildner hat den Nachteil, dass er eine zusätzliche flüchtige organische Komponente darstellt, die zu erneuter Umweltbelastung führt und die Arbeitsbedingungen beim Anwender verschlechtert.

Es bestand also die Aufgabe, einen Katalysator für die Beschleunigung der Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen bzw. Polyolen in Gegenwart von Wasser bzw. generell zur  
25 Beschleunigung der Aushärtung von wässrigen 2K-PUR- Systemen zu finden. Die allgemeinen Lackeigenschaften in Abhängigkeit der Verarbeitungszeit sollen nicht unter dem Einsatz des Katalysators leiden, und die Topfzeit soll nicht verkürzt werden. Idealerweise wird die Topfzeit durch die Anwesenheit des Katalysators nicht beeinflusst. Der Katalysator soll hydrolysestabil sein und bereits mit sehr geringen Wirkstoffmengen eine hinreichende Aktivität aufweisen.  
30 Weiterhin sind ökologische und ökonomische Gesichtspunkte (Preis) zu berücksichtigen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass mit verschiedenen Verbindungen von Elementen der 5. und 6. (Neben)gruppe des Periodensystems, in denen das jeweilige Element eine Oxidationsstufe von mindestens + 4 hat, diese Aufgabe gelöst werden kann. Als geeignet haben sich insbesondere Verbindungen der Elemente Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und

Tellur erwiesen. Bevorzugt werden Verbindungen der Elemente Vanadin, Tantal, Molybdän, Wolfram und Tellur eingesetzt, so beispielsweise Salze der Molybdänsäure wie die Alkalimetallsalze der Molybdänsäure sowie die Alkalimetallsalze der Vanadiumsäure sowie Tetraethylphosphoniummolybdat, Magnesiummolybdat, Calciummolybdat, Zinkmolybdat, Lithiumwolframat, Kaliumwolframat, Wolframsäure, Ammoniumwolframat, Phosphorwolframsäure, Natriumtellurit, Natriumniobat und Natriumtantalat.

Besonders geeignet sind Molybdänsäure, Lithiummolybdat, Natriummolybdat, Kaliummolybdat, Rubidiummolybdat, Cäsiummolybdat, Tetramethylammoniummolybdat, Tetraethylammoniummolybdat, Molybdänylacetylacetonat, Molybdändioxidtetramethylheptadionat, Natriumwolframat, Kaliumtellurit  $K_2TeO_3$ , Lithiumorthovanadat, Lithiummetavanadat und seine Modifikationen, Natriumorthovanadat, Natriummethavanadat sowie Ammoniumheptamolybdat.

Diese Verbindungen sind aktive Katalysatoren für die Beschleunigung der Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyolen in Wasser, ohne dabei die Verarbeitungszeit (Topfzeit) zu verkürzen. Weitere Additive wie z.B. Komplexbildner sind nicht notwendig. Dabei werden hochwertige Polyurethan Lacke erhalten, die qualitativ den nicht unter Katalyse entstandenen Lackfilmen mindestens gleichwertig sind.

Die Verwendung von Verbindungen der Elemente der 5. und 6. (Neben)gruppe des Periodensystems in ihren höheren Oxidationsstufen zur Herstellung von Lackfilmen in wässrigen Lacksystemen durch Katalyse der Reaktion von (Poly)-olen mit (Poly)-isocyanaten ist bislang nicht bekannt.

Wirkungen von Verbindungen des Molybdäns z.B. in der Oxidationsstufe 6 (z.B. Lithium- und Natriummolybdat) sind bereits früher in der US-A 2 916 464 beschrieben worden, allerdings wurden mit diesen Verbindungen Polyurethanschäume durch Reaktion eines Polyester-Polyols mit Toluendiisocyanat (TDI) in Gegenwart von Wasser hergestellt. Um so erstaunlicher ist es, dass mit diesen Katalysatoren hochwertige blasenfreie und lichtechte Lackfilme hergestellt werden können, die eben keine Schäume sind.

Molybdänverbindungen geringerer Oxidationsstufe sind im Zusammenhang mit Polyurethanen in Saunders/Frisch: High Polymers, Vol. XVI (1962), S. 169) genannt worden. Diese Molybdänverbindungen sind farbig und für lichtechte Beschichtungen nicht geeignet.

Verbindungen des 4- oder 5-wertigen Vanadiums (z.B. Vanadiumoxidtriethylat zur Herstellung von Polyurethanen) (siehe auch DE-A 1 921 952) wurden zur Katalyse der Reaktionen von aromatischen (Poly)-Isocyanaten mit (Poly)-olen zu Polyurethanen erwähnt. DE-A 1 921 952 schließt

aber zugleich die Verwendung von Vanadiumverbindungen in Wasser enthaltenden Systemen aufgrund der Hydrolyseneigung der Verbindungen aus und beschreibt im übrigen nur die Vanadiumoxidtrialkolate.

Es wurde nun festgestellt, dass sich die Aushärtezeit bzw. die Zeit, die ein fertig applizierte 2K-  
5 PUR-Wasser Lack bzw. eine Beschichtung benötigt, um seine Endeigenschaften zu erhalten (z.B. Pendelhärte, Trocknung), durch den Zusatz der aufgeführten erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zum unkatalysierten Fall stark verkürzen lässt (siehe Beispiele). Damit kann das beschichtete Gut wesentlich rascher genutzt werden.

Die Beschleunigung der Aushärtereaktion wird auch in pigmentierten Systemen wie z.B. Weiß-  
10 oder Rotlacken beobachtet (siehe Beispiele 2 und 3). Erforderlichenfalls muss die Menge an Katalysator erhöht werden.

Wenn man ein wie oben beschriebenes Bindemittel verwendet, das intern durch Carboxylatgruppen hydrophiliert wird – wie bei wässrigen 2K-PUR-Lacksystemen üblich – findet keine Beschleunigung der Reaktion von Polyolen mit Polyisocyanaten durch die zuvor aufgeführten,  
15 bereits im Zusammenhang mit der Katalyse der (Poly)isocyanat-(Poly)ol-Reaktion beschriebenen Zirkon-acetylacetonatverbindungen oder anderen in der vorgenannten Literatur beschriebenen Katalysatoren statt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind damit Zweikomponenten Beschichtungssysteme auf Polyurethanbasis, dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen enthalten

- 20 (a) Polyisocyanate, die gegebenenfalls hydrophiliert sind,  
(b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, gegebenenfalls hydrophiliert, in Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösemittel oder Lösemittelgemische,  
(c) eine oder mehrere Verbindungen von Elementen der 5. und 6. (Neben)gruppe des Periodensystems, in denen das jeweilige Element eine Oxidationsstufe von mindestens + 4 hat,  
25 (d) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe und Hilfsmittel,

wobei die Mengen von (a) + (b) von 20 bis 99,9999 Gew.-Teilen, (c) von 0,0001 bis 5 Gew.-Teilen, die Menge an (d) von 0 bis 75 Gew.-Teilen betragen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsteile der Einzelkomponenten (a) bis (d) 100 beträgt.

Bevorzugt werden als Verbindungen (c) Verbindungen der Elemente Vanadin, Tantal, Molybdän, Wolfram und Tellur eingesetzt.

- 5 Besonders bevorzugt werden als Verbindungen (c) Molybdänsäure, Lithiummolybdat, Natriummolybdat, Kaliummolybdat, Rubidiummolybdat, Cäsiummolybdat, Tetramethylammoniummolybdat, Tetraethylammoniummolybdat, Molybdänylacetylacetonat, Molybdändioxidtetramethylheptadionat, Natriumwolframat, Kaliumtellurit  $K_2TeO_3$ , Lithiumorthovanadat, Lithiummetavanadat und seine Modifikationen, Natriumorthovanadat, Natriummetavanadat sowie Ammoniumheptamolybdat eingesetzt.

- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Zweikomponentensystemen auf Polyurethanbasis um wässrige Zweikomponenten-Lacksysteme.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Zweikomponenten-Polyurethansysteme der allgemeinen Zusammensetzung (a) bis (d), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten des Lacksystems und der Hilfsstoffe (a) bis (d) beliebig variiert werden kann.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Polyurethansysteme zur Herstellung von Lacken, Farben und anderen Systemen wie Klebstoffen oder Elastomeren.

Gegenstand der Erfindung sind ferner mit den erfindungsgemäßen 2K-PUR Systemen beschichteten Substrate.

- 20 Unter Zweikomponentensystemen im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man Überzugsmittel, bei denen die Komponenten (a) und (b) aufgrund ihrer Reaktivität in getrennten Gefäßen gelagert werden müssen. Die beiden Komponenten werden erst kurz vor Applikation gemischt und reagieren dann im allgemeinen ohne zusätzliche Aktivierung.

- 25 Bei der (Poly)-isocyanatkomponente (a) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder zu diesem Zweck mit Lösungsmitteln verdünnt sind. Die Polyisocyanatkomponente (a) weist bei 23°C eine Viskosität von 10 bis 15000, vorzugsweise 10 bis 5000 mPa.s auf. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Polyisocyanatkomponente (a) um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen einer zwischen 2,0 und 5,0 liegenden  
30 (mittleren) NCO-Funktionalität und einer Viskosität bei 23°C von 10 bis 2000 mPas.

Bevorzugt werden als Vernetzer Polyisocyanate mit freien NCO-Gruppen eingesetzt, um aus den wässrigen Zweikomponenten-Polyurethanlacken ein besonders hohes lacktechnisches Niveau zu erhalten. Geeignet als solche Vernetzerharze sind beispielsweise Polyisocyanate auf Basis von Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Bis-  
5 (4-isocyanatocyclohexyl)-methan (Desmodur<sup>®</sup> W, Bayer AG, Leverkusen), 1,3-Diisocyanatobenzol, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), Diisocyanato-diphenylmethan (MDI) sowie  $\omega,\omega'$ -Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan ( $H_6XDI$ ). Bevorzugt sind Polyisocyanate auf Basis von Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan und  $\omega,\omega'$ -Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan ( $H_6XDI$ ).

10 Die genannten Diisocyanate können gegebenenfalls als solche verwendet werden, in der Regel finden jedoch Derivate der Diisocyanate Verwendung. Als Derivate geeignet sind Polyisocyanate enthaltend Biuret-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-, Iminooxadiazindion-, Oxadiazintrione-, Carbodiimid-, Acylharnstoff und Allophanatgruppen.

Bevorzugte Derivate sind solche mit Isocyanurat, Iminooxadiazindion und Uretidion-Strukturen.  
15 Besonders bevorzugt sind monomerenarme Lackpolyisocyanate mit diesen Strukturelementen aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (Desmodur<sup>®</sup> W).

Geeignet sind auch Triisocyanate wie z.B. TIN (Triisocyanatononan).

Die (Poly)-isocyanatkomponente (a) kann gegebenenfalls hydrophil modifiziert sein. Wasserlösliche bzw. -dispergierbare Polyisocyanate sind z.B. durch Modifikation mit Carboxylat-,  
20 Sulfonat- und/oder Polyethylenoxidgruppen und/oder Polyethylenoxid/Polypropylenoxidgruppen erhältlich.

Eine Hydrophilierung der Polyisocyanate ist z.B. durch Umsetzung mit unterschüssigen Mengen an einwertigen, hydrophilen Polyetheralkoholen möglich. Die Herstellung derartiger hydrophilierter Polyisocyanate ist beispielweise in der EP-A 0 540 985, S. 3, Z 55 – S. 4 Z. 5 beschrieben. Gut  
25 geeignet sind auch die in der EP-A-0 959 087, S. 3 Z. 39-51 beschriebenen Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate, die durch Umsetzung monomerenarmer Polyisocyanate mit Polyethylenoxidpolyetheralkoholen unter Allophanatisierungsbedingungen hergestellt werden. Auch die in der DE-A 10 007 821, S. 2 Z. 66 – S. 3 Z. 5, beschriebenen wasserdispergierbaren  
30 Polyisocyanatgemische auf Basis von Triisocyanatononan sind geeignet, sowie mit ionischen Gruppen (Sulfonat-, Phosphonatgruppen) hydrophilierte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-A

10 024 624, S. 3 Z. 13 - 33 oder auch in der WO 01/88006 beschrieben sind. Ebenso möglich ist die externe Hydrophilierung durch Zusatz von Emulgatoren.

Der NCO-Gehalt der verwendeten Polyisocyanatkomponente (a) kann z.B. bei sogenannten Polyether-Allophanaten (Hydrophilierung mittels eines Polyethers) von 5 – 25 Gew.-% reichen.

5 Bei einer Hydrophilierung mit Sulfonsäuregruppen können NCO-Gehalte von 4 – 26 Gew.-% erreicht werden, wobei diese Zahlen nur beispielhaft zu verstehen sind.

Die eingesetzten Isocyanatkomponenten können auch teilweise, z.B. bis zu einem Drittel der vorhandenen Isocyanatgruppen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponenten blockiert sein.

10 In diesem Fall kann es in einem späteren Schritt zu Reaktion der blockierten Isocyanatkomponente mit weiterem Polyol kommen, um eine weitere Vernetzung herbeizuführen.

Geeignete Blockierungsmittel für diese Polyisocyanate sind beispielsweise einwertige Alkohole wie Methanol, Ethanol, Butanol, Hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Oxime wie Acetoxim, Methylethylketoxim, Cyclohexanonoxim, Lactame wie  $\epsilon$ -Caprolactam, Phenole, Amine wie Diisopropylamin oder Dibutylamin, Dimethylpyrazol oder Triazol sowie Malonsäuredimethylester,

15 Malonsäurediethylester oder Malonsäuredibutylester.

Bevorzugt ist der Einsatz niedrigviskoser, hydrophober oder hydrophilierter Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Isocyanate, besonders bevorzugt aliphatischer oder cycloaliphatischer Isocyanate, da sich so ein besonders hohes Eigenschaftsniveau des Lackfilms erreichen lässt. Die Vorteile der

20 erfindungsgemäßen Bindemittel-Dispersionen treten in Kombination mit diesen Vernetzern am deutlichsten zutage. Diese Polyisocyanate weisen bei 23°C im Allgemeinen eine Viskosität von 10 bis 3500 mPas auf. Falls erforderlich, können die Polyisocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an inerten Lösemitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb des genannten Bereiches abzusenken. Auch Triisocyanatononan kann allein oder in Mischungen

25 als Vernetzerkomponente eingesetzt werden.

Prinzipiell ist natürlich auch der Einsatz von Mischungen verschiedener Polyisocyanate möglich.

Als Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen (b) sind beispielweise Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen aufwei-

30 sende Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren (sogenannte Polyacrylat-Polyole), von Kombinationen aus Diolen und Dicarbonsäuren (sogenannte Polyester-Polyole), von Kombinationen aus Diolen, Dicarbonsäuren und Diisocyanaten (sogenannte Polyurethan-Polyole)

und/oder von Hybridsystemen aus den genannten Polyolklassen, beispielweise Polyacrylat-Polyesterpolyole, Polyacrylat-Polyurethanpolyole, Polyester-Polyurethanpolyole oder Polyester-Polyurethanpolyole, die vorzugsweise ein nach der Gelpermeationschromatographie bestimmbares Molekulargewicht  $M_n$  (Zahlenmittel) von 500 bis 50000, insbesondere 1000 bis 10000, eine Hydroxylzahl von 16,5 bis 264, vorzugsweise 33 bis 165 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl (bezogen auf die nicht neutralisierten Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen) von 0 bis 150, vorzugsweise 0 bis 100 mg KOH/g Festharz und ein Gehalt an Sulfonat- und/oder Carboxylgruppen von 5 bis 417, vorzugsweise 24 bis 278 Miliäquivalenten pro 100 g Feststoff aufweisen, geeignet.

10 Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesen anionischen Gruppen um Carboxylatgruppen. Eine Übersicht über verschiedene Bindemittel wird z.B. in EP-A 0 959 115, S. 3 Z. 26 – 54 gegeben. Es können jedoch auch einfache Diolkomponenten verwendet werden. Prinzipiell sind als Bindemittelkomponente (b) alle in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel, die gegenüber Iso-

15 dispergierte Polyurethane oder Polyharnstoffe, die aufgrund der in den Urethan- bzw. Harnstoffgruppen vorliegenden aktiven Wasserstoffatome mit Polyisocyanaten vernetzbar sind.

Die Bindemittelkomponente (b) kommen bei der Herstellung der Beschichtungsmittel im allgemeinen in Form von 10- bis 60-, vorzugsweise 20- bis 50-gew.-%igen wässrigen Lösungen und/oder Dispersionen zum Einsatz, die im allgemeinen eine Viskosität von 10 bis  $10^5$ , vor-

20 zugsweise 100 bis 10000 mPa.s/23°C und pH-Werte von 5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9 aufweisen. Gegebenenfalls können Hilfslösungsmittel verwendet werden.

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Bindemittelkomponente (b) und ihrem Gehalt an anionischen Gruppen bzw. an freien Säuregruppen, insbesondere Carboxylgruppen handelt es sich bei den wässrigen, die Polymerisate enthaltenden Systemen um echte Dispersionen, kolloid-

25 disperse oder molekularisperse Dispersionen, im allgemeinen jedoch um sogenannte „Teildispersionen“, d.h. um wässrige Systeme, die zum Teil molekulardispers und zum Teil kolloiddispers sind.

Das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen (NCO-OH Verhältnis) kann einen weiten Bereich umfassen. So ist ein Verhältnis von 0,2:1,0 bis 4,0:1,0 für lacktechnische Anwen-

30 dungen nutzbar. Bevorzugt ist ein Bereich von 0,35:1 bis 2,0:1,0, besonders bevorzugt 1,0:1,0 bis 1,5:1,0.

Als Katalysatoren (c) kommen Verbindungen des höherwertigen Molybdäns (ab der Oxidationsstufe + 4) auf der Basis von Molybdändioxyverbindungen in Frage, wie sie z.B. in den Verbindungen Molybdänylacetylacetonat oder einfachen Molybdaten wie Natriummolybdat oder Kaliummolybdaten vorliegen

- 5 Geeignete Katalysatoren sind somit Lithiummolybdat, Natriummolybdat, Kaliummolybdat, Rubidiummolybdat, Cäsiummolybdat und andere Molybdat-Salze von ein, zwei oder dreiwertigen Kationen sowie Molybdat-Salze, die über ein organisches Kation verfügen wie z.B. Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylphosphonium etc.

Besonders geeignet sind Lithiummolybdat, Natriummolybdat und Molybdänsäure.

- 10 Als erfindungsgemäße Katalysatoren kommen weiterhin Verbindungen des höherwertigen Vanadiums (in der Oxidationsstufe + 5) auf der Basis von der Vanadinsäure in Frage, wie sie z.B. in den Verbindungen Natrium- und Lithiumorthovanadat vorliegen.

Geeignete Katalysatoren sind somit Lithiumvanadat, Natriumvanadat, Natriumorthovanadat, Kaliumvanadat, Rubidiumvanadat, Cäsiumvanadat und andere Vanadat-Salze von ein, zwei oder  
15 dreiwertigen Kationen sowie Vanadat-Salze, die über ein organisches Kation verfügen wie z.B. Ammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylphosphonium.

Besonders geeignet sind Lithiumorthovanadat, Natriumorthovanadat und Natriummetavanadat.

- Die einzusetzenden Katalysatormengen für die Molybdat- und Vanadatverbindungen liegen sehr niedrig. Generell kann mit einer Wirkstoffmenge von 1 bis 10000 ppm gearbeitet werden, bevor-  
20 zugt ist ein Bereich von 1 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt ist ein Bereich von 1 bis 1000 ppm. Die Wirksamkeit des Katalysators ist unabhängig von der Art seiner Zugabe. Somit kann er direkt ins zugesetzte Wasser gegeben werden. Alternativ kann er auch in die Komponenten (a) und/oder (b) eingearbeitet werden.

- Vor, während oder nach der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Bindemitteldispersion  
25 und auch im Fall der Herstellung der Beschichtungsmitteln durch Zugabe mindestens eines Vernetzers können die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel der Lacktechnologie (d) zugesetzt werden, wie z.B. Entschäumungsmittel, Verdickungsmittel, Pigmente, Dispergierhilfsmittel, weitere von (c) verschiedene Katalysatoren, Hautverhinderungsmittel, Antiabsetzmittel oder Emulgatoren.

- Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten Polyurethansysteme enthalten als Lösungsmittel  
30 Wasser und gegebenenfalls organische Lösemittel oder deren Gemische.

Als organische Lösungsmittel können alle bekannten Lösemittel verwendet werden. Bevorzugt sind die in der Lackindustrie verwendeten Lösemittel wie Xylol, Butylacetat, Ethylacetat, Butylglykolacetat, Butoxyl, Methoxypropylacetat, Kohlenwasserstoffe wie Solvesso<sup>®</sup> 100 (Exxon Mobile Chemicals) (alternativ kann auch Solvent Naphta verwendet werden) oder N-Methylpyrrolidon.

Die organischen Lösemittel kommen, wenn überhaupt, nur in den gerade notwendigen Mengen zum Einsatz. So zum Beispiel zum Vorverdünnen der eingesetzten Polyisocyanate (a) oder in der zur Herstellung der in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittelkomponente (b) gerade benötigten Menge.

10 Die Herstellung der Lacke, Farben und anderen Formulierungen aus den erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Polyurethansysteme erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Aufgrund der Beschaffenheit der eingesetzten Polyisocyanatkomponente (a) und der Bindemittelkomponente (b) ist ein einfaches Zusammengeben der Komponenten unter weiterer Verwendung von Komponente (c) und (d) und anschließendes Verrühren bzw. Durchmischen prinzipiell für die Herstellung der

15 Lackmischung geeignet. Je nach eingesetzten Rohstoffen kann z.B. ein Dissolver zur Vermischung bei höheren Umrührgeschwindigkeiten (z.B. bei 2000 U/Min. eingesetzt werden). In einer großen Zahl der Anwendungsfälle wird ein einfaches Umrühren z.B. mit einem Stab für die Durchmischung ausreichend sein. Unabhängig von der gewählten Herstellmethode enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen 2-Komponenten Polyurethansysteme die vorstehend

20 beschriebenen Einzelkomponenten (a) bis (d), wobei die Mengen von (a) + (b) von 20 bis 99,9999 Gew.-Teile, (c) von 0,0001 bis 5 Gew.-Teile und die Menge an (d) 0 bis 75 Gewichtsteile betragen kann mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsteile der Einzelkomponenten (a) bis (d) 100 Gewichtsteile beträgt.

Die so erhaltenen wässrigen Beschichtungsmittel eignen sich für alle Einsatzgebiete, in denen

25 wässrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit hohen Anforderungen an das Eigenschaftsniveau der Filme Verwendung finden, z.B. Beschichtung mineralischer Baustoff-Oberflächen, Lackierung und Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen, Beschichtung metallischer Oberflächen (Metallbeschichtung), Beschichtung und Lackierung asphalt- oder bitumenhaltiger Beläge, Lackierung und Versiegelung diverser Kunststoffoberflächen (Kunststoffbeschichtung)

30 sowie Hochglanzlacke und Hochglanzdecklacke.

Die wässrigen Beschichtungsmittel, enthaltend die Bindemitteldispersionen, werden zur Herstellung von Grundierungen, Füller, pigmentierte Decklacke und Klarlacke, sowie Einsicht-

lacke, die in der Einzel- und Serienapplikation, z.B. im Bereich der Industrielackierung, Automobil-Erst- und -Reparaturlackierung, Anwendung finden können, verwendet.

- Bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäßen wässrigen Beschichtungen, enthaltend die Katalysatoren (c), besonders bevorzugt die Alkalimetallsalze der Molybdate, bevorzugt in Kombination mit Polyisocyanaten, ist die Beschichtung bzw. Lackierung metallischer Oberflächen oder Kunststoffen oder von Böden bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen, vorzugsweise bei Raumtemperatur bis 140°C. Diese Beschichtungen weisen bei sehr guter Filmoptik eine schnelle Trocknung sowie ein schnelles Erreichen der Endeigenschaften der Filme auf, bei gleichzeitig hohem Niveau an Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit.
- 5
- 10 Die Herstellung der Beschichtung kann nach den unterschiedlichsten Spritzverfahren wie beispielweise Luftdruck-, HVLP-, Airless-, Airmix- oder Elektrostatik-Spritzverfahren erfolgen. Die Lacke und Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Katalysatoren, können jedoch auch nach anderen Methoden, beispielweise durch Streichen, Rollen oder Rakeln appliziert werden.
- 15 Wie gezeigt werden konnte (siehe Beispiele Tabelle 1) lassen sich unter Zuhilfenahme der erfindungsgemäßen Katalysatoren die Endeigenschaften der untersuchten Lacke bzw. Beschichtungen deutlich rascher einstellen als im nicht katalysierten Fall. Die Beschleunigung der Aushärtung bezieht sich nicht nur auf Klarlacke, sondern auch auf (pigmentierte) Decklacke, wässrige Füller, Grundierungen sowie weitere Beschichtungen wie z.B. hochgefüllte Bodenbeschichtungen. Letztere sind in Tabelle 2 aufgeführt. Auch im Fall einer Pigmentierung des Decklacks ergibt sich noch eine deutliche Beschleunigung der Aushärtung des Lacks.
- 20

Im folgenden soll mit Beispielen die Wirksamkeit der beschriebenen Katalysatoren demonstriert werden.

### Beispiele

Im Rahmen der Untersuchungen der Wirksamkeit der Katalysatoren für wässrige 2-Komponenten Polyurethan Lack-Systeme wurde die Entwicklung der Härte (Pendelhärte) der Lackfilme nach König/DIN 53157 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit bestimmt. Weiterhin wurde die  
5 Chemikalien/Lösungsmittelbeständigkeit der Lackfilme und ihr Glanz untersucht. Die Beispiele zeigen deutlich die Beschleunigung der Aushärtung durch Zunahme der Pendelhärte der Lackfilme.

Eingesetzte Polyisocyanatkomponente (a):

- 10 (a1) Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2319, Hexamethylendiisocyanat Trimerisat, das durch einen Polyetherrest hydrophiliert ist, NCO-Gehalt 18,0 +/- 0,5 Gew.-% Viskosität bei 23°C ca. 4.500 mPas, Bayer AG, Leverkusen. Die Herstellung erfolgt wie in EP-A 0 959 087 beschrieben.
- 15 (a2) Desmodur<sup>®</sup> XP 2410, nicht hydrophiliertes Polyisocyanat auf der Basis eines Hexamethylendiisocyanat Trimers, NCO-Gehalt 23 Gew.-%, Viskosität bei Raumtemperatur ca. 700 mPas, Bayer AG, Leverkusen. Die Herstellung erfolgt wie in DE-A 19 611 849 (z.B. Beispiele 4 und 5) und DE-A 19 824 485 (z.B. Beispiel 3) beschrieben.
- (a3) Bayhydur<sup>®</sup> XP 2451 (hydrophiliertes Hexamethylendiisocyanat Tri- und Dimerisationsprodukt, Bayer AG, Leverkusen). Viskosität: 1400 mPas, NCO-Gehalt 18,8 Gew.-%.

Eingesetzte Polyolkomponente (b):

- 20 (b1) Bayhydrol<sup>®</sup> VP LS 2235-1, OH-Gehalt des Festharzes: 3,3 Gew.-%, Polyacrylat-Polyol, Bayer AG, Leverkusen. Das Polyol ist in Wasser dispergiert und weist zur Hydrophilierung Carboxylgruppen auf.
- 25 (b2) PUR-PAC-Polyol. Hybridbindemittel aus Polyurethan (Die PUR-PAC Dispersion wird erhalten aus einer Polyurethan-Dispersion (hydrophiliert mit Hydroxycarbonsäure, nach Zugabe eines Diisocyanats unter Bildung eines Präpolymers, anschließender Dispergierung in Wasser und Kettenverlängerung durch Zugabe eines Diamins) durch Polymerisation eines Acrylats in der PUR-Dispersion). Laborprodukt RSC 1392, Bayer AG, Leverkusen. Herstellungsvorschrift: 99,2 g eines Polyesters, hergestellt aus 47 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 53 Teilen 1,6-Hexandiol, mit einer OH-Zahl von 53 und  
30 einer Säurezahl unter 3 werden zusammen mit 9,6 g 1,4-Butandiol und 0,2 g Zinn-(II)-octoat auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis eine homogene Lösung

vorliegt. Anschließend werden 31,2 g Desmodur® W (Bayer AG, Leverkusen, DE) innerhalb von 2 Minuten unter Rühren zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 140°C aufgeheizt und 2 h bei 140°C gerührt. Das Prepolymer wird durch Zugabe von 46,7 g Propylenglykol-n-butylether gelöst und weitere 10 Minuten gerührt. Innerhalb von 2 h wird eine Lösung aus 105,2 g Hydroxypropylacrylat 41,2g Styrol und 16,8 g 2-Ethylhexylacrylat zudosiert. Parallel hierzu tropft man innerhalb von 3,5 h eine Lösung aus 24,0 g Di-tert.-butylperoxid und 24,0 g Propylenglykol-n-butylether zu. Nach Beendigung des Zulaufs von Lösung 1 dosiert man direkt innerhalb von 1 h eine Mischung aus 38,8 g Hydroxypropylmethacrylat, 19,6 g n-Butylacrylat, 8,6 g Styrol und 5,0 g Acrylsäure zu.

10 Im Anschluss an die Zugabe von Lösung 2 wird das Reaktionsgemisch noch weitere 2 h bei 140°C gerührt, anschließend auf 100°C abgekühlt, mit 6,5 g Dimethylethanolamin versetzt und 10 min homogenisiert. Durch Zugabe von 529,3 g Wasser innerhalb von 5 Minuten erfolgt die Dispergierung. Man erhält eine 39,3 Gew.-%ige Dispersion mit einem OH-Gehalt von 4,5 Gew.-% bzgl. Festharz, deren Partikel eine mittlere Teilchengröße von 173,3 nm aufweisen. Das Hybridharz hat  
15 ein mittleres Molgewicht  $M_w$  von 21382 g/mol.

(b3) Hydrophilisiertes Polyester-Polyol. Es handelt sich um das Laborprodukt WPC 19004, Bayer AG, Leverkusen.

Herstellung eines wasserverdünnbaren Polyesterpolyols: 334 g Neopentylglykol, 638 g 1,4-Cyclohexandimethanol, 733 g Trimellitsäureanhydrid und 432 g  $\epsilon$ -Caprolactam werden zusammen in  
20 einen Reaktor, der mit Rührer, Heizung, automatischer Temperaturregelung, Stickstoffeinleitung, Kolonne, Wasserabscheider und Vorlage ausgerüstet ist, eingewogen und unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff so auf 230°C aufgeheizt, dass die Kopftemperatur an der Kolonne 103°C nicht übersteigt. Dabei scheidet sich das Reaktionswasser ab. Es wird bis zu einer Säurezahl von  $\leq 5$  mg KOH/g kondensiert. Dann wird auf 150°C abgekühlt und es werden 870 g Neo-  
25 pentylglykol, 827 g Trimethylolpropan und 1874 g Phthalsäureanhydrid zugegeben. Anschließend wird unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff so auf 220°C aufgeheizt, dass die Kopftemperatur an der Kolonne 103°C nicht übersteigt. Dabei scheidet sich weiter Reaktionswasser ab. Nach beendeter Destillation wird der Wasserabscheider durch eine Destillationsbrücke ersetzt und so lange bei 220°C gerührt, bis die Kopftemperatur der Kolonne auf unter 90°C sinkt.  
30 Die Kolonne wird entfernt und mit erhöhtem Stickstoffstrom bis zu einer Säurezahl von  $\leq 5$  mg KOH/g kondensiert. Danach wird auf 140°C abgekühlt, 418 g Trimellitsäureanhydrid zugegeben und bei 170°C so lange gerührt, bis eine Säurezahl von ca. 35 mg KOH/g erreicht ist. Bis zu diesem Zeitpunkt der Herstellung des Polyesters wurden durch Ziehen von Proben und weiteren Entnahmen insgesamt ca. 1770 g Polyesterharz entnommen. Danach wird auf 130°C abgekühlt,

210 g Dipropylenglykoldimethylether zugegeben und 1 Stunde bei 100°C eingelöst. Dann wird diese entstandene Lösung in eine auf 50°C erwärmte Mischung aus 134 g N,N-Dimethylethanolamin und 3174 g deionisiertem Wasser innerhalb 1 Stunde bei 50°C eingerührt. Das resultierende Produkt wurde mit weiterem Wasser auf einen Festgehalt von ca. 47 Gew.-%  
5 eingestellt. Es entstand eine bläulich schimmernde, opake Dispersion mit einem Festgehalt von 46,7 Gew.-% an Polyesterpolyol (gemessen als nicht flüchtiger Anteil an einer Probe in einem Umluftofen für 60 min. bei 125°C), einer Säurezahl von 16,3 mg KOH/g (bezogen auf Lieferform), einer OH-Zahl von 116 mg KOH/g (bezogen auf Festharz) und einer Viskosität von 2306 mPa·s  
10 bei 23°C. Die Dispersion enthält ca. 2,4 Gew.-% Dipropylenglykoldimethylether, ca. 1,7 Gew.-% N,N-Dimethylethanolamin und ca. 49,2 Gew.-% Wasser. Das Produkt ist weiter mit Wasser verdünnbar und zum Einsatz in wässrigen Zweikomponenten-Polyurethanlacken geeignet.

(b4) Bayhydrol® XP 2457 (Anionisches Polyacrylat-Polyol, wasserdispergierbar, Bayer AG, Leverkusen): Viskosität: 20-200 mPas, OH-Gehalt 0,8 Gew.-%.

Eingesetzte Katalysatorkomponente (c)

15 Die Katalysatoren (c) wurden von den Firmen Aldrich und ABCR bezogen und ohne weitere Modifikation in einer 10%igen wässrigen Lösung eingesetzt.

Die genannten Prozentangaben bzw. Teile bei den eingesetzten Rohstoffen verstehen sich als Gew.-% bzw. Gew.-Teile.

**Beispiel 1**

Einfluss verschiedener Molybdat-Salze auf das Aushärteverhalten eines wässrigen 2K-PUR Klarlacks; Vergleichsbeispiel 1a, erfindungsgemäße Beispiele 1b-1h.

**Tabelle 1:** Formulierung eines wässrigen 2K-PUR Klarlackes

<b>Komponente 1</b>	<b>Gew.-Teile</b>
Polyolkomponente (b1): Bayhydrol® VP LS 2235	400,0
Surfynol® 104 <sup>1</sup>	9,1
Borchigel® PW 25 <sup>2</sup>	1,2
Baysilone® VP AI 3468 <sup>3</sup>	7,6
Gesamt Komp.1	417,9
<b>Komponente 2</b>	
Polyisocyanatkomponente (a1): Bayhydur® VP LS 2319 (80 Gew.%ig in Methoxybutylacetat)	152,9
Gesamt Komp.1 + Komp.2	570,8
MV Komp.1 + Komp.2	100:36,6
H <sub>2</sub> O 25 sec. DIN 4 auf 100,0 g	45,6

5 MV = Massenverhältnis

1) Air Products N.L., Additiv zur Verbesserung von Verlauf, Untergrundbenetzung, Entschäumung;

2) Borchers GmbH, Monheim, PUR-Verdicker,

3) Borchers GmbH, Monheim, Slip-Additiv

10 Die Katalysatoren (c) wurden von den Firmen Aldrich und ABCR bezogen und ohne weitere Modifikation in einer 10%igen wässrigen Lösung eingesetzt. Sämtliche Komponenten des Stammlackes (Komponente 1) wurden miteinander vermischt und entgast. Anschließend wurden die Lackkomponenten (Komponente 1 und 2) mittels eines Dissolvers bei 2000 U/Min. für 2 Minuten vermischt. Der Katalysator wurde vor der Applikation zur fertigen Lackmischung  
15 hinzugegeben und dann wie oben beschrieben mechanisch eingearbeitet. Der Lackfilm wurde auf eine Glasplatte mit einem Rakel aufgerakelt.

Nach dem Aushärten wird die Pendelhärte des Lacksystems bestimmt (Dämpfung eines Pendels durch die Lackoberfläche; je höher der Wert, desto besser und desto ausgehärterter der Lackfilm).

**Tabelle 2:** Untersuchungsergebnisse zur Beschleunigung der Aushärtung eines wässrigen 2K-PUR Klarlackes durch den Zusatz von Katalysatoren.

	Vergleich	Erfindungsgemäße Beispiele								
	1a	1b	1c	1d	1d	1e	1f	1g	1h	1i
	Ohne Kat.	Mo AcAc	LiM	NaM	KM	RbM	CsM	TMAMM	NaW	K Te
Pendelhärte in Sec. Nach Aushärtung bei 30 Min./60°C gefolgt von:										
2 h RT	28	65	70	66	66	62	65	66	36	49
1d RT	99	95	88	77	89	90	99	95	95	95

5 d = Tag, RT = Raumtemperatur

LiM = Lithiummolybdat, NaM = Natriummolybdat, KM = Kaliummolybdat, RbM = Rubidiummolybdat, CsM = Cäsiummolybdat, TMAM = Tetramethylammoniummolybdat, MoAcAc = Molybdänylacetylacetonat, NaW = Natriumwolframat, KTe = Kaliumtellurit  $K_2TeO_3$ . Es wurde eine Katalysatormenge von 92 ppm Katalysator auf Gesamtfestkörper eingesetzt.

10 Man sieht bei diesem Beispiel die Beschleunigung der Aushärtung des Lackfilms (Zunahme der Pendelhärte). Die Pendelhärte erreicht im katalysierten Fall nach zwei Stunden schon fast das Endniveau, das im nicht katalysierten Fall erst nach einem Tag erreicht wird.





**Beispiel 3**

Herstellung eines Klarlacks, Katalysator Rubidiummolybdat  $Rb_2MoO_4$ ; Applikationsbedingungen 24°C/47% Luftfeuchtigkeit, Es wurde 30 Minuten bei 60°C getrocknet. Lackzusammensetzung:

Katalysator	Vergleich	Erfindungsgemäße Beispiele									
	Ohne	Rubidiummolybdat $Rb_2MoO_4$									
		30	40	50	60	70	80	80	90	100	
Einsatzmenge (ppm)	-	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	
Polyolkomponente (b1) VP LS 2235	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	
Surfynol® 104 BC	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
Baysilone® VP AI 3468, 10%ig	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	
Borchigel® PW 25	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
Kat. - Lösung	-	0,0278	0,272	0,0375	0,0385	0,0528	0,0564	0,709	0,0657		
Stammlack		127,8	93,8	103,8	88,7	104,3	97,4	108,8	90,7		
Komponente I	85,5	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6		
Polyisocyanatkomponente (a1)	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4		
Bayhydur® VP LS 2319, 80%ig											
Wasser	31,8	32,1	34,8	32,4	32,6	32,2	33,0	32,5	32,5		
Az*, 4 mm/pH-Wert	25 / 8,0	25 / 8,0	23 / 8,0	25 / 8,0	25 / 8,0	24 / 8,0	24 / 8,0	25 / 8,0	24 / 8,0		

Katalysator	Vergleich	Erfindungsgemäße Beispiele														
		Ohne	Rubidiummolybdat Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>													
			26/7,6	22/7,6	25/7,5	26/7,6	24/7,7	23/7,7	25/7,6	24/7,6						
n. 1 h	26/7,6	22/7,6	25/7,5	26/7,6	24/7,7	23/7,7	25/7,6	24/7,6	29/7,4	26/7,3	30/7,3	29/7,4	28/7,4	27/7,5	29/7,5	27/7,5
n. 2 h	36/7,2	31/7,1	37/7,2	35/7,2	34/7,3	32/7,3	36/7,2	33/7,2	2,5	2	2	2	2	2	2	2
n. 3 h	>7	>7	>7	5	>7	7	7	5	>7	>7	>7	>7	>7	7	7	5
n. h																
T 1																
T 3																
<b>Prüfungen n. 30 min. 60°C</b>																
Trocknung	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pendelhärte n. 2 h (27°/35%)	16	33	45	49	58	67	67	62	130	134	125	118	116	137	137	121
n. 4 d (24°/41%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Wasserfestigkeit (1h) n. 2h																

\*) Az: Auslaufzeit [s], DIN 53211

Die Beispiele 3 und 4 zeigen mit den Katalysatoren Natriumorthovanadat und Rubidiummolybdat eine deutliche Zunahme der Pendelhärte der Lacke, ohne dass die Topfzeit beeinträchtigt würde. Eine Reihe von Katalysatorkonzentrationen sind möglich und führen zu guten Ergebnissen.

#### Beispiel 4

- 5 Einfluss von Lithiummolybdat auf ausgewählte Lackeigenschaften in einem wässrigen 2K-PUR Weißlack. Lackzusammensetzung:

Komponente 1	Vergleich	Erfindungsgemäße Beispiele		
Polyolkomponente (b1) Bayhydrol® VP LS 2235 <sup>1</sup>	700,0	700,0	700,0	700,0
Surfynol® 104 BC <sup>1</sup>	15,9	15,9	15,9	15,9
Borchigel® PW 25 <sup>2</sup>	2,1	2,1	2,1	2,1
Baysilone® VP AI 3468 <sup>3</sup>	13,2	13,2	13,2	13,2
Surfynol® SN 95 <sup>4</sup>	101,6	101,6	101,6	101,6
Tronox® R-KB 4 <sup>5</sup>	423,2	423,2	423,2	423,2
Wasser zum Anreiben	-	-	-	-
Gesamt Mahlgut	1256,0	1256,0	1256,0	1256,0

Katalysator (c) wurde nach dem Mahlvorgang hinzugegeben

Lithiummolybdat (ppm)	-	50 ppm	100 ppm	500 ppm
		-	0,5291	1,0582
Gesamt Komp.1	1256,0	1256,5	1257,1	1261,3
Komponente 2				
Polyisocyanatkomponente (a1) Bayhydur® VP LS 2319 (80% ig in Methoxybutylacetat)	267,5	267,5	267,5	267,5
Gesamt Komp.1 + Komp.2	1523,5	1524,0	1524,6	1528,8
MV Komp. 1: Komp. 2	100:21,3	100:21,3	100:21,3	100:21,3
H <sub>2</sub> O 25 sec. DIN 4 auf 100,0 g	32,3	32,3	32,3	32,3

<sup>1)</sup> Air Products N.L., Additiv zur Verbesserung von Verlauf, Untergrundbenetzung, Entschäumung;

10 <sup>2)</sup> Borchers GmbH, Monheim, PUR-Verdicker,

<sup>3)</sup> Bayer AG, Leverkusen; Verlaufsmittel,

<sup>4)</sup> Air Products N.L.,

<sup>5)</sup> Kronos International INC, Leverkusen, Pigment.

Sämtliche Bestandteile von Komponente 1 werden für 10 min bei ca. 2000 U./Min. vermischt und anschließend das Tronox® R-KB 4 portionsweise untergerührt und bei ca. 2000 U./Min. für 10 min vordispersiert. Anschließend wird Komponente 1 unter einer Perlmühle für 60 Min. bei ca. 40°C gemahlen und schließlich 1 Tag entlüften lassen. Der Katalysator wurde vor der Applikation typischerweise in Form einer ca. 10 %igen Lösung zur fertigen Lackmischung hinzugegeben und dann mechanisch eingearbeitet. Die Lackmischung wurde aufgerakelt.

**Tabelle 4:** Ergebnisse

	Vergleich	Erfindungsgemäße Beispiele		
Variation des Katalysators	Ohne Kat.	50 ppm	100 ppm	500 ppm
Viskosität / pH-Wert				
Sofort	20/8,2	20/8,1	20/8,0	19/8,0
1h	20/7,9	20/7,8	20/7,8	19/7,7
2h	24/7,6	23/7,5	24/7,6	23/7,5
3h	29/7,0	28/7,1	28/7,1	27/7,1
Glanz (20°)	81	81	80	79
Trocknung T1/T3	1,5/>6	1,5/>6	1,5/>6	1,5/6
Pendelhärte				
sofort	16	16	24	77
1d RT	66	66	84	97
3d RT	116	113	113	94
7d RT	123	132	136	109
Chemikalienbeständigkeit (0 = gut, 5 = schlecht)				
Wasser (60°) 30' 60°C				
sofort	4	4	4	2
1d RT	3-4	3-4	1	1
3d RT	1	1	0	0
7d RT	0	0	0	0
Superbenzin (5°) 30' 60°C				
sofort	5	5	5	4
1d RT	4	4	4	2
3d RT	2	2	2	2
7d RT	1	1	1	1
MPA (5°) 30' 60°C				
sofort	5	5	5	4
1d RT	4	4	4	2
3d RT	2	2	2	2
7d RT	1	1	1	1

Variation des Katalysators	Vergleich	Erfindungsgemäße Beispiele			
	Ohne Kat.	50 ppm	100 ppm	500 ppm	
Xylol (5') 30' 60°C	sofort	5	5	5	4
	1d RT	4	4	4	3
	3d RT	2	2	2	2
	7d RT	1	1	1	1

Das Beispiel demonstriert die Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit durch Verwendung des Katalysators.

### Beispiel 5

5 Beispiel für den Einfluss von Lithiummolybdat auf ausgewählte Lackeigenschaften in einem wässrigen 2K-PUR Weißlack unter Variation der Polyolkomponenten. Lackzusammensetzung:

<b>Komponente 1</b>		
Polyolkomponente (b2) PUR/PAC-Polyol	223,3	
Polyolkomponente (b3) PES-Polyol		324,2
Lithiummolybdat	0,3476 (100 ppm)	0,2418 (40 ppm)
Surfynol® 104 <sup>1</sup>	5,2	9,1
Borchigel® PW 25 <sup>2</sup>	0,7	1,2
Baysilone® VP AI 3468 <sup>3</sup>	4,3	7,6
Gesamt Komp.1	302,2	342,3
<b>Komponente 2</b>		
Polyisocyanatkomponente (a1): Bayhydur® VP LS 2319 <sup>5</sup> (80% ig in Methoxybutylacetat)	104,5	161,9
Gesamt Komp.1 + Komp.2	406,7	504,2
MV Komp.1 + Komp.2	100:34,6	100:47,3

1) Air Products N.L., Additiv zur Verbesserung von Verlauf, Untergrundbenetzung, Entschäumung;

2) Borchers GmbH, Monheim, PUR-Verdicker,

3) Borchers GmbH, Monheim, Slip-Additiv,

10 4) Hydrophiliertes Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen

Es handelt sich um Beispiele mit sogenannten Polyurethan-Polyacrylat-Polyolen (PUR-PAC) bzw. Polyester-Polyolen (PES).

Die Vorgehensweise zur Herstellung der Klarlacke ist identisch mit der in Beispiel 1 beschriebenen.

- 5 **Tabelle 5:** Verbesserung der Eigenschaften eines wässrigen 2K-PUR Klarlackes durch den Zusatz von Lithiummolybdat zu verschiedenen Polyolen

	Vergleich	Erfindungs- gemäß	Vergleich	Erfindungs- gemäß
<b>Variation des Katalysators</b>	Ohne	100 ppm	Ohne	40 ppm
<b>Bindemitteltyp</b>	PUR/PAC	PUR/PAC	PES	PES
<b>Viskosität / pH-Wert</b>				
Sofort	20/7,7	18/7,6	24 <sup>“</sup> / 7,1	24 <sup>“</sup> / 7,0
1h	24/7,4	20/7,1	28 <sup>“</sup> / 7,0	28 <sup>“</sup> / 6,8
2h	29/7,2	29/6,9	30 <sup>“</sup> / 6,9	39 <sup>“</sup> / 6,8
3h	37/6,7	36/6,6	32 <sup>“</sup> / 6,6	32 <sup>“</sup> / 6,6
<b>Glanz (20°)</b>	85	79	82	88
<b>Haze</b>	-	-	62	62
<b>Trocknung T1/T3</b>	1,5/>6	1,5/6	3,0/>6	2,5/>6
<b>Pendelhärte</b>				
Sofort	16	87	178	200
1d RT	24	145	207	210
3d RT	119	157	211	202
7d RT	181	169	213	209
<b>Chemikalienbeständigkeit (0 = gut, 5 = schlecht)</b>				
<b>Wasser (60°) 30° 60°C</b>				
Sofort	4	2	1	1
1d RT	1	1	1	1
3d RT	1	0	1	1
7d RT	0	0	0	1

	Vergleich	Erfindungs- gemäß	Vergleich	Erfindungs- gemäß
Superbenzin (5') 30' 60°C				
Sofort	5	4	2	<u>2</u>
1d RT	3	4	1	1
3d RT	3	2	1	1
7d RT	2	1	0	0
MPA (5') 30' 60°C				
Sofort	5	4	3	3
1d RT	5	4	2	2
3d RT	2	2	1	1
7d RT	1	1	0	0
Xylol (5') 30' 60°C				
Sofort	5	4	2	2
1d RT	5	4	1	1
3d RT	3	1	1	1
7d RT	1	1	0	0

Auch hier wird durch die Verwendung des Katalysators eine rasche Aushärtung und eine verbesserte Chemikalienbeständigkeit bereits nach sehr kurzer Zeit erzielt.

### Beispiel 6

Das folgende Beispiel erläutert die Beschleunigung der Aushärtung von wässrigen 2-Komponenten Polyurethan Systemen für Fußbodenbeschichtungen. Im Beispiel werden die Aushärtezeiten von Beschichtungen deutlich reduziert, so dass die Endeigenschaften statt nach 7 Tagen bereits nach 3 Tagen erreicht werden. Nach einem Tag zeigt das katalysierte System eine doppelt so hohe Pendelhärte wie das unkatalysierte System.

	<u>Komponente 1:</u>	Gew. Teile
10	Polyol (b4) Bayhydrol® XP 2457	59,54
	Drewplus® T-4201 (Entlüftungsadditiv, Ashland Chemicals)	1,00
	Hydropalat® 140 (Verlaufsadditiv, Cognis GmbH)	0,7
	Ultralube® D-818 (Wachs, Fa. Keim Additec)	4,75
	Wasser	26,71
15	Ceraflour® 920 (Mattierungsmittel, Fa. Byk Chemie)	4,4
	DSX 1514 (8%ig in Wasser) (Rheologieadditiv, Cognis GmbH)	2,4

Diethylenglycol	0,5
Summe	100,00

Die Rezepturbestandteile der Komponente 1 werden im Dissolver ca. 10-15 Minuten bei ca. 5 m/s dispergiert.

5 **Komponente 2:**

Bayhydur® XP 2451, unverdünnt (Polyisocyanat a3)	9,71
Gesamtsumme	109,71

**Zusammensetzung des Lacksystems:**

Bindemittel	31,56
10 Mattierungsmittel	4,01
Wasser	60,98
Additive	3,45
Summe	100,00

Mischungsverhältnis Komponente 1 : 2 (Gew. Teile) 100 : 9,71

- 15 Komponente 1 und 2 werden vor der Verarbeitung homogen vermischt. Zur homogenen Mischung der Komponente 1 und 2 werden 0,5 g einer 1% igen Lithiummolybdatlösung gegeben. Es wurde auf eine grundierte Stahlplatte aufgerakelt. Es wird mit einer Mischung verglichen, der kein Katalysator zugesetzt wurde.

**Ergebnisse:**

20		Pendelhärte nach			
Probe:	1d	3d	7d	14d	(d = Tag)
Lacksystem ohne Li-molybdat	21s	56s	60s	75s	(Vergleich)
Lacksystem mit Li-molybdat	38s	65s	75s	74s	(Erfindungsgemäß)

- 25 Besonders auffällig ist, dass das katalysierte Lacksystem bereits nach einem Tag z.B. durch Personen begehbar ist, das nicht katalysierte System nicht.

**Patentansprüche**

1. Zweikomponenten Beschichtungssysteme auf Polyurethanbasis dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen enthalten
  - (a) Polyisocyanate, die gegebenenfalls hydrophiliert sind,
  - 5 (b) Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, gegebenenfalls hydrophiliert, in Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösemittel oder Lösemittelgemische,
  - (c) eine oder mehrere Verbindungen von Elementen der 5. und 6. (Neben)gruppe des Periodensystems, in denen das jeweilige Element eine Oxidationsstufe von  
10 mindestens + 4 hat,
  - (d) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe und Hilfsmittel,wobei die Mengen an (a) + (b) 20 bis 99,9999 Gew.-Teile, (c) 0,0001 bis 5 Gew.-Teile und (d) 0 bis 75 Gew.-Teile betragen und die Summe der Gew.-Teile 100 beträgt.
2. Systeme gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, als Komponente (c) Verbindungen  
15 von Elementen ausgewählt aus der Gruppe Vanadin, Tantal, Molybdän, Wolfram und Tellur eingesetzt werden.
3. Systeme gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen (c) Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Molybdänsäure, Lithiummolybdat, Natriummolybdat, Kaliummolybdat, Rubidiummolybdat, Cäsiummolybdat,  
20 Tetramethylammoniummolybdat, Tetraethylammoniummolybdat, Molybdänylacetylonat, Molybdändioxidtetramethylheptadionat, Natriumwolframat, Kaliumtellurit  $K_2TeO_3$ , Lithiumorthovanadat, Lithiummetavanadat und seine Modifikationen, Natriumorthovanadat, Natriummetavanadat sowie Ammoniumheptamolybdat eingesetzt werden.
4. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Lacksysteme  
25 handelt.
5. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um wässrige Lacksysteme handelt.
6. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Klebstoffsysteme handelt.

7. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate (a) solche mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen verwendet werden.
8. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate (a) blockierte Polyisocyanate mit aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen verwendet werden.
- 5 9. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate (a) solche auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan eingesetzt werden.
- 10 10. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanate (a) hydrophil modifiziert sind.
11. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung (c) Salze der Molybdänsäure oder Kondensationsprodukte davon eingesetzt werden.
12. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung (c) Lithium-, Natrium- und/oder Kaliummolybdat eingesetzt werden.
- 15 13. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung (c) Salze der Vanadiumsäure oder Kondensationsprodukte davon eingesetzt werden
14. Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung (c) Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumvanadat bzw. die jeweiligen Orthovanadate eingesetzt werden
- 20 15. Verfahren zur Herstellung von Systemen gemäß Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) bei der Herstellung der Komponenten (a) oder (b) in die jeweilige Komponente eingebracht wird.
16. Verfahren zur Herstellung von Systemen gemäß Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) bei der Herstellung des anwendungsfertigen Systems in die Mischung eingebracht wird.
- 25 17. Verfahren zur Herstellung von Systemen gemäß Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) zu einer oder mehreren der übrigen Komponenten vor der Zugabe zusätzlichen Wassers oder Lösungsmittels zugegeben werden.

18. Verwendung der Systeme gemäß Ansprüchen 1 bis 14 zur Herstellung von Lacken, Farben und Klebstoffen.
19. Mit Systemen nach Ansprüchen 1 bis 14 beschichtete Substrate.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP2004/001418

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08G18/70 C08G18/79 C08G18/62 C08G18/34 C08G18/12  
 C08G18/24 C08G18/22 C09D175/04 C08G18/42

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 C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/47642 A (KING INDUSTRIES INC) 17 August 2000 (2000-08-17) cited in the application page 8, line 5 - page 11, line 23 examples 1-3	1-19
A	US 2 916 464 A (HAROLD EBNETH ET AL) 8 December 1959 (1959-12-08) cited in the application column 2, line 17 - column 3, line 33 example 5	1
A	WO 00/34398 A (DU PONT) 15 June 2000 (2000-06-15) page 2, line 32 - page 4, line 34 page 8, line 5 - page 11, line 15	1-19

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

27 May 2004

Date of mailing of the international search report

09/06/2004

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

Neugebauer, U

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/001418

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0047642	A	17-08-2000	US 6353057 B1	05-03-2002
			CA 2359915 A1	17-08-2000
			EP 1165636 A1	02-01-2002
			JP 2002536513 T	29-10-2002
			WO 0047642 A1	17-08-2000
US 2916464	A	08-12-1959	DE 1028773 B	24-04-1958
			FR 1186784 A	01-09-1959
			GB 827473 A	03-02-1960
WO 0034398	A	15-06-2000	US 6156823 A	05-12-2000
			AU 763475 B2	24-07-2003
			AU 1749300 A	26-06-2000
			BR 9916878 A	21-08-2001
			CA 2347426 A1	15-06-2000
			CN 1329646 T	02-01-2002
			EP 1135443 A1	26-09-2001
			JP 2002531677 T	24-09-2002
			WO 0034398 A1	15-06-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001418

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>					
IPK 7	C08G18/70	C08G18/79	C08G18/62	C08G18/34	C08G18/12
	C08G18/24	C08G18/22	C09D175/04	C08G18/42	
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 C08G C09D					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/47642 A (KING INDUSTRIES INC) 17. August 2000 (2000-08-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 5 - Seite 11, Zeile 23 Beispiele 1-3				1-19
A	US 2 916 464 A (HAROLD EBNETH ET AL) 8. Dezember 1959 (1959-12-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 33 Beispiel 5				1
A	WO 00/34398 A (DU PONT) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 2, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 34 Seite 8, Zeile 5 - Seite 11, Zeile 15				1-19
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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			Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
27. Mai 2004			09/06/2004		
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  Neugebauer, U		

**INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001418

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0047642	A	17-08-2000	US	6353057 B1	05-03-2002
			CA	2359915 A1	17-08-2000
			EP	1165636 A1	02-01-2002
			JP	2002536513 T	29-10-2002
			WO	0047642 A1	17-08-2000
US 2916464	A	08-12-1959	DE	1028773 B	24-04-1958
			FR	1186784 A	01-09-1959
			GB	827473 A	03-02-1960
WO 0034398	A	15-06-2000	US	6156823 A	05-12-2000
			AU	763475 B2	24-07-2003
			AU	1749300 A	26-06-2000
			BR	9916878 A	21-08-2001
			CA	2347426 A1	15-06-2000
			CN	1329646 T	02-01-2002
			EP	1135443 A1	26-09-2001
			JP	2002531677 T	24-09-2002
			WO	0034398 A1	15-06-2000