



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b> C08G 18/08, 18/10 C09J 175/04	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 92/02566 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. Februar 1992 (20.02.92)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/01391 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. Juli 1991 (25.07.91) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 24 567.5 2. August 1990 (02.08.90) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> FISCH, Herbert [DE/DE]; In der Eselsweide 8, D-6700 Ludwigshafen (DE). MAEMPEL, Lothar [DE/DE]; Spraulache 12b, D-6835 Bruehl (DE).	<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS <b>(54) Bezeichnung:</b> HERSTELLUNG VON WÄSSRIGEN POLYURETHANDISPERSIONEN <b>(57) Abstract</b> <p>A process is disclosed for producing aqueous polyurethane dispersions by reacting (a) dihydroxyl compounds having a molecular weight between 500 and 5000, (b) diisocyanates and if necessary (c) chain extenders with at least two hydrogen atoms capable of reacting with the isocyanate groups and a molecular weight lower than 300 in the melt or in the presence of an inert organic solvent (L) that can be mixed with water and that boils under 100 °C. A prepolymer with terminal isocyanate groups is thus obtained, then reacted with (d) salts of aliphatic aminocarbonic or aminosulfonic acids or tertiary ammonium salts, and dispersed in water. Before the polyurethane thus obtained is dispersed in water, 5 to 60 parts in weight, referred to 100 parts in weight of polyurethane, of a polymer (p), except condensates of phenol with formaldehyde and of epichlorhydrine with bisphenol A, dissolved in a solvent (L') that boils under 100 °C, are added to the polyurethane. The use of these compounds as adhesives and coating materials is also disclosed.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von (a) Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, (b) Diisocyanaten und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht unter 300 in der Schmelze oder in Gegenwart eines unter 100 °C siedenden, mit Wasser mischbaren, inerten organischen Lösungsmittels (L) zu einem Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen, anschließende Umsetzung des Prepolymeren mit (d) Salzen von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren bzw. tertiären Ammoniumsalzen und Dispergieren des erhaltenen Polyurethans in Wasser, wobei man vor dem Dispergieren des erhaltenen Polyurethans in Wasser 5 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polyurethans, eines Polymeren (p) mit Ausnahme von Kondensaten aus Phenol mit Formaldehyd und aus Epichlorhydrin mit Bisphenol A, das in einem unter 100 °C siedenden Lösungsmittel (L') gelöst ist, zumischt und deren Verwendung als Klebstoff oder Beschichtungsmaterial.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU <sup>+</sup>	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

**+ Es ist noch nicht bekannt, für welche Staaten der früheren Sowjetunion eine Benennung der Sowjetunion gilt.**

## Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von emulgatorfreien, wäßrigen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von (a) Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, (b) Diisocyanaten und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen  
10 und einem Molekulargewicht unter 300 in der Schmelze oder in Gegenwart eines unter 100°C siedenden, mit Wasser mischbaren, inerten organischen Lösungsmittels (L) zu einem Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen, anschließende Umsetzung des Prepolymeren mit (d) Salzen von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren bzw. tertiären Ammonium-  
15 salzen und Dispergieren des erhaltenen Polyurethans in Wasser.

Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der erhaltenen Verfahrensprodukte, d.h. der - elastomeren - Polyurethane als Klebstoff oder als Beschichtungsmaterial.

20

In diesem Zusammenhang ist zunächst festzustellen, daß es bekannt ist, die betroffenen Polyurethan-Elastomere als Klebstoffe einzusetzen; vgl. hierzu z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7, Juli 1983, Seiten 588 bis 590.

25 Es ist auch bekannt, daß bei den bislang als Klebstoff bekannten Polyurethanen die geringe Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln (Aceton, Methylethylketon) von Nachteil ist, so daß beim Kleben große Mengen an Lösungsmittel abgedunstet werden müssen. Es wird daher seit längerem versucht, Elastomere in Form von wäßrigen Dispersionen zu verarbeiten;  
30 vgl. hierzu z.B. das oben zitierte Kunststoff-Handbuch, Seiten 591 ff. Die Stabilisierung der wäßrigen Dispersionen erfolgt dabei gewöhnlich durch eingebaute ionische Gruppen. Nachteilig an diesen Dispersionen ist, daß man beim Verkleben relative hohe (80°C oder höher) Aktivierungstemperaturen benötigt, um den getrockneten Klebefilm in die für das Ver-  
35 kleben notwendige Konsistenz zu bringen, bzw. daß die bei einer gegebenen Aktivierungstemperatur erhaltenen Anfangshaftfestigkeiten des Systems zu niedrig liegen. Unter Anfangshaftfestigkeiten versteht man dabei die unmittelbar nach kurzem Aktivieren und Zusammenpressen der zu verklebenden Flächen gemessenen Klebefestigkeiten.

40

Weiterhin ist bekannt, daß bei Polyurethanklebern, die aus organischer Lösung verarbeitet werden, die Anfangshaftfestigkeit durch Zusatz bestimmter Harze zu verbessern ist; vgl. hierzu z.B. B. Kujawa-Pencek et al., Adhäsion, (1984) 3, S. 7 bis 12.

Hinweise auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen finden sich nicht.

Die Herstellung wäßriger Polyurethandispersionen kann auf verschiedenen 5 Wegen erfolgen; vgl. hierzu etwa D. Dieterich, Progress in Organic Coatings, Band 9, 1981, Seiten 281-340. Relativ einfach ist das sogenannte "Acetonverfahren". Dabei wird ein Polyurethanionomer in mehreren Schritten in acetonischer Lösung hergestellt und anschließend durch Zugabe von Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt. Das noch im Wasser gelöste 10 Aceton wird im allgemeinen zum Schluß im Vakuum abdestilliert.

Aus D. Dieterich, angewandte makromolekulare Chemie, 89, 1981, Seiten 133-165, Kunststoff-Handbuch, Band 7, Juli 1983, Seite 591 und B. Kujawa-Pencek et al., Adhäsion (1984) 3, Seiten 7 bis 12 ist bekannt, 15 zu wäßrigen Polyurethandispersionen in Wasser dispergierte Polymere zuzusetzen. Diese Dispersionen sind jedoch häufig instabil. Die Produkte neigen zu Adhäsionsbruch bzw. mangelnder Haftfestigkeit.

In DE-A 3903538 wird die Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen 20 unter Zusatz von Lösungen von Phenolformaldehyd- oder Epichlorhydrin-Bisphenol-A-Kondensaten beschrieben.

Aufgabe war es demnach, wäßrige Polyurethandispersionen herzustellen, die eine gute Haftfestigkeit auch am Anfang bzw. nach Wärmebehandlung zeigen 25 und gut verarbeitbar sind.

Demgemäß wurde das o.g. Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man vor dem Dispergieren des erhaltenen Polyurethans in Wasser 5 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polyurethans eines Poly- 30 meren (P), das in einem unter 100°C siedenden Lösungsmittel (L') gelöst ist, zumischt, mit Ausnahme von Kondensaten aus Phenol mit Formaldehyd und aus Epichlorhydrin mit Bisphenol A.

Weiterhin wurde die Verwendung der erhaltenen wäßrigen Polyurethan- 35 dispersionen als Klebstoff oder als Beschichtungsmaterial gefunden.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

40 Das Polymere (P) wird bevorzugt in Mengen von 10 bis 50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polyurethans, eingesetzt. Es handelt sich im allgemeinen um ein Polymerisat, das durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren entsteht, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid

und Polymethylmethacrylat, oder um Polyamid, Polyetherdiol, Polyether, Polyesterharz, Polyesterdiol, salzgruppenfreies Polyurethan und Phenacrylat. Es können auch Gemische von mindestens zweien dieser Polymeren eingesetzt werden.

5

Als Polyvinylacetate werden die Homopolymerisate des Vinylacetates bevorzugt. Einsetzbar sind auch seine Copolymerisate, die bis zu 10 Gew.-% Comonomere wie Vinylacrylat, Vinylstearat oder bevorzugt (Meth)acrylsäure-, Fumarsäure- oder Maleinsäureester mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanolen wie Methanol, n-Butanol oder 2-Ethylhexanol enthalten. Die Polymerisate weisen üblicherweise einen K-Wert, gemessen bei 25°C in Cyclohexanon nach DIN 53 726, von 45 bis 60 auf. Unter Polyvinylchlorid werden im allgemeinen die Homopolymerisate des Vinylchlorids und seine Copolymerisate, die bis zu 10 Gew.-% an Comonomeren wie Ethylen oder Vinylacetat enthalten, verstanden. Ihr K-Wert (25°C, Cyclohexanon, DIN 53 726) sollte zwischen 45 und 55 liegen.

Als Polymethylmethacrylat setzt der Fachmann üblicherweise Homopolymerisate des Methylmethacrylats oder seine Copolymerisate mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, an Vinylacetat, Acrylsäureestern von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanolen oder Methacrylsäureestern mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanolen ein. Ihr Schmelzindex MFI, bestimmt nach DIN 53 735 (230°C/3,8 kg) liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 3,0. Die Herstellung dieser Polymerisate erfolgt im allgemeinen durch radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 30 und 150°C in Substanz, Lösung oder Emulsion mit anschließender Trocknung. Solche Polymerisate sind allgemein bekannt, z.B. aus Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E20, 1987, Seiten 1115-1125, 1041-1062 und 1141-1174.

Geeignete Polyamide haben einen K-Wert von 65 bis 80, gemessen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25°C nach DIN 53 727. Es handelt sich üblicherweise um Polymere, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern wie  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\epsilon$ -Capryllactam oder  $\epsilon$ -Laurinlactam ableiten, beispielsweise wie Polycaprolactam (PA6), sowie um Polyamide, die durch Umsetzen von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden. Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenadipinamid (PA66), Polyhexamethylensebacinamid (PA610) oder Polyhexamethylen-dodecanamid (PA612). Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Alkandicarbonsäuren mit 5 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure sowie beliebige Mischungen dieser Säuren. Als Diamine seien beispielsweise Alkandiamine mit 4 bis 12, insbesondere 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, ferner m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, deren hydrierte Derivate, Bis-(4-aminophenyl)methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)methan oder Bis(4-aminophenyl)propan-2,2 oder deren Mischungen genannt. Aufgrund der guten Löslichkeit werden Copolymere bevorzugt, beispielsweise ein Copolyamid aus 30 bis 40 Gew.-% Adipin-

säure, 15 bis 20 Gew.-% Hexamethyldiamin, 30 bis 35 Gew.-% 4,4'-Dicyclohexylmethyldiamin und 15 bis 20 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactam bzw.  $\epsilon$ -Aminocapronsäure. Die Herstellung dieser bekannten Polymeren ist allgemeines Fachwissen, s. beispielsweise Römpf, Chemielexikon, 8. Auflage, Seiten 2861, 5 3058 und 3267 oder EP-A-129 195 und EP-A-129 196.

Die Polyetherdiole sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kunststoff-Handbuch Bd. 7 (1983) Seiten 42 bis 54. Genannt seien Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polytetrahydrofuran oder deren Copolymere mit zwei 10 endständigen Hydroxylgruppen. Sie werden in bekannter Weise hergestellt durch im allgemeinen anionische Polyaddition, s. beispielsweise N.G. Gaylord, High Polymers, Bd. 13, New York 1963, Part I. Untergeordnete Bedeutung haben Polyetherole, die zur Reaktivitätserhöhung mit Ethylenoxid gefropft sind. Die Polyetherdiole haben im allgemeinen ein Molekular- 15 gewicht von 300 bis 3000, was einem K-Wert in DMF bei 25°C nach DIN 53 726 vom 25 bis 60 entspricht. Bevorzugte Molekulargewichte liegen zwischen 800 und 2200, entsprechend einem K-Wert von 20 bis 50.

Als Polyether verwendet man beispielsweise Polyethylenoxid, Polypropylen- 20 oxid oder Polytetrahydrofuran. Die Polyether weisen üblicherweise einen K-Wert in DMF bei 25°C nach DIN 53 726 von 20 bis 50 auf. Sie sind allgemein bekannt aus Encyclopedia auf Polymer Science and Technology, Band 6, 1967, Seite 103 und folgende, Band 9, 1968, Seite 668 und folgende und Band 13, 1970, Seite 670 und folgende.

25

Als Polyesterharze werden monomerfreie ungesättigte Polyesterharze bevorzugt. Diese sind bekannte Kondensationsprodukte aus mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Carbonsäuren und deren veresterbaren Derivaten, insbesondere deren Anhydride, die mit mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen 30 Alkoholen esterartig verknüpft sind, und ggf. zusätzliche Reste einwertiger Carbonsäuren oder einwertiger Alkohole enthalten. Als Ausgangsstoff seien genannt: Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäureanhydrid, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Neopentylglykol. Untergeordnete 35 Bedeutung im Sinne der Erfindung haben solche Harze, die durch Cokondensation von Bisphenol A, Epichlorhydrin-bisphenol A Kondensaten und Methacrylsäure hergestellt werden. Monomerfrei in diesem Zusammenhang bedeutet, daß diese sogenannten UP-Harze nicht in zur Vernetzung geeigneten Monomeren wie Styrol gelöst sind. Die Produkte haben üblicherweise eine 40 Viskosität bei 150°C von 1000 bis 6000 mPa·s, insbesondere 2000 bis 4000 mPa·s.

Als Polyesterdiole sind Kondensationsprodukte, die zwei endständige OH-Gruppen aufweisen, aus Dicarbonsäuren mit Adipinsäure oder Isophthalsäure mit Diolen wie beispielsweise Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6) oder Neopentylglykol, geeignet.

5

Der Molekulargewichtsbereich der einsetzbaren Polyesterdiole liegt im allgemeinen zwischen 300 und 5000. Bevorzugt wird ein Molekulargewicht zwischen 800 und 2500, entsprechend einem K-Wert in DMF bei 25°C nach DIN 53 276 von 30 bis 55. Diese Polymeren und ihre Herstellung sind  
10 allgemein bekannt aus Kunststoff-Handbuch Bd. 7 (1983) Seiten 54 bis 62 und DE 1 268 842.

Salzgruppenfreie Polyurethane sind bekannte Additionspolymere auf Basis von Polyether- oder Polyesterdiolen, Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat, 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan und eventuell bi- oder trifunktionellen Kettenverlängerern, die nach üblichen Verfahren (KunststoffHandbuch, Karl-Hanser-Verlag, Band 7, 1966) hergestellt werden. Geeignete Ausgangsstoffe sind weiter unten im einzelnen aufgeführt. Bevorzugt werden  
15 niedermolekulare Kondensate (K-Wert in DMF bei 25°C nach DIN 53 726  
20 zwischen 25 und 60) eingesetzt. Vernetzte Polyurethane haben untergeordnete Bedeutung.

Die erfindungsgemäß eingesetzten an sich bekannten Phenacrylate werden bevorzugt durch Addition von mit Acrylsäure oder Methacrylsäure  
25 veresterten Bisphenol A Glycidethern mit Terephthalsäure hergestellt. Ebenso können Phenacrylate auf Basis von epoxydierten Novolaken eingesetzt werden. Die K-Werte der Polymerisate liegen im allgemeinen zwischen 30 und 55 (in Cyclohexan bei 25°C nach DIN 53 726).

30 Das Lösungsmittel (L'), das bei Normaldruck einen Siedepunkt von unter 100°C hat, ist üblicherweise mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Bevorzugt handelt es sich um ein gegen Isocyanat inertes Lösungsmittel. In Frage kommen Aceton, Tetrahydrofuran oder Methyläthylketon. Bevorzugt ist (L') identisch mit (L). Die Konzentration des Polymeren (P) im Lösungs-  
35 mittel (L') ist nicht kritisch. Sie kann zwischen 5 und 60, bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, liegen.

Zum erfindungsgemäßen Verfahren selbst ist im einzelnen das folgende zu bemerken:

40

Die Herstellung der wäßrigen Polyurethandispersionen folgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von (a) Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, (b) Diisocyanaten und gegebenenfalls

(c) Kettenverlängerungsmitteln mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht unter 300 in der Schmelze oder bevorzugt in Gegenwart eines unter 100°C siedenden, mit Wasser mischbaren, inerten organischen Lösungsmittels (L) zu einem Pre-  
5 polymeren mit endständigen Isocyanatgruppen, anschließende Umsetzung des - ggf. mit (weiterem) Lösungsmittel (L) verdünnten - Prepolymeren mit (d) - ggf. in Wasser gelösten - üblicherweise wasserlöslichen Salzen von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren, die im allgemeinen mindestens ein, vorzugsweise zwei gegen Isocyanatgruppen reaktionsfähige  
10 Wasserstoffatome, beispielsweise in Form von NH- oder OH-Gruppen, aufweisen.

Anstelle der Aminocarbon- oder -sulfonsäure, die zu anionischen Polyurethananionomeren führen, können auch tertiäre Amine bzw. deren Salze  
15 eingesetzt werden. Sie enthalten im allgemeinen eine, vorzugsweise zwei Gruppen mit mindestens einem gegen Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatom, beispielsweise in Form von NH- oder OH-Gruppen. Diese kationischen Salze führen zu kationischen Polyurethanionomeren. Anschließend wird das so hergestellte Salzgruppenhaltige Ionomere, das bevorzugt  
20 im Lösungsmittel (L) gelöst ist, mit einer Lösung des Polymeren (P) in einem unter 100°C siedenden Lösungsmittel (L') versetzt, die erhaltene Mischung durch Zugabe von Wasser und ggf. Rühren dispergiert, und - ggf. - das oder die Lösungsmittel (L) und (L') destillativ entfernt.

25 Man erhält im allgemeinen emulgatorfreie Polyurethandispersionen. Eine bevorzugte Verfahrensvariante besteht darin, daß man das Polymere (P), daß in (L') gelöst ist, dem Prepolymeren vor Zugabe der Salze (d) zumischt. Es versteht sich von selbst, daß das Polymere (P) bei dieser Variante frei von aktivem Wasserstoff sein muß, der mit den eingesetzten Isocyanaten  
30 reagieren könnte.

Geeignete Dihydroxylverbindungen (a) mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 sind die bekannten Polyester, Polyether, Polythioether, Polylactone, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide mit 2 endständigen  
35 Hydroxylgruppen. Bevorzugt werden solche Dihydroxylverbindungen, deren Molekulargewichtsbereich zwischen 750 und 3000 liegt. Selbstverständlich können auch Gemische dieser höhermolekularen Dihydroxylverbindungen untereinander eingesetzt werden.

40 Geeignete aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate (b) sind z.B. 1,4-Butandiiisocyanat, 1,6-Hexandiiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Cyclohexandiiisocyanat, Methylcyclohexandiiisocyanat, Isophorondiiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat.

cyanat, sowie deren technische Isomergemische. Das molare Verhältnis der (cyclo)aliphatischen zu den aromatischen Diisocyanaten liegt zweckmäßig im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6.

- 5 Geeignete Kettenverlängerungsmittel (c) mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht unter 300 ohne Salzgruppen sind die üblichen Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,3 und -1,4, Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandiol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyethoxyphenyl)-propan, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol,
- 10 Diamine, wie Ethylendiamin, Piperazin, Isophorondiamin, Toluoldiamin, Diaminodiphenylmethan wie Aminoalkohole, Hydrazin und gegebenenfalls auch Wasser.
- 15 Geeignete wasserlösliche Salze (d) von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren sind z.B. in der DE-A 20 34 479 oder DE-A 19 54 090 beschrieben. Es sind dies vorzugsweise die Alkalisalze, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze, der Additionsprodukte von niederen aliphatischen diprimären Diaminen, z.B. Ethylendiamin, an ungesättigte
- 20 Carbonsäuren, wie (Meth)Acrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure, sowie Alkalisalze des Lysins. Allgemein bevorzugt werden Verbindungen mit zwei an verschiedene Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatomen sowie mit nur einer Salzgruppe im Molekül, also Verbindungen, die das Produkt wohl dispergierbar, aber nicht allzu hydrophil machen und die außerdem zur
- 25 Kettenverlängerung geeignet sind. Auch die Alkalisalze der Additionsprodukte von Propansulfon an aliphatische diprimäre Diamine sind gut geeignet. Sie werden im allgemeinen in solchen Mengen angewandt, daß das erhaltene Polyurethan 0,02 bis 1 Gew.% salzartige Gruppen enthält.
- 30 Geeignete tertiäre Amine bzw. ihre Salze sind tertiäre Amine, die zusätzlich im Molekül noch 2 Hydroxyl- oder 2 primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten.

Die Isocyanatgruppen und die mit Isocyanat reaktionsfähigen Hydroxyl- und

35 Aminogruppen sollen in ungefähr äquivalenten molaren Verhältnissen eingesetzt werden. Das Verhältnis der Zahl der Isocyanatgruppen zur Zahl der insgesamt im Isocyanat reaktionsfähigen Wasserstoffatome soll im Bereich zwischen 0,9 und 1,2, bevorzugt zwischen 1,0 und 1,1 liegen.

40 Die Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 (a), Diisocyanate (b), Kettenverlängerungsmittel mit einem Molekulargewicht unter 300 (c) und wasserlöslichen Salze aliphatischer Aminocarbon-säuren oder Aminosulfonsäuren bzw. tertiäre Ammoniumsalze (d) sollen in

solchen molaren Verhältnissen eingesetzt werden, daß das Verhältnis der Komponente (a) zu der Summe der Diisocyanate (b) sowie zu der Summe der Kettenverlängerungsmittel (c) und der Komponente (d) im Bereich von  $a : b : (c + d) = 1 : 2 : 1$  bis  $1 : 14 : 13$  liegt. Besonders vorteilhaft ist der Bereich von  $1 : 4 : 3$  bis  $1 : 10 : 9$ .

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen und bekannten Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo-(2,2-2)-octan, mitverwendet werden.

10

Die Herstellung der wäßrigen Polyurethandispersionen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 mit den Diisocyanaten und gegebenenfalls den Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht unter 300 ohne Salzgruppen in der Schmelze oder gegebenenfalls in Gegenwart eines unter 100°C siedenden und mit Wasser mischbaren, inerten organischen Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Druck, zu einem Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen.

20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden aromatischen und (cyclo)aliphatischen Diisocyanate können dabei entweder im Gemisch miteinander oder auch in der genannten Reihenfolge nacheinander mit den Dihydroxylverbindungen und den Kettenverlängerungsmitteln umgesetzt werden. Auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der beiden Diisocyanate ist es häufig ausreichend, die Diisocyanate im Gemisch miteinander einzusetzen. Werden sie nacheinander mit den Dihydroxylverbindungen und den Kettenverlängerungsmitteln umgesetzt, dann ist es vorteilhaft, zuerst das aromatische und dann das (cyclo)aliphatische Diisocyanat einzusetzen, um sicherzustellen, daß das Reaktionsprodukt mittelständige Segmente aus aromatischen Diisocyanat und Kettenverlängerungsmittel sowie entständige (cyclo)aliphatische Isocyanatgruppen aufweist. Bei der stufenweisen Umsetzung der beiden Diisocyanate ist es nicht wesentlich, vor der Zugabe des (cyclo)aliphatischen Diisocyanats das aromatische Diisocyanat vollständig umzusetzen, sondern das (cyclo)aliphatische Diisocyanat kann häufig bereits zu einem Zeitpunkt zugesetzt werden, zu dem erst ein Teil des aromatischen Diisocyanats reagiert hat.

Das so erhaltene Polyurethanprepolymere mit endständigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanatgruppen wird gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden und gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel weiter verdünnt. Ihm können im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen 20 und 50°C das Polymere (P) gelöst in (L') und die wasserlöslichen Salze von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren

oder die tertiären Ammoniumsalze zugesetzt werden. Gegebenenfalls können die Verbindungen (d) in Form einer wäßrigen Lösung zugegeben werden. Die Umsetzung dieser Salze mit den Isocyanatgruppen erfolgt spontan und führt bevorzugt zur Kettenverlängerung.

5

Zur Lösung des so erhaltenen Polyurethans wird im allgemeinen eine Lösung des Polymeren (P) in einem Lösungsmittel (L') gegeben.

Als Lösungsmittel (L) kommen gegenüber Isocyanat inerte polare Lösungsmittel mit Siedepunkten bei Normaldruck von unter 100°C in Frage, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, z.B. Aceton, Tetrahydrofuran oder Methylethylketon.

In die so erhaltene Mischung wird am Schluß Wasser eingerührt und ggf. das organische Lösungsmittel (L) bzw. (L') destillativ entfernt. Man erhält dabei feinteilige stabile Dispersionen, die durch Eindampfen ggf. aufkonzentriert werden können. Im allgemeinen werden lösungsmittelfreie Latices mit einem Feststoffgehalt von bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, hergestellt.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren wäßrigen Polyurethandispersionen zeichnen sich durch eine hohe Haftfestigkeit, insbesondere am Anfang, Wärmestandfestigkeit und hohe Endfestigkeit aus. Sie können als Klebstoffe in einfacher Weise nach gängigen Methoden verarbeitet werden, da sie eine offene Zeit von 6 bis 12 Stunden haben. Die abgelüfteten Filme der Dispersionen weisen eine auch für Kontaktkleber günstige offene Zeit auf. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethandispersionen ermöglichen die Einbringung von verschiedenen Polymeren, insbesondere Polyamide, die auch für den Einsatz im Lackmittelsektor entscheidende Vorteile bringen. So können Polyamide in den beschriebenen Polyurethandispersionen als wäßrige Systeme eingesetzt und verarbeitet werden und bieten so Vorteile gegenüber lösungsmittelhaltigen Lacken.

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Symbole haben die nachstehend wiedergegebenen Bedeutungen:

- ADS = Adipinsäure  
B 14 = Butandiol-1,4  
DBTL = Dibutylzinndilaurat  
40 TDI = Toluylendiisocyanat  
HDI = Hexamethylendiisocyanat  
PUD = Na-Salz des Michaeladukts aus Acrylsäure und Ethylendiamin  
(als salzgruppenhaltiges Kettenverlängerungsmittel)

IPDA = Isophorondiamin

IPS = Isophthalsäure

Alle Prozent-Angaben in den Beispielen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

### Beispiele

#### Beispiel 1

10

#### Ausgangsstoffe:

	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,07	g	DBTL
15	103	g	Aceton I
	26	g	TDI
	25,1	g	HDI
	524	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz
20	243,6	g	monomerfreies Polyesterharz aus 50 Gew.-% Fumarsäure, 25 Gew.-% Neopentylglykol und 25 Gew.-% Butandiol-1,4, (Erweichungspunkt 82-85°C), Viskosität bei 150°C: 2500-2700 mPas)
	243	g	Aceton III
25	1214	g	Wasser

#### Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird  
30 das TDI zugegeben, nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben  
und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhal-  
tene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,7 %. Bei 50°C wird mit PUD  
kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyesterharz, gelöst in  
Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird mit  
35 Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem  
Feststoffgehalt von 42,6 %.

40

## Beispiel 2

## Ausgangsstoffe:

5	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,09	g	DBTL
	134	g	Aceton I
	26	g	TDI
	25,5	g	HDI
10	540	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz
	245	g	monomerfreies Polyesterharz aus 50 Gew.-% Fumarsäure, 25 Gew.-% Neopentylglykol und 25 Gew.-% Butandiol-1,4, (Erweichungspunkt 82-85°C), Viskosität bei 150°C: 3500-3800 mPas)
15	245	g	Aceton III
	1210	g	Wasser

## Verfahrensweise:

20

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben, nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,68 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyesterharz, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 42,3 %.

## Beispiel 3

## Ausgangsstoffe:

35

	500	g	Polyesterdiol ADS(35 Gew.-%)/B14(24,2 Gew.-%)/IPS(40,8 Gew.-%) (OH-Zahl: 118)
	0,09	g	DBTL
	134,5	g	Aceton I
40	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
	538,2	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz

245	g	monomerfreies Polyesterharz des Beispiels 2
245	g	Aceton III
1217	g	Wasser

## 5 Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben, nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhal-  
 10 tene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,83 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyesterharz, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

15 Man erhält eine feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40,6 %.

## Beispiel 4

## 20 Ausgangsstoffe:

500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
0,09	g	DBTL
134	g	Aceton I
25	25,5	g TDI
	25	g HDI
540,3	g	Aceton II
	16,7	g PUD-Salz
245	g	Polyvinylacetat (K-Wert in Cyclohexanon bei T=25°C: 44)
30	232	g Aceton III
1217	g	Wasser

## Verfahrensweise:

35 Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben, nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhal-  
 40 tene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,64 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyvinylacetat, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 41 %.

## Beispiel 5

## Ausgangsstoffe:

5	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,09	g	DBTL
	134	g	Aceton I
	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
10	540,3	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz
	245	g	Polyvinylacetat (K-Wert in Cyclohexanon bei T=25°C: 47)
	232	g	Aceton III
	1217	g	Wasser

15

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,60 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyvinylacetat, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 41 %.

## 30 Beispiel 6

## Ausgangsstoffe:

	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
35	0,09	g	DBTL
	134	g	Aceton I
	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
	532,1	g	Aceton II
40	16,7	g	PUD-Salz
	245	g	Polyvinylacetat (K-Wert in Cyclohexanon bei T=25°C: 55)
	288	g	Aceton III
	1208	g	Wasser

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,72 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird die acetonische Polyvinylacetatlösung (Aceton III) zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Die entstandene feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 39,7 %.

## 15 Beispiel 7

## Ausgangsstoffe:

	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
20	0,07	g	DBTL
	134,5	g	Aceton I
	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
	538,2	g	Aceton II
25	16,2	g	PUD-Salz
	244	g	Polytetrahydrofuran (K-Wert in DMF bei T=25°C: 31)
	244	g	Aceton III
	1217	g	Wasser

## 30 Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,61 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird die acetonische Polyetherlösung (Aceton III) zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

## 40

Die entstandene feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 40 %.

## Beispiel 8

## Ausgangsstoffe:

5	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,07	g	DBTL
	134,5	g	Aceton I
	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
10	538,2	g	Aceton II
	16,2	g	PUD-Salz
	244	g	Polyethylenglykol (K-Wert in DMF bei T=25°C: 28)
	244	g	Aceton III
	1217	g	Wasser

15

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben  
 20 und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,69 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird die acetonische Polyetherlösung (Aceton III) zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton  
 25 abdestilliert.

Die entstandene feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40,6 %.

30

## Beispiel 9

## Ausgangsstoffe:

35	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,07	g	DBTL
	103	g	Aceton I
	26	g	TDI
	25,1	g	HDI
40	524	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz
	243,6	g	Polyesterdiol (K-Wert in DMF, T=25°C: 36)
	243	g	Aceton III
	1214	g	Wasser

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben, nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,7 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird der Polyester, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

10

Man erhält eine feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 42,6 %.

## Beispiel 10

15

## Ausgangsstoffe:

	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,09	g	DBTL
20	134	g	Aceton I
	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
	540,3	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz
25	245	g	Polyurethan aus 30,7 Gew.-% Adipinsäure, 2,6 Gew.-% Hexandiol(1,6) und 66,7 Gew.-% MDI, (K-Wert in DMF bei 25°C: 54)
	245	g	Aceton III
	1217	g	Wasser

30

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,6 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyurethan, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

40

Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 41 %.

## Beispiel 11

## Ausgangsstoffe:

5	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,09	g	DBTL
	134	g	Aceton I
	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
10	540,3	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz
	245	g	Polyurethan (Kondensationsprodukt aus Roh-MDI und Polypropylendiol, K-Wert in DMF bei 25°C: 46)
	245	g	Aceton III
15	1220	g	Wasser

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird  
 20 das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben  
 und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die  
 erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,67 %. Bei 50°C wird mit PUD  
 kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyurethanharz, gelöst in  
 Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird  
 25 innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton  
 abdestilliert.

Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen  
 Feststoffgehalt von 41 %.

30

## Beispiel 12

## Ausgangsstoffe:

35	525	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,13	g	DBTL
	140	g	Aceton I
	24,4	g	TDI
	23,9	g	HDI
40	560	g	Aceton II
	18,4	g	PUD-Salz
	251	g	Polymethylmethacrylat (MFI 230°C/3,8 kg:1,1)
	251	g	Aceton III
	1220	g	Wasser

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,66 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das PMMA, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton 10 abdestilliert.

Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 39,2 %.

## 15 Beispiel 13

## Ausgangsstoffe:

	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
20	0,13	g	DBTL
	140	g	Aceton I
	24,4	g	TDI
	23,9	g	HDI
	560	g	Aceton II
25	18,4	g	PUD-Salz
	245	g	Polyurethan (Kondensationsprodukt aus Roh-MDI und Polypropylendiol, K-Wert in DMF bei 25°C: 46)
	245	g	Aceton III
	1225	g	Wasser

30

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,66 %. In die Prepolymerlösung wird das Polyurethan, gelöst in Aceton III gegeben und 10 Minuten bei 50°C eingerührt. Danach wird bei 50°C mit PUD kettenverlängert. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wird innerhalb von 90 Minuten mit Wasser 40 dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 41,3 %.

## Beispiel 14

## Ausgangsstoffe:

5	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,09	g	DBTL
	134	g	Aceton I
	25,5	g	TDI
	25	g	HDI
10	532,1	g	Aceton II
	16,7	g	PUD-Salz
	245	g	Polyvinylacetat (K-Wert in Cyclohexanon bei 25°C: 55)
	288	g	Aceton III
	1208	g	Wasser

15

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben  
 20 und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,69 %. In die Prepolymerlösung wird das Polyurethan, gelöst in Aceton III gegeben und 10 Minuten bei 50°C eingerührt. Danach wird bei 50°C mit PUD kettenverlängert. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wird innerhalb von 90 Minuten mit Wasser  
 25 dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 41,3 %.

## 30 Beispiel 15

## Ausgangsstoffe:

	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
35	0,07	g	DBTL
	103	g	Aceton I
	26	g	TDI
	25,1	g	HDI
	524	g	Aceton II
40	16,7	g	PUD-Salz

- 243,6 g monomerfreies Polyesterharz aus 50 Gew.-% Fumarsäure,  
25 Gew.-% Neopentylglykol und 25 Gew.-% Butandiol-1,4,  
(Erweichungspunkt 82-85°C), Viskosität bei 150°C:  
3500-3800 mPas)
- 5 243 g Aceton III
- 1214 g Wasser

## Verfahrensweise:

- 10 Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,68 %. In die Prepolymerlösung wird das Polyesterharz, gelöst in Aceton III gegeben und 10 Minuten bei
- 15 50°C eingerührt. Danach wird bei 50°C mit PUD kettenverlängert. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wird innerhalb von 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

- Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen
- 20 Feststoffgehalt von 40,2 %.

## Beispiel 16

## Ausgangsstoffe:

- 25
- 360 g Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
- 0,07 g DBTL
- 97 g Aceton I
- 20,8 g TDI
- 30 20,4 g HDI
- 587,5 g Aceton II
- 17,2 g PUD-Salz
- 413,7 g monomerfreies Polyesterharz aus 50 Gew.-% Fumarsäure,  
25 Gew.-% Neopentylglykol und 25 Gew.-% Butandiol-1,4,  
35 (Erweichungspunkt 82-85°C), Viskosität bei 150°C:  
3500-3800 mPas)
- 415 g Aceton III
- 1241 g Wasser

## Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,66 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyesterharz, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb von 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 39,2 %.

## 15 Beispiel 17

## Ausgangsstoffe:

	360	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
20	0,07	g	DBTL
	97	g	Aceton I
	17,4	g	TDI
	17	g	HDI
	376	g	Aceton II
25	6,9	g	PUD-Salz
	3,4	g	IDPA
	169	g	monomerfreies Polyesterharz aus 50 Gew.-% Fumarsäure, 25 Gew.-% Neopentylglykol, 25 Gew.-% Butandiol-1,4 (Erweichungspunkt 82-85°C), Viskosität bei 150°C:
30			3500-3800 mPas)
	169	g	Aceton III
	381	g	Wasser

## Verfahrensweise:

35

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,66 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyesterharz, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 59,2 %.

#### Beispiel 18

5

Ausgangsstoffe:

	360	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,07	g	DBTL
10	94	g	Aceton I
	17,4	g	TDI
	17	g	HDI
	376	g	Aceton II
	10	g	PUD-Salz
15	169,2	g	Polyvinylacetat (K-Wert in Cyclohexanon bei T=25°C: 44)
	169	g	Aceton III
	565	g	Wasser

Verfahrensweise:

20

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 90 Minuten umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,60 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyvinylacetat, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird innerhalb von 90 Minuten mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

30 Die entstehende feinteilige Polyurethan-Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 50,1 %.

#### Beispiel 19

35 Ausgangsstoffe:

	500	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,07	g	DBTL
	103	g	Aceton I
40	26	g	TDI
	25,1	g	HDI
	524	g	Aceton II

16,7 g PUD-Salz  
 243,6 g PVC-Homopolymerisat (K-Wert in Cyclohexanon: 46)  
 243 g Aceton III  
 1214 g Wasser

5

Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben  
 10 und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,7 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyvinylchlorid, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

15

Man erhält eine feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 42,6 %.

Beispiel 20

20

Ausgangsstoffe:

500 g Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)  
 0,09 g DBTL  
 25 134 g Aceton I  
 26 g TDI  
 25,5 g HDI  
 540 g Aceton II  
 16,7 g PUD-Salz  
 30 245 g Polyamid aus 34,1 Gew.-% Adipinsäure, 17,3 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactam, 17,4 Gew.-% Hexamethyldiamin, 31,2 Gew.-% 4,4'-Dicyclohexylmethyldiamin  
 245 g Aceton III  
 35 1210 g Wasser

Verfahrensweise:

Zur Mischung aus entwässertem Polyesterdiol, Aceton I und Katalysator wird  
 40 das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,68 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Nach 5 Minuten wird das Polyamid, gelöst in Aceton III zugemischt und 15 Minuten bei 50°C gerührt. Danach wird mit Wasser dispergiert und anschließend das Aceton abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 42,3 %.

Beispiel 21 (Vergleich)

5

Ausgangsstoffe:

	700	g	Polyesterdiol ADS/B14 (OH-Zahl: 47)
	0,12	g	DBTL
10	190	g	Aceton I
	31	g	TDI
	28,5	g	HDI
	744,8	g	Aceton II
	39,5	g	PUD-Salz
15	2756,2	g	Wasser

Verfahrensweise:

- 20 Zur Mischung aus entwässertem Polyesterol, Aceton I und Katalysator wird das TDI zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 60°C wird HDI zugegeben und weitere 2 Stunden umgesetzt. Nach Zulauf des Aceton II hat die erhaltene Polymerlösung einen NCO-Gehalt von 0,68 %. Bei 50°C wird mit PUD kettenverlängert. Danach wird mit Wasser dispergiert und anschließend das
- 25 Aceton abdestilliert.

Man erhält eine feinteilige stabile Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 21,9 %.

- 30 Zu 500 g dieser Dispersion wurde eine wäßrige Polyvinylacetatdispersion (50 %ig) so zugegeben, daß ein Gesamtfeststoffgehalt von 40 % erhalten wurde. Bei der Zugabe tritt Koagulation ein. Klebtechnische Daten konnten deshalb nicht gemessen werden.

35 Beispiel 22 (Vergleich)

Zu der nach Beispiel 21 hergestellten Polyurethandispersion wurde eine wäßrige PVC-Dispersion so zugegeben, daß man nach der Vermischung einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% erhält. Die Lichtdurchlässigkeit der

40 Mischung verschlechtert sich, Dispersion bleibt jedoch stabil.

## Klebtechnische Eigenschaften der hergestellten Dispersionen

Die Dispersionen wurden mit 5 Gew.-%, bezogen auf ihren Feststoff, pyrogener Kieselsäure angedickt, mit einem Rakel mit 1 mm-Zahnung auf 5 Styrol-Butadiengummi (SBR1-Gummi mit einer shore-A-Härte von 90 (s. DIN 16 909)) aufgerakelt und 60 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet.

## Testmethoden:

- 10 a) Die Schälfestigkeit wurde sofort und nach 5 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur in N/mm gemessen.
- b) Die Wärmestandfestigkeit wurde an Teststreifen mit 30 mm Breite gemessen, die auf 60 mm Länge verklebt waren. Nach Temperung von 15 1 Stunde bei 50°C wurden die Teststreifen bei 50°C jeweils 10 Minuten mit 5, 10, 15, 20, 25 und 30 N in aufsteigender Reihenfolge belastet. Hielt die Verklebung, so wurde die aufsteigende Belastung beginnend mit 5 N bei 60°C wiederholt. Angegeben sind jeweils die Temperatur (°C) und die Belastung (N), bei der eine Öffnung der Verklebung 20 von mehr als 50 mm erkennbar war.
- c) Schälfestigkeit wie a), jedoch nach einer einmaligen Aufheizung der Verklebung durch IR-Strahlung auf 80°C im Verlauf von ca. 4 Sekunden (Blitzaktivierung). 25
- d) Wärmestandfestigkeit wie b), jedoch nach Blitzaktivierung der Verklebung (s. c).

30

35

40

## Ergebnisse

Beispiel		a)	b)	c)	d)
5	1	0,9/1,8	50/10	1,9/3,4	50/30
	2	1,1/1,9	50/30	1,9/3,7	50/20
	3	1,0/1,5	50/10	1,4/3,1	50/20
	4	1,7/2,5	50/0	2,2/4,0	50/20
	5	1,8/2,9	50/10	1,9/4,1	50/10
10	6	1,6/1,9	50/5	1,9/2,4	50/5
	7	-	-	0,7/1,1	50/5
	8	0,3/1,9	50/0	0,9/0,9	50/5
	9	0,8/1,5	50/10	0,9/2,3	50/10
	10	1,0/2,3	50/30	1,8/3,7	60/10
15	11	1,5/2,7	60/10	2,0/3,8	60/20
	12	0,5/1,8	50/20	0,9/2,2	50/30
	13	1,4/2,2	50/30	1,9/3,8	60/20
	14	1,3/1,5	50/10	2,0/2,4	50/20
	15	1,0/2,1	50/20	1,9/3,3	60/10
20	16	1,0/1,4	50/10	1,4/2,3	50/10
	17	0,8/1,7	50/10	1,8/3,2	50/30
	18	1,8/2,5	50/10	2,4/4,2	50/30
	19	0,3/0,8	50/0	0,4/0,9	50/5
	20	0,4/0,5	50/0	0,4/0,9	50/5
25	21	-	-	-	-
	22	keine Verklebung		0,2/0,3	50/0

30

35

40

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von (a) Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, (b) Diisocyanaten und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht unter 300 in der Schmelze oder in Gegenwart eines unter 100°C siedenden, mit Wasser mischbaren, inerten organischen Lösungsmittels (L) zu einem Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen, anschließende Umsetzung des Prepolymeren mit (d) Salzen von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren bzw. tertiären Ammoniumsalzen und Dispergieren des erhaltenen Polyurethans in Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Dispergieren des erhaltenen Polyurethans in Wasser 5 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polyurethans, eines Polymeren (P) mit Ausnahme von Kondensaten aus Phenol mit Formaldehyd und aus Epichlorhydrin mit Bisphenol A, das in einem unter 100°C siedenden Lösungsmittel (L') gelöst ist, zumischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymere (P) auswählt aus Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat, Polyamid, Polyetherdiol, Polyether, Polyesterharz, Polyesterdiol, salzgruppenfreies Polyurethan und Phenacrylat oder einem Gemisch aus mindestens zweien dieser Stoffe.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymere (P) vor Zufügen der Komponente (d) zumischt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze von aliphatischen Aminocarbon- oder -sulfonsäuren bzw. tertiären Ammoniumsalzen in Wasser gelöst einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Dispergieren des Polyurethans in Wasser die Lösungsmittel (L) und (L') abdestilliert.
6. Verwendung der Polyurethandispersionen hergestellt gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Klebstoff.
7. Verwendung der Polyurethandispersionen hergestellt gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Beschichtungsmaterial.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01391

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> C 08 G 1 '08, 10, C 09 J 175/04		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched 7		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup>	C 08 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> *		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP, A1, 0000548 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 7 February 1979, see the whole document	1-7
A	EP, A2, 0103174 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 21 March 1984, see the whole document	1-7
A	EP, A2, 0272566 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 29 June 1988, see the whole document	1-7
A,P	EP, A2, 0382052 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 August 1990, see the whole document	1-7
A,P	EP, A1, 0404371 (ICI AMERICAS INC.) 27 December 1990, see the whole document	1-7
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
30 September 1991 (30.09.91)	28 October 1991 (28.10.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/01391**

SA 49558


This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 30/08/91. The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0000548	07/02/79	AT-B- 371488	27/06/83
		DE-A- 2734102	15/02/79
		JP-C- 1367803	11/03/87
		JP-A- 54025997	27/02/79
		JP-B- 61034729	09/08/86
		US-A- 4240861	23/12/80
EP-A2- 0103174	21/03/84	DE-A- 3233605	15/03/84
		JP-A- 59064617	12/04/84
		US-A- 4507431	26/03/85
EP-A2- 0272566	29/06/88	DE-A- 3643791	23/06/88
		JP-A- 63162719	06/07/88
		US-A- 4861826	29/08/89
EP-A2- 0382052	16/08/90	AU-D- 4911990	16/08/90
		CA-A- 2008369	07/08/90
		DE-A- 3903538	16/08/90
EP-A1- 0404371	27/12/90	JP-A- 3128912	31/05/91

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/01391

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C 08 G 18/08, 10, C 09 J 175/04		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 08 G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP, A1, 0000548 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 7 Februar 1979, siehe Dokument insgesamt  --	1-7
A	EP, A2, 0103174 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 21 März 1984, siehe Dokument insgesamt  --	1-7
A	EP, A2, 0272566 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 29 Juni 1988, siehe Dokument insgesamt  --	1-7
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
30. September 1991	28. 10. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 M. van der Drift	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
A,P	EP, A2, 0382052 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 August 1990, siehe Dokument insgesamt --	1-7
A,P	EP, A1, 0404371 (ICI AMERICAS INC.) 27 Dezember 1990, siehe Dokument insgesamt -- -----	1-7

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/01391**

SA 49558

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/08/91  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0000548	07/02/79	AT-B- 371488	27/06/83
		DE-A- 2734102	15/02/79
		JP-C- 1367803	11/03/87
		JP-A- 54025997	27/02/79
		JP-B- 61034729	09/08/86
		US-A- 4240861	23/12/80
		-----	
EP-A2- 0103174	21/03/84	DE-A- 3233605	15/03/84
		JP-A- 59064617	12/04/84
		US-A- 4507431	26/03/85
-----			
EP-A2- 0272566	29/06/88	DE-A- 3643791	23/06/88
		JP-A- 63162719	06/07/88
		US-A- 4861826	29/08/89
-----			
EP-A2- 0382052	16/08/90	AU-D- 4911990	16/08/90
		CA-A- 2008369	07/08/90
		DE-A- 3903538	16/08/90
-----			
EP-A1- 0404371	27/12/90	JP-A- 3128912	31/05/91

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82