

(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

28. November 2013 (28.11.2013)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/174830 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/08 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01) C09D 175/12 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/060445

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Mai 2013 (22.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
12169302.2 24. Mai 2012 (24.05.2012) EP

(71) Anmelder: BAYER MATERIALSCIENCE AG  
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: GRABLOWITZ, Hans-Georg; Eisenachstr. 39,  
50733 Köln (DE). FELLER, Thomas; Thalesweg 30,  
42659 Solingen (DE). MICHAELIS, Thomas; Ernst-  
Ludwig-Kirchnerstr. 20, 51375 Leverkusen (DE).  
HEBESTREIT, Tanja; Borromäerinnenstr. 91, 51688  
Wipperfurth (DE). GIPPERICH, Ingo; Max-Planck-Str.  
1, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property  
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,  
40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: AQUEOUS BLOCKED POLYURETHANE-UREA DISPERSION

(54) Bezeichnung : WÄSSRIGE BLOCKIERTE POLYURETHANHARNSTOFFDISPERSION

(57) Abstract: The present invention relates to an aqueous blocked polyurethane-urea dispersion which is obtainable by reacting at least one polyisocyanate, one blocking agent for isocyanate groups, a polyamine having at least one carboxyl and/or carboxylate group and water. The invention further relates to a coating agent comprising the aqueous blocked polyurethane-urea dispersion, the use of the aqueous blocked polyurethane-urea dispersion, or of the coating agent for producing a coating, a coating, obtainable using the aqueous blocked polyurethane-urea dispersion, or the coating agent, and also a method for producing the aqueous blocked polyurethane-urea dispersion.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige blockierte Polyurethanhamstoffdispersion, die durch Umsetzung von wenigstens einem Polyisocyanat, einem Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen, einem Polyamin mit wenigstens einer Carboxyl- und/oder Carboxylatgruppe und Wasser erhältlich ist. Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Beschichtungsmittel umfassend die wässrige blockierte Polyurethanhamstoffdispersion, die Verwendung der wässrigen blockierten Polyurethanhamstoffdispersion oder des Beschichtungsmittels zur Herstellung einer Beschichtung, eine Beschichtung, erhältlich unter Verwendung der wässrigen blockierten Polyurethanhamstoffdispersion oder des Beschichtungsmittels sowie ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen blockierten Polyurethanhamstoffdispersion.



WO 2013/174830 A1

**Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion, ein Beschichtungsmittel umfassend die wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion, die Verwendung der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion oder des Beschichtungsmittels zur Herstellung einer Beschichtung, eine Beschichtung, erhältlich unter Verwendung der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion oder des Beschichtungsmittels sowie ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion.

Im Stand der Technik sind wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion bekannt, die durch Umsetzung von Polyolen, Polyisocyanaten, Hydrophilierungsmitteln, Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen, Kettenverlängerern und Wasser erhältlich sind. Derartige Systeme sind beispielsweise in der DE 199 14 885 A1 und in der WO 97/12924 beschrieben. Diese Systeme werden unter anderem zur Herstellung von Beschichtungen verwendet. Allerdings weisen die bekannten Beschichtungen häufig nicht die gewünschte Beständigkeit gegenüber Laugen auf.

Als Blockierungsmittel eignen sich grundsätzlich verschiedene Isocyanat-reaktive Verbindungen wie beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolactam, Butanonoxim, Triazol oder Malonsäureester die bei unterschiedlichen Temperaturen deblockieren. Bei vielen Beschichtungsprozessen spielen niedrige Prozesstemperaturen eine wichtige Rolle um die Energiekosten möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund besteht ein Bedarf an Produkten mit verhältnismäßig niedriger Deblockierungstemperatur. Aus Arbeitshygienischen Gründen werden ferner toxikologisch unbedenklichere Blockierungsmittel ebenfalls bevorzugt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher eine wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion bereit zu stellen, die zur Herstellung besonders Laugen-beständiger Beschichtungen verwendet werden kann und gleichzeitig bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen deblockiert. Bevorzugt soll die Deblockierung unterhalb von 130 °C erfolgen.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch eine wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion gelöst, die durch Umsetzung von wenigstens

- a) einem Polyisocyanat,
- b) einem Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen,

- 2 -

- c) einem Polyamin mit wenigstens einer Carboxyl- und/oder Carboxylatgruppe,
- d) Wasser

erhältlich ist, wobei das Blockierungsmittel b) 3,5-Dimethylpyrazol umfasst oder daraus besteht.

- 5 Als Polyisocyanate werden vorliegend Verbindungen angesehen, die NCO-Gruppen aufweisen.

Das Polyisocyanat a) kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 140 bis 1500 g/mol und vorzugsweise von 168 bis 700 g/mol aufweisen.

- 10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Polyisocyanat a) eine Isocyanatfunktionalität von  $\geq 2$  und  $\leq 6$ , bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 5$  und besonders bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 4$  aufweist.

Das Polyisocyanat a) kann einen NCO-Gruppen Gehalt von 15 bis 30, bevorzugt von 18 bis 25 und besonders bevorzugt von 20 bis 24 Gew.-%, bezogen auf das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polyisocyanats, haben.

- 15 Geeignete Polyisocyanate sind z.B. Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan ( $H_{12}$ MDI), 1,4-Butandiisocyanat, Hexahydrodiisocyanatotoluol, 1,3-Bishydroxymethylcyclohexan, Hexahydrodiisocyanatoxylool, Nonandiisocyanat. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Isophorondiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

- 20 Ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt sind aromatische Isocyanate wie 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), Xylyldiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Polyisocyanate auf Basis der vorstehenden Isocyanate mit Uretdion-, Biuret-, Allophanat-, Isocyanurat-, Iminoxadiazindion- oder Urethanstruktureinheiten können ebenfalls verwendet werden .

- 25 Bevorzugt ist, wenn das Polyisocyanat a) aliphatische Polyisocyanate, bevorzugt Hexamethyldiisocyanat und besonders bevorzugt Trimere von Hexamethyldiisocyanat umfasst.

Unter einem Blockierungsmittel werden vorliegende Verbindungen verstanden, die mit einer Isocyanatgruppe reagieren und unter definierten Bedingungen wieder von dieser abgespalten werden können.

Bevorzugt ist, wenn das Blockierungsmittel b) mit einen Anteil von  $> 70$  mol%, besonders bevorzugt von  $\geq 75$  mol% bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente a) eingesetzt wird.

5 Vorteilhaft ist auch wenn das Verhältnis von blockierten zu unblockierten Isocyanatgruppen in der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion bei 2,2:1 bis 6,5:1, bevorzugt bei 2,5:1 bis 6:1 und besonders bevorzugt bei 3,0:1 bis 5,5:1 liegt.

Als Polyamine im Sinne der Erfindung werden Verbindungen angesehen, die Amingruppen aufweisen.

10 Bevorzugt kann das Polyamin ein Molekulargewicht von 50 bis 400 g/mol und besonders bevorzugt von 100 bis 200 g/mol aufweisen.

Das Polyamin c) kann vorzugsweise eine Funktionalität an primären und / oder sekundären Amingruppen von  $\geq 2$  und  $\leq 6$ , weiter bevorzugt von  $\geq 2$  und  $\leq 5$  und besonders bevorzugt von  $\geq 2$  und  $\leq 3$  aufweisen.

15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Polyamin c) eine Carboxyl- und/oder Carboxylatfunktionalität von  $\geq 1$  und  $\leq 3$ , bevorzugt von  $\geq 1$  und  $\leq 2$  und besonders bevorzugt von 1 aufweisen.

Besonders gute Ergebnisse werden auch erzielt, wenn die Carboxylatgruppe eine Alkalicarboxylatgruppe und bevorzugt eine Natriumcarboxylatgruppe ist.

20 Beispiele für Polyamine c) sind Piperazin-2-carboxylsäure, N-(2-aminoethyl)- $\beta$ -alanin, N-(aminoacetyl)-aspartat, Tryptophan, Glutamin, Lysin, Histidin.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, werden bei der Herstellung der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion ausschließlich Polyamine eingesetzt, die Carboxyl- und/oder Carboxylatgruppen tragen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, werden bei der Herstellung der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion ausschließlich Polyamine eingesetzt, die ein Molekulargewicht von  $< 1000$  g/mol, bevorzugt  $\leq 750$  g/mol und besonders bevorzugt  $\leq 500$  g/mol aufweisen.

Vorteilhaft ist auch, wenn wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion ausschließlich anionisch hydrophiliert ist. Dies bedeutet, dass die Polyurethanharnstoffdispersion nicht

kationisch und / oder nicht-ionisch hydrophiliert, d.h. keine entsprechenden Gruppen aufweist.

Zusätzlich kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion auch noch folgende Komponenten mit umgesetzt werden: Polyole einer Funktionalität von  $\geq 2$  und  $\leq 6$  und eines zahlengemittelten Molekulargewichts von 500 – 6000 g/mol, dazu zählen die üblicherweise verwendeten Polyether-, Polyester- und Polycarbonatpolyole und deren Mischungen. Polyole einer Funktionalität von  $\geq 2$  und  $\leq 6$  und eines zahlengemittelten Molekulargewichts von  $< 300$  g/mol wie beispielsweise 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylolpropan etc. Polyamine und/oder Polyhydrazide und(/oder Hydrazin ohne Carboxylfunktion einer Funktionalität von  $\geq 2$  und  $\leq 6$  und einer Molmasse  $< 250$  g/mol wie beispielsweise Ethylendiamin, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Hydrazinhydrat, Adipinsäuredihydrazid etc.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel umfassend wenigstens eine erfindungsgemäße wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion und eine nicht-reaktive Polyurethandispersion e) und / oder eine Isocyanatreaktive-Verbindung f).

Unter einer nicht-reaktiven Polyurethandispersion e) wird vorliegend ein Polyurethan oder ein Polyurethanharnstoff verstanden, der bevorzugt in Wasser dispergiert ist und der ausschließlich gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsträge Gruppen aufweist. Bevorzugt sind die gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsträgen Gruppen Urethan- und/oder Harnstoff- und/oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen. Bedingt durch den Herstellprozess ist es möglich, dass derartige Dispersionen geringe Mengen an Aminendgruppen aufweisen.

Beispiele für nicht-reaktive Polyurethandispersion e) sind die von der Bayer MaterialScience AG vermarkteten Produkte des Typs Impranil, Baybond, Bayhydrol UH wie z.B. Impranil DLS, Impranil DLN, Impranil DLC/F, Baybond PU 406, Baybond PU 330, Bayhydrol UH 340/1 etc.

Als isocyanatreaktive-Verbindungen f) im Sinne der Erfindung werden Verbindungen verstanden, die Isocyanat-reaktive Gruppen aufweisen.

Die Isocyanatreaktive-Verbindung f) kann eine Funktionalität an Isocyanatreaktiven-Gruppen von  $\geq 2$  und  $\leq 6$ , bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 5$  und besonders bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 4$  aufweisen.

Die Isocyanatreaktiven-Gruppen kann bevorzugt aus der Gruppe OH, SH, NH, NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-NH ausgewählt sein.

5 In Weiterbildung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist vorgesehen, dass die Isocyanatreaktive-Verbindung f) ein Polyol und besonders bevorzugt ein Polyacrylat-Polyol umfasst.

Beispiele für Polyole sind die von der Bayer MaterialScience AG vermarkteten Produkte des Typs Bayhydrol A (Polyacrylatpolyole, Bayhydrol E (Polyesterpolyole) Bayhydrol U (Polyesterurethanpolyole).

10 Als Polyacrylat-Polyole können insbesondere Bayhydrol A XP 2770 und Bayhydrol A XP 2470 verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann auch noch folgende Bestandteile enthalten: Additive zur Formulierung von Beschichtungsmitteln wie Verlaufsmittel, Benetzungsmittel, Haftvermittler, Verdicker, Antioxidationsmittel, Farbpigmente, Pigmente, Koaleszenzmittel, Entschäumer, Entlüfter, etc. Es ist auch möglich, weitere wässrige Dispersionen, die nicht  
15 unter e) und f) fallen, mit den erfindungsgemäßen Dispersionen zu mischen. Beispiele sind hier Polyacrylatdispersionen, Polyvinylacetatdispersionen, Poly(styrol-co-butadien)dispersionen, Polyepoxydispersionen etc.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion oder eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels zur Herstellung einer Beschichtung.  
20

Ebenso ist eine Beschichtung, die unter Verwendung einer erfindungsgemäßen wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion oder eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels erhältlich ist, Gegenstand der Erfindung.

25 Als Substrat für die Beschichtung eignen sich besonders Glas, Metall, Flächentextilien (Vliese, Gewebe, Gewirke, mikroporöse Koagulate), Leder, Fasern (Glasfaser, Carbonfasern, Polyesterfasern, Baumwollfasern etc.), Papier, Holz und Kunststoff.

Schließlich ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion Gegenstand der Erfindung, bei dem das Polyisocyanat a) mit dem Blockierungsmittel b) zu einem teilweise blockierten Polyisocyanat und das

teilweise blockierte Polyisocyanat mit dem Polyamin c) zu einem hydrophilierten Polyurethanharnstoff umgesetzt und in Wasser dispergiert wird.

5 Dabei kann das Blockierungsmittel b) vorgelegt und das Polyisocyanat a) zugegeben oder umgekehrt vorgegangen werden. Vorzugsweise wird jedoch das Blockierungsmittel b) zu dem vorgelegten Polyisocyanat a) gegeben.

Das Blockierungsmittel b) kann je nach Aggregatzustand auch in gelöster Form, z.B. in Aceton, eingesetzt werden.

10 Die Reaktionstemperatur sollte so gewählt sein, dass das Gleichgewicht der Reaktion des Polyisocyanats a) mit dem Blockierungsmittel b) auf der Seite der Bildung des blockierten Polyisocyanats liegt.

Wenn ein Lösemittel verwendet wird, wird dies nach erfolgter Dispergierung wieder abdestilliert, vorzugsweise werden dabei Lösemittel mit einer niedrigen Siedetemperatur wie z.B. Aceton, Methylethylketon oder Ethylacetat eingesetzt.

Das Polyamin c) kann unverdünnt oder in gelöster Form zugegeben werden.

15 Bei der Zugabe des Polyamins c) kann schon eine Teilmenge des Wassers mit zum Präpolymer gegeben wenn das Polyamin in Salzform vorliegt.

Bevorzugt ist, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren das Blockierungsmittel b) mit einen Anteil von  $> 70$  mol%, besonders bevorzugt von  $\geq 75$  mol% bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente a) eingesetzt wird.

20 Vorteilhaft ist auch wenn im erfindungsgemäßen Verfahren das Blockierungsmittel b) in einer Menge eingesetzt wird, so dass das Verhältnis von blockierten zu unblockierten Isocyanatgruppen in der hergestellten wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion bei 2,2:1 bis 6,5:1, bevorzugt bei 2,5:1 bis 6:1 und besonders bevorzugt bei 3,0:1 bis 5,5:1 liegt

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, werden im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Herstellung der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion ausschließlich Polyamine eingesetzt, die Carboxyl- und/oder Carboxylatgruppen tragen.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, werden im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Herstellung der wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion ausschließlich Polyamine eingesetzt, die ein Molekulargewicht von  $< 1000$  g/mol, bevorzugt  $\leq 750$  g/mol und besonders bevorzugt  $\leq 500$  g/mol aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Der Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

**Chemikalien:**

3,5 Dimethylpyrazol (DMP): Blockierungsmittel (ALDRICH, DE)

5 Desmodur N3300: HDI-Trimer mit einer Funktionalität von 3 und einem NCO-Gehalt von 21,8% (BAYER AG, Leverkusen)

Natrium-N-(2-aminoethyl)- $\beta$ -alaninat (KV 1386): Diamin mit Carboxylatfunktion zur Hydrophilierung (BAYER AG, Leverkusen)

Natrium-N-(2-aminoethylsulfonat) (AAS-Salz): Diamin mit Sulfonatfunktion zur Hydrophilierung (BAYER AG, Leverkusen)

10 1,4-Butandiol-2-Natriumsulfonat (Polyethersulfonat): Diol mit Sulfonatfunktion zur Hydrophilierung (BAYER AG, Leverkusen)

Caprolactam: Blockierungsmittel (ALDRICH, DE)

Polypropylenoxiddiol (DE 3600): Polyetherpolyol mit einer Molmasse von 2000 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

15 Dimethylolpropionsäure (DMPS): Diol mit Carboxylfunktion zur Hydrophilierung (ALDRICH, DE)

Bayhydur BL XP 2706: wässriges, Lösemittel-freies blockiertes aliphatisches Polyisocyanat, mit Dimethylethanolamin neutralisiert (BAYER AG, Leverkusen)

20 Bayhydur BL X 2810: wässriges, Lösemittel-freies blockiertes aliphatisches Polyisocyanat (BAYER AG, Leverkusen)

Bayhydrol A XP 2770: wasserbasiertes Polyacrylat-Polyol (BAYER AG, Leverkusen)

Natriumhydroxid (NaOH): Neutralisationsmittel (ALDRICH, DE)

**Methoden:**

25 NCO Titration: Der NCO-Gehalt wurde volumetrisch nach der DIN EN ISO 11909 bestimmt

Viskosität: Die Bestimmung der Viskosität erfolgte mittels eines Haake-Viskosimeters bei Raumtemperatur (23 °C) und einer Scherrate von 45 s<sup>-1</sup>.

5 Feststoffgehalt: Der Feststoffgehalt wurde nach einer abgeänderten Version zur DIN-EN ISO 3251 durchgeführt, da hohe Trocknungstemperaturen zur teilweisen Deblockierung führten und das Messergebnis verfälschten. Dabei wurden in etwa 1 g der Dispersion auf eine Aluminiumschale gebracht, gewogen und mindestens 6 h bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde das Produkt eine weitere Stunde bei 50 °C getrocknet und erneut das Gewicht bestimmt.

10 Temperaturbereich zur Abspaltung der Blockierungsmittel: Die thermogravimetrische Analyse wurden auf einer Mikrothermowaage Typ TGS-2 (Perkin-Elmer) unter Schutzgas bei einer Aufheizrate von 20 K/min. anhand von verfilmten Mustern der Dispersion durchgeführt. Die Dispersionen wurden dazu bei einer Nassfilmdicke von 100 µm für 87 h bei Raumtemperatur und 0% relativer Luftfeuchte in einer Trockenbox getrocknet und verfilmt.

15 Es ist jeweils die Temperatur angegeben, bei der es zu einem merklichen Massenverlust durch die thermische Zersetzung der Probe kam.

20 Lösemittelbeständigkeit: Dazu wird eine kleine Menge der entsprechenden Lösmittel (Xylol, Methoxypropylacetat, Ethylacetat oder Aceton) in ein Reagenzglas gegeben und mit einem Wattebausch an der Öffnung versehen, so dass eine mit Lösemittel gesättigte Atmosphäre innerhalb des Reagenzglases entsteht. Die Reagenzgläser werden anschließend mit dem Wattebausch auf die Lackoberfläche gebracht und verbleiben dort für 5 min. Nach Abwischen des Lösemittels wurde der Film auf Zerstörung/Erweichung/Haftverlust geprüft

25 Gitterschnitt: Der Gitterschnitt auf Glas erfolgt nach DIN ISO 2409 wobei ein Messer mit 1 mm Abstand verwendet wurde.

NaOH-Beständigkeit: Die beschichteten Gläser wurden für 8 Stunden bei 70 °C in einer 5%igen NaOH-Lösung gelagert, anschließend mit destilliertem Wasser abgespült, getrocknet und auf optische Veränderungen (Defekte, Trübungen...) sowie auf eventuelle Haftverluste geprüft (Nagelprobe). Eine erste Zwischenabmusterung erfolgte bereits nach 5 Stunden.

30 Alkohol-Test: Die beschichteten Gläser wurden für 4h in 40%igem Ethanol gelagert. Der Lackfilm sollte nicht erweichen, sich ablösen oder optische Schädigungen aufweisen.

EKW-Test: Auf die beschichteten Gläser wurde ein mit Echt Kölnisch Wasser (EKW) getränkter Wattebausch aufgebracht und mit einem geschlossenen Behältnis abgedeckt, für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Farbe sollte nicht ausbluten (weißes Tuch), der Lackfilm darf keine Erweichung zeigen (Nagelprobe). Der Farbton sollte sich optisch nicht verändern. Die Testflüssigkeit sollte keine Verfärbung zeigen.

Immersionstest: Die beschichteten Gläser wurden bis zu 10 Tage in Leitungswasser bei 40 °C gelagert. Es wurde täglich geprüft, ob es zu einer Veränderung gekommen war. (Erweichung, optische Veränderung, Delamination)

#### **Herstellung der Dispersionen:**

10

##### **Beispiel 1 (erfindungsgemäß)**

In einem Reaktionsgefäß wurden 141,6 g DMP in 150 g Aceton suspendiert und auf 50 °C aufgeheizt. Zu der entstehenden Lösung wurden 340,5 g Desmodur N 3300 getropft und so lange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert (= 1,92%, DIN EN ISO 11909) erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 5 min. 45,1 g KV 1386 in 103 g Wasser zudosiert und 15 min. nachgerührt. Danach wurden 586 g Wasser zugegeben und das Aceton abdestilliert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 230 mPas und einem Feststoffgehalt von 45,3 Gew.-%.

Es wurde eine lagerstabile PU-Dispersion erhalten, deren mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmter Temperaturbereich zur Abspaltung von DMP zur Freisetzung der NCO-Gruppen bei ca. 97 °C begann.

##### **Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)**

In einem Reaktionsgefäß wurden 141,6 g DMP in 150 g Aceton suspendiert und auf 50 °C aufgeheizt. Zu der entstehenden Lösung wurden 340,5 g Desmodur N 3300 getropft und so lange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert (= 1,92%) erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 5 min. 49,9 g AAS-Salz in 103 g Wasser zudosiert und 15 min. nachgerührt. Danach wurden 586 g Wasser zugegeben und das Aceton abdestilliert. Man erhielt eine hochviskose pastöse Zusammensetzung, die für Beschichtungen nicht geeignet ist.

Es wurde keine Dispersion erhalten (Produkt zu viskos).

### **Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)**

5 In einem Reaktionsgefäß wurden 141,6 g DMP in 150 g Aceton suspendiert und auf 50 °C aufgeheizt. Zu der entstehenden Lösung wurden 340,5 g Desmodur N 3300 getropft und so lange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert (= 1,92%) erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 5 min. 50,5 g Polyethersulfonat in 105 g Wasser zudosiert und 15 min. nachgerührt. Danach wurden 420 g Wasser zugegeben und das Aceton abdestilliert. Man erhielt  
10 eine Dispersion, die in kürzester Zeit zwei Phasen bildet und deswegen zur Herstellung von Beschichtungen nicht geeignet war.

Es wurde keine stabile Dispersion erhalten(zwei Phasen).

### **Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)**

15 In einem Reaktionsgefäß wurden 166,7 g Caprolactam in 150 g Aceton suspendiert und auf 50 °C aufgeheizt. Zu der entstehenden Lösung wurden 340,5 g Desmodur N 3300 getropft und so lange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert (= 1,85%) erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 5 min. 45,1 g KV 1386 in 103 g Wasser zudosiert und 15 min. nachgerührt. Danach wurden 448 g Wasser zugegeben und das Aceton abdestilliert. Man erhielt  
20 eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 970 mPas und einem Feststoffgehalt von 46,2 Gew.-%.

Es wurde zwar eine lagerstabile PU-Dispersion erhalten, deren mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmter Temperaturbereich zur Abspaltung von  $\epsilon$ -Caprolactam zur Freisetzung der NCO -Gruppen aber erst bei ca. 145 °C begann..

### **Beispiel 5 (erfindungsgemäß)**

25 In einem Reaktionsgefäß wurden 132 g DMP und 100 g DE 3600 in 150 g Aceton suspendiert und auf 50 °C aufgeheizt. Zu der entstehenden Lösung wurden 340,5 g Desmodur N 3300 getropft und so lange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert (= 1,68%) erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 5 min. 45,1 g KV 1386 in 103 g Wasser zudosiert und 15

min. nachgerührt. Danach wurden 448 g Wasser zugegeben und das Aceton abdestilliert. Man erhielt eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 970 mPas und einem Feststoffgehalt von 46,2 Gew.-%.

- 5 Es wurde eine lagerstabile PU-Dispersion erhalten, deren mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmter Temperaturbereich zur Abspaltung von DMP zur Freisetzung der NCO - Gruppen bei ca. 105 °C begann.

#### **Beispiel 6 (Gegenbeispiel)**

- 10 In einem Reaktionsgefäß wurden 122 g DMP und 13,4 g DMPS in 150 g Aceton suspendiert und auf 50 °C aufgeheizt. Zu der entstehenden Lösung wurden 293 g Desmodur N 3300 getropft und so lange gerührt, bis der theoretische NCO-Wert (= 0,35%) erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 5 min. 8 g NaOH in 471 g Wasser zudosiert und 15 min. nachgerührt. Eine vollständige Dispergierung konnte nicht erreicht werden, da sich an der Gefäßwand starke Ausscheidungen bildeten.

- 15 Es wurde keine Dispersion erhalten (starke Ausscheidungen).

#### **Bewertung:**

- 20 Die Gegenbeispiele zeigen, dass es nach dem Stand der Technik nicht möglich ist ein wässriges, blockiertes Polyisocyanat mit Carboxylatgruppen aminfrei herzustellen. Das Einbringen von Carboxylfunktionen über ein entsprechend substituiertes Diol mit anschließender Neutralisation der Carbonsäuregruppe ist wie Beispiel 6 zeigt nicht möglich. Die Gegenbeispiele 2 und 3, bei denen SO<sub>3</sub>Na Gruppen eingebaut sind, belegen, dass auf diesem Weg keine niedrig-viskosen Dispersionen erhältlich sind, die zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Beschichtungen erforderlich sind.

- 25 **Anwendungsbeispiel aus Glaslackierung:**

Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgt indem die Bindemittel vorgelegt werden und mehrere Minuten bei Raumtemperatur gerührt werden. Zur Viskositätseinstellung kann ggf. Wasser hinzu gegeben werden. Kurz vor der Applikation erfolgt anschließend die Zugabe der Haftvermittlerlösung der Silane in Dipropylenglykol unter Rühren. Nach mind. 5 min.

- 13 -

wird die Formulierung auf eine Glasplatte aufgebracht und danach 10 min. bei Raumtemperatur und anschließend für 30 min. bei 180 °C getrocknet.

| <b>Polyol</b>                                     | <b>Bayhydrol A XP 2770</b> |                             |                             |
|---------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Vernetzer</b>                                  | <b>Bsp. 1</b>              | <b>Bayhydrol BL 2810 XP</b> | <b>Bayhydrol BL XP 2706</b> |
| Vernetzungsverhältnis                             | NCO=OH=1,0                 |                             |                             |
| <b><u>FORMULIERUNG</u></b>                        |                            |                             |                             |
| Bayhydrol A XP 2770, Lff.                         | 55,16                      | 44,54                       | 42,49                       |
| Bsp.1                                             | 42,24                      |                             |                             |
| Bayhydrol BL 2810 XP, Lff.                        |                            | 53,06                       |                             |
| Bayhydrol BL XP 2706, Lff.                        |                            |                             | 50,61                       |
| Dest. Wasser                                      |                            |                             | 4,50                        |
| Haftvermittler (1,2% Silan bezogen auf Festharze) |                            |                             |                             |
| Silquest A 189, Lff.                              | 0,26                       | 0,24                        | 0,24                        |
| Dynasilan AMEO, Lff.                              | 0,26                       | 0,24                        | 0,24                        |
| Dipropylenglykol                                  | <u>2,08</u>                | <u>1,92</u>                 | <u>1,92</u>                 |
|                                                   | <u>100,00</u>              | <u>100,00</u>               | <u>100,00</u>               |

| <b>Polyol</b>                               | <b>Bayhydrol A XP 2770</b> |                             |                             |
|---------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>Vernetzer</b>                            | <b>Imprafix 2794 XP</b>    | <b>Bayhydrol BL 2810 XP</b> | <b>Bayhydrol BL XP 2706</b> |
| Pendelhärte nach König<br>(DIN EN ISO 1522) | 199s                       | 207s                        | 206s                        |
| Vergilbung b<br>(DIN 6174)                  | <b>0,3</b>                 | 0,5                         | 0,6                         |
| Lösemittelbeständigkeit 5‘                  | 0001                       | 0012                        | 0002                        |
| Gitterschnitt                               | 0                          | 0                           | 0                           |
| NaOH-Beständigkeit 5h                       | <b>0</b>                   | 2                           | 5                           |
| 8h                                          | <b>0</b>                   | 4                           | ---                         |
| Alkoholtest 40% / 4h                        | <b>0</b>                   | 2                           | 2                           |
| EKW 24h                                     | 2                          | 3                           | 3                           |
| RT                                          |                            |                             |                             |
| Immersionstest 40°C                         | > 10d                      | > 10d                       | > 10d                       |

Auswerteschlüssel: 0= keine Veränderung  
5= Film zerstört

5

Das vorstehende Anwendungsbeispiel zeigt, dass die erfindungsgemäßen wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersionen zur Herstellung von Beschichtungen verwen-

det werden können, die gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Systemen insbesondere eine höhere Beständigkeit gegenüber Laugen (NaOH) aufweisen.

**Patentansprüche:**

1. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion erhältlich durch Umsetzung von wenigstens
  - a) einem Polyisocyanat,
  - 5 b) einem Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen,
  - c) einem Polyamin mit wenigstens einer Carboxyl- und/oder Carboxylatgruppe,
  - d) Wasser,wobei das Blockierungsmittel b) 3,5-Dimethylpyrazol umfasst oder daraus besteht.
- 10 2. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat a) eine Isocyanatfunktionalität von  $\geq 2$  und  $\leq 6$ , bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 5$  und besonders bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 4$  aufweist.
- 15 3. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat a) aliphatische Polyisocyanate, bevorzugt Hexamethylen-diisocyanat und besonders bevorzugt Trimere von Hexamethylen-diisocyanat umfasst.
4. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat a) einen NCO-Gruppen Gehalt von 15 bis 30, bevorzugt von 18 bis 25 und besonders bevorzugt von 20 bis 24 Gew.-%, bezogen auf das zahlenmittlere Molgewicht des Polyisocyanats, aufweist.
- 20 5. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin c) eine Funktionalität an primären und / oder sekundären Amingruppen von  $\geq 2$  und  $\leq 6$ , bevorzugt von  $\geq 2$  und  $\leq 5$  und besonders bevorzugt von  $\geq 2$  und  $\leq 3$  aufweist.
- 25 6. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin c) eine Carboxyl- und/oder Carboxylatfunktionalität von  $\geq 1$  und  $\leq 3$ , bevorzugt von  $\geq 1$  und  $\leq 2$  und besonders bevorzugt von 1 aufweist.

7. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Carboxylatgruppe eine Alkalicarboxylatgruppe und bevorzugt eine Natriumcarboxylatgruppe ist.
- 5 8. Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausschließlich anionisch hydrophiliert ist.
9. Beschichtungsmittel umfassend wenigstens eine wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und eine nicht-reaktive Polyurethandispersion e) und / oder eine Isocyanatreaktive-Verbindung f).
- 10 10. Beschichtungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatreaktive-Verbindung f) eine Funktionalität an Isocyanatreaktiven-Gruppen von  $\geq 2$  und  $\leq 6$ , bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 5$  und besonders bevorzugt von  $\geq 3$  und  $\leq 4$  aufweist.
- 15 11. Beschichtungsmittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatreaktiven-Gruppen ausgewählt aus der Gruppe OH, SH, NH, NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-NH sind.
12. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatreaktive-Verbindung f) ein Polyol und besonders bevorzugt ein Polyacrylat-Polyol umfasst.
- 20 13. Verwendung einer wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eines Beschichtungsmittels nach einem der Ansprüche 9 bis 12 zu Herstellung einer Beschichtung.
14. Beschichtung, erhältlich unter Verwendung einer wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eines Beschichtungsmittels nach einem der Ansprüche 9 bis 12.
15. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen blockierten Polyurethanharnstoffdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem das Polyisocyanat a) mit dem Blockierungsmittel b) zu einem teilweise blockierten Polyisocyanat und das teilweise blockierte Polyisocyanat mit dem Polyamin c) zu einem hydrophilierten Polyurethanharnstoff umgesetzt und in Wasser dispergiert wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/060445

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C08G18/08 C08G18/32 C08G18/80 C09D175/04 C09D175/12<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08G C09D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | WO 00/59979 A1 (BAYER AG [DE]; BLUM HARALD [DE]; NAUJOKS KARIN [DE])<br>12 October 2000 (2000-10-12)<br>examples 1,4                                                                                                                                                                  | 1-15                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | -----<br>EP 0 568 976 A1 (MILES INC [US] BAYER AG [US]) 10 November 1993 (1993-11-10)<br>page 2, line 50 - page 3, line 15<br>page 5, line 31 - page 5, line 39<br>page 6, line 29 - page 6, line 34<br>example 9<br>claims 1,9<br>-----<br><div style="text-align: right;">-/-</div> | 1-15                  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| * Special categories of cited documents :                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent 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> </div> <div style="width: 45%;"> <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 when the document is taken alone</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> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Date of mailing of the international search report                                                                                                                                                                                                                                    |                       |
| 30 August 2013                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 16/09/2013                                                                                                                                                                                                                                                                            |                       |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Authorized officer<br><br>Scheuer, Sylvie                                                                                                                                                                                                                                             |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/060445

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
| A                                                    | <p>WO 2009/059697 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; KRAUS HARALD [DE]; HENNING WOLFGANG [DE] 14 May 2009 (2009-05-14)<br/>page 3, line 18 - page 4, line 9<br/>page 9, line 8 - page 9, line 14<br/>page 10, line 18 - page 10, line 24<br/>page 11, line 14 - page 11, line 20<br/>claims 1,4</p> <p>-----</p> | 1-15                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/060445

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date      |
|-------------------------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------|
| WO 0059979                                | A1                  | 12-10-2000                  | AU 3814000 A 23-10-2000  |
|                                           |                     | DE 19914885 A1 05-10-2000   |                          |
|                                           |                     | WO 0059979 A1 12-10-2000    |                          |
| EP 0568976                                | A1                  | 10-11-1993                  | CA 2091198 A1 08-11-1993 |
|                                           |                     | DE 69301953 D1 02-05-1996   |                          |
|                                           |                     | DE 69301953 T2 14-08-1996   |                          |
|                                           |                     | DK 0568976 T3 05-08-1996    |                          |
|                                           |                     | EP 0568976 A1 10-11-1993    |                          |
|                                           |                     | US 5358997 A 25-10-1994     |                          |
| WO 2009059697                             | A1                  | 14-05-2009                  | AR 069181 A1 06-01-2010  |
|                                           |                     | AR 069182 A1 06-01-2010     |                          |
|                                           |                     | AU 2008324461 A1 14-05-2009 |                          |
|                                           |                     | AU 2008324462 A1 14-05-2009 |                          |
|                                           |                     | CA 2704563 A1 14-05-2009    |                          |
|                                           |                     | CA 2704569 A1 14-05-2009    |                          |
|                                           |                     | CN 101848952 A 29-09-2010   |                          |
|                                           |                     | CN 101848954 A 29-09-2010   |                          |
|                                           |                     | EP 2207829 A1 21-07-2010    |                          |
|                                           |                     | EP 2207831 A1 21-07-2010    |                          |
|                                           |                     | JP 2011503269 A 27-01-2011  |                          |
|                                           |                     | JP 2011503270 A 27-01-2011  |                          |
|                                           |                     | KR 20100087154 A 03-08-2010 |                          |
|                                           |                     | KR 20100100775 A 15-09-2010 |                          |
|                                           |                     | RU 2010122802 A 20-12-2011  |                          |
|                                           |                     | RU 2010122803 A 20-12-2011  |                          |
|                                           |                     | TW 200936690 A 01-09-2009   |                          |
|                                           |                     | TW 200936691 A 01-09-2009   |                          |
|                                           |                     | US 2010266853 A1 21-10-2010 |                          |
|                                           |                     | US 2010266854 A1 21-10-2010 |                          |
|                                           |                     | WO 2009059696 A1 14-05-2009 |                          |
|                                           |                     | WO 2009059697 A1 14-05-2009 |                          |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/08 C08G18/32 C08G18/80 C09D175/04 C09D175/12  
 ADD.

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

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                               | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | WO 00/59979 A1 (BAYER AG [DE]; BLUM HARALD [DE]; NAUJOKS KARIN [DE])<br>12. Oktober 2000 (2000-10-12)<br>Beispiele 1,4                                                                                                                                           | 1-15               |
| A          | -----<br>EP 0 568 976 A1 (MILES INC [US] BAYER AG [US]) 10. November 1993 (1993-11-10)<br>Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 15<br>Seite 5, Zeile 31 - Seite 5, Zeile 39<br>Seite 6, Zeile 29 - Seite 6, Zeile 34<br>Beispiel 9<br>Ansprüche 1,9<br>-----<br>-/- | 1-15               |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. August 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/09/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheuer, Sylvie

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                    |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie*                                            | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                    | Betr. Anspruch Nr. |
| A                                                     | <p>WO 2009/059697 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; KRAUS HARALD [DE]; HENNING WOLFGANG [DE]) 14. Mai 2009 (2009-05-14)<br/>Seite 3, Zeile 18 - Seite 4, Zeile 9<br/>Seite 9, Zeile 8 - Seite 9, Zeile 14<br/>Seite 10, Zeile 18 - Seite 10, Zeile 24<br/>Seite 11, Zeile 14 - Seite 11, Zeile 20<br/>Ansprüche 1,4</p> <p>-----</p> | 1-15               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/060445

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0059979                                         | A1                            | 12-10-2000                        | AU 3814000 A 23-10-2000       |
|                                                    |                               | DE 19914885 A1 05-10-2000         |                               |
|                                                    |                               | WO 0059979 A1 12-10-2000          |                               |
| EP 0568976                                         | A1                            | 10-11-1993                        | CA 2091198 A1 08-11-1993      |
|                                                    |                               | DE 69301953 D1 02-05-1996         |                               |
|                                                    |                               | DE 69301953 T2 14-08-1996         |                               |
|                                                    |                               | DK 0568976 T3 05-08-1996          |                               |
|                                                    |                               | EP 0568976 A1 10-11-1993          |                               |
|                                                    |                               | US 5358997 A 25-10-1994           |                               |
| WO 2009059697                                      | A1                            | 14-05-2009                        | AR 069181 A1 06-01-2010       |
|                                                    |                               | AR 069182 A1 06-01-2010           |                               |
|                                                    |                               | AU 2008324461 A1 14-05-2009       |                               |
|                                                    |                               | AU 2008324462 A1 14-05-2009       |                               |
|                                                    |                               | CA 2704563 A1 14-05-2009          |                               |
|                                                    |                               | CA 2704569 A1 14-05-2009          |                               |
|                                                    |                               | CN 101848952 A 29-09-2010         |                               |
|                                                    |                               | CN 101848954 A 29-09-2010         |                               |
|                                                    |                               | EP 2207829 A1 21-07-2010          |                               |
|                                                    |                               | EP 2207831 A1 21-07-2010          |                               |
|                                                    |                               | JP 2011503269 A 27-01-2011        |                               |
|                                                    |                               | JP 2011503270 A 27-01-2011        |                               |
|                                                    |                               | KR 20100087154 A 03-08-2010       |                               |
|                                                    |                               | KR 20100100775 A 15-09-2010       |                               |
|                                                    |                               | RU 2010122802 A 20-12-2011        |                               |
|                                                    |                               | RU 2010122803 A 20-12-2011        |                               |
|                                                    |                               | TW 200936690 A 01-09-2009         |                               |
|                                                    |                               | TW 200936691 A 01-09-2009         |                               |
|                                                    |                               | US 2010266853 A1 21-10-2010       |                               |
|                                                    |                               | US 2010266854 A1 21-10-2010       |                               |
|                                                    |                               | WO 2009059696 A1 14-05-2009       |                               |
|                                                    |                               | WO 2009059697 A1 14-05-2009       |                               |