

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/62, C09D 175/04, C08G 18/08, 18/28	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37522 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09523 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 1999 (06.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 733.3 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PROBST, Joachim [DE/DE]; Humperdinckstrasse 42, D-51375 Leverkusen (DE). BISKUP, Ulrich [DE/DE]; Ottweilerstrasse 18, D-51375 Leverkusen (DE). KOBUSCH, Claus [DE/DE]; Moerser Strasse 91, D-40667 Meerbusch (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: AQUEOUS TWO-COMPONENT POLYURETHANE SYSTEMS WITH INCREASED IMPACT RESISTANCE AND GOOD STABILITY PROPERTIES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND THEIR USE (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE 2K-PUR-SYSTEME MIT ERHÖHTER SCHLAGZÄHIGKEIT UND GUTEN BESTÄNDIGKEITSEIGENSCHAFTEN, EIN VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to aqueous two-component polyurethane systems, a method for producing same and their use in the production of coatings presenting both increased impact resistance and good solvent resistance.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit bei guter Lösemittelbeständigkeit.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Wäßrige 2K-PUR-Systeme mit erhöhter Schlagzähigkeit und guten Beständigkeitseigenschaften, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

5 Die Erfindung betrifft wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit bei guter Lösemittelbeständigkeit.

10 In der Oberflächen-Technologie spielen ökologische Fragen eine bedeutende Rolle. Ein besonders vordringliches Problem ist die Reduzierung der für Lacke und Beschichtungsstoffe verwendeten Mengen organischer Lösemittel.

15 Bei chemisch vernetzenden Polyurethanlacken, die aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften auf dem Beschichtungssektor eine große Bedeutung haben, konnte bisher auf organische Lösungsmittel nicht verzichtet werden. Die Verwendung von Wasser anstelle von organischen Lösemitteln in Zweikomponenten-Polyurethanlacken auf Basis von Polyisocyanaten mit freien Isocyanatgruppen schien bislang nicht möglich, da bekannt ist, daß Isocyanatgruppen nicht nur mit alkoholischen Hydroxylgruppen, sondern auch mit Wasser reagieren. Außerdem ist natürlich die
20 Konzentration an vom Wasser herrührenden aktiven Wasserstoffatomen in derartigen Systemen weit höher als die Konzentration an Hydroxylgruppen der organischen, NCO-reaktiven Komponente, so daß davon ausgegangen werden mußte, daß in dem ternären System Polyisocyanat/organische Polyhydroxyverbindung/Wasser vor allem eine Isocyanat-Wasser-Reaktion unter Harnstoff- und Kohlendioxidbildung abläuft,
25 die einerseits nicht zur Vernetzung der organischen Polyhydroxyverbindungen und andererseits zur Schäumung des Lackansatzes aufgrund der Kohlendioxidbildung führt.

30 Aus der EP-A 358 979 ist bekannt, daß bei Verwendung von ausgewählten Polyhydroxylverbindungen auf Vinylpolymerisat-Basis als Reaktionspartner für organische Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-

Systeme dadurch hergestellt werden können, daß man die Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen in der wäßrigen Polymerisatlösung bzw. -dispersion emulgiert. Die in der EP-A 0 358 979 beschriebenen Polyhydroxylverbindungen werden dabei vorzugsweise in organischer Lösung radikalisch polymerisiert und dann anschließend in die wäßrige Lösung eines Neutralisationsmittels - meist Ammoniak oder tertiäre Amine - überführt und wäßrig gelöst. Das organische Lösungsmittel kann dabei nach Bedarf im wäßrigen Milieu verbleiben oder destillativ entfernt werden.

Die auf diese Art hergestellten Polymerpolyole sind in ihrer Morphologie normalerweise einphasig, weisen also auch nach Vernetzung und Filmbildung mit geeigneten hydrophoben und/oder hydrophilierten Polyisocyanaten entweder thermoplastische oder elastomere Eigenschaften auf. Zur Herstellung von Polyurethan-Filmen mit den Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers, das sowohl ausgezeichnete Zähigkeitseigenschaften als auch ein hohes Festigkeitsniveau besitzt, ist ein einphasiger Aufbau eines solchen Polymerpolyols im allgemeinen nicht ausreichend.

Es hat sich gezeigt, daß erst zwei- oder mehrphasig aufgebaute Polymerpolyol-Systeme in Kombination mit geeigneten Polyisocyanaten zu Polyurethan-Beschichtungen mit hohem Zähigkeitsniveau insbesondere bei tiefen Temperaturen führen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel, welche als Bindemittelkomponente a) eine Polyolkomponente, bestehend aus mindestens zwei Polymerpolyolen, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) in einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) als diskrete Phase dispergiert vorliegt und b) eine Polyisocyanatkomponente mit einer Viskosität von höchstens 10.000 mPa.s enthalten, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2:1 bis 5:1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion einer Mischung von mindestens zwei Vinylpolymerpolyolen der oben Art darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

Bei der Komponente a) handelt es sich um eine Polyolkomponente, die aus einer Mischung von mindestens zwei Polyolen a1) und a2) auf Vinylpolymerisat-Basis besteht. Die Polyole a1) und a2) sind vor der Vernetzung mit der Isocyanatkomponente b) chemisch nicht miteinander verknüpft.

Bei Polyol a1) handelt es sich um eine Elastomerkomponente, die Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthält. Bei Komponente a1) handelt es sich um Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren, die vorzugsweise ein nach der Methode der Gelpermeationschromatographie bestimmbares Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 500 bis 500 000 g/mol, insbesondere 1 000 bis 200 000 g/mol (bezüglich der unvernetzten Anteile), eine Hydroxylzahl von 8 bis 264, vorzugsweise 16 bis 198 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 0 bis 100, vorzugsweise 3 bis 50 mg KOH/g Festharz aufweisen. Die Elastomerkomponente a1) weist eine Glasstemperatur (gemessen mit der DSC- bzw. der DMA-Methode) von höchstens 0°C, bevorzugt von höchstens -10°C auf.

Der Thermoplastbestandteil a2) ist ebenfalls ein Polyol, das Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthält. Komponente a2) ist ebenfalls ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren, die vorzugsweise ein nach der Methode der Gelpermeationschromatographie bestimmbares Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 500 bis 500 000 g/mol, insbesondere 1 000 bis 200 000 g/mol (bezüglich der unvernetzten Anteile), eine Hydroxylzahl von 16 bis 264, vorzugsweise 33 bis 198 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 3 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50 mg KOH/g Festharz aufweisen.

Die Thermoplastkomponente a2) weist eine Glas-temperatur von mindestens 0°C, bevorzugt von mindestens +10°C auf.

5 Ganz besonders bevorzugt sind Elastomerkomponenten a1), die aus den folgenden Comonomerkomponenten aufgebaut sind:

- a1 a) 0,4-7,7 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure;
- a1 b) 3,4-50,8 Gew.-% Acrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Acrylsäure-hydroxypropylester und/oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Methacrylsäurehydroxypropylester;
- a1 c) 0-20 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder Styrol bzw. substituierte Styrole als Comonomere mit Festigkeit und Härte verleihendem Charakter;
- a1 d) 70-96 Gew.-% Methacrylsäurealkylester mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder Acrylsäurealkylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest als elastifizierende Komponenten;
- a1 e) 0-5 Gew.-% vernetzende Comonomere wie z.B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat;

wobei die Summe der Gew.-% von a1 a) bis a1 e) 100 ergibt und wobei die Glas-temperatur unter -10°C liegt.

10

Ganz besonders bevorzugt sind Thermoplastkomponenten a2), die aus den folgenden Comonomerkomponenten aufgebaut sind:

- a2 a) 0,6-7,7 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure;
- a2 b) 6,8-50,8 Gew.-% Acrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Acrylsäurehydroxypropylester und/oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Methacrylsäurehydroxypropylester;
- a2 c) 30-80 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder Styrol bzw. substituierte Styrole als Comonomere mit Festigkeit und Härte verleihendem Charakter;
- a2 d) 5-40 Gew.-% Methacrylsäurealkylester mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder Acrylsäurealkylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest als elastifizierende Komponenten;
- a2 e) 0-5 Gew.-% vernetzende Comonomere wie z.B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat,

wobei die Summe der Gew.-% von a2 a) bis a2 e) 100 ergibt und wobei die Glas-temperatur über +10°C liegt.

5

Bevorzugt werden die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) in Gewichtsverhältnissen von 10:90 bis 60:40 (bezüglich Festharz) abgemischt.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittels, welches als Bindemittelkomponente a) eine Polyolkomponente, bestehend aus mindestens zwei Polymerpolyolen, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) in einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) als diskrete Phase dispergiert vorliegt, und b) eine Polyisocyanatkomponente mit einer Viskosität von höchstens 10.000 mPa.s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von

15

0,2:1 bis 5:1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion einer Mischung von mindestens zwei Vinylpolymerpolyolen der oben genannten Art darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

5

Die Herstellung der Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisatkomponente a1) und a2) erfolgt durch an sich bekannte Verfahren der radikalischen Polymerisation in organischer oder in wäßriger Phase. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Polymerisate durch das Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation im wäßrigen Milieu.

10

Möglich sind kontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerisationsverfahren. Von den kontinuierlichen Verfahren sind das Batch- und das Zulaufverfahren zu nennen, wobei letzteres bevorzugt ist. Bei dem Zulaufverfahren wird Wasser allein oder mit einem Teil eines anionischen Emulgators, gegebenenfalls unter Beimischung eines nichtionischen Emulgators, sowie mit einem Teil der Monomermischung vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt, die Polymerisation im Fall einer Monomervorlage radikalisch gestartet und das restliche Monomergemisch zusammen mit einem Initiatorgemisch und dem Emulgator im Verlauf von 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden, zudosiert. Gegebenenfalls wird anschließend noch nachaktiviert, um die Polymerisation bis zu einem Umsatz von mindestens 99 % durchzuführen.

15

20

Die Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisate a1) und a2) können durch Dosierstrategien so hergestellt werden, daß Kern-Schale-Polymerisate entstehen (vergl. z.B.M.J. Devon et al., J. Appl. Polym. Sci. 39 (1990) S. 2119 - 2128). Hierbei kann der Kern z.B. hart und hydrophob und die Schale weich und hydrophil aufgebaut sein. Ein umgekehrter Aufbau mit weichem Kern und härterer Schale ist ebenfalls möglich.

25

30

Die hierbei eingesetzten Emulgatoren sind anionischer und/oder nichtionischer Natur. Von den Emulgatoren mit anionischer Natur sind solche mit Carboxylatgruppen, Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppen einsetzbar. Bevorzugt sind Emulgatoren mit Sulfat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppen. Die Emulgatoren können niedermolekular oder hochmolekular sein. Letztere werden z.B. in der DE-A 3 806 066 und DE-A 1 953 349 beschrieben.

Bevorzugt sind solche anionischen Emulgatoren, die mit Ammoniak oder Aminen neutralisiert worden sind. Besonders bevorzugt sind Emulgatoren, die aus langkettigen Alkoholen oder substituierten Phenolen sowie Ethylenoxidketten mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 100 und abschließender Monoschwefelsäureestergruppe bzw. Phosphorsäuremono- und -diestergruppen aufgebaut sind. Als Neutralisationsmittel dient hierbei im allgemeinen Ammoniak. Sie können dem Emulsionsansatz einzeln oder in beliebigen Mischungen zugesetzt werden.

Als nichtionogene Emulgatoren, die meist in Kombination mit den obengenannten anionischen Emulgatoren eingesetzt werden können, eignen sich Umsetzungsprodukte von aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, Alkoholen, Phenolderivaten bzw. Aminen mit Epoxiden wie z.B. Ethylenoxid. Beispiele dafür sind Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Carbonsäuren wie z.B. Laurinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, den Carbonsäuren des Ricinusöls, Abietinsäure, mit längerkettigen Alkoholen wie Oleylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, mit Phenolderivaten wie z.B. substituierten Benzyl-, Phenylphenolen, Nonylphenol und mit längerkettigen Aminen wie z.B. Dodecylamin und Stearylamin. Bei den Umsetzungsprodukten mit Ethylenoxid handelt es sich um Oligo- bzw. Polyether mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 100, vorzugsweise von 5 bis 50. Diese Emulgatoren werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Mischung der Monomeren, zugegeben.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Colösemittel kommen sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Lösungsmittel in Betracht. Als solche kommen beispiels-

weise Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Etherester wie Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Methoxybutylacetat, Ether wie Butylglykol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylglykoether, Ether des Diglykols, Ether des Dipropylenglykols, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Trichlormonofluorethan, cyclische Amide wie N-Methylpyrrolidon oder N-Methylcaprolactam in Betracht.

Die durch Radikale initiierte Polymerisation kann durch wasserlösliche oder wasserunlösliche Initiatoren bzw. Initiatorsysteme ausgelöst werden, deren Halbwertszeiten des Radikalzerfalls bei Temperaturen von 10°C bis 100°C zwischen 0,01 und 400 min liegen. Im allgemeinen erfolgt die Polymerisation in wäßriger Emulsion im genannten Temperaturbereich, vorzugsweise zwischen 30 und 90°C, unter einem Druck von 10^3 bis 2×10^4 mbar, wobei sich die genaue Polymerisationstemperatur nach der Art des Initiators richtet. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, eingesetzt.

Geeignete Initiatoren sind z.B. wasserlösliche und -unlösliche Azoverbindungen wie Azoisobuttersäuredinitril oder 4,4'-Azo-bis-(4-cyanpentansäure) sowie anorganische und organische Peroxide wie z.B. Dibenzoylperoxid, t-Butylperpivalat, t-Butylper-2-ethylhexanoat, t-Butylperbenzoat, t-Butylhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexyl- und Dibenzylperoxydicarbonat sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Die Peroxodisulfate und Wasserstoffperoxide werden oft in Kombination mit Reduktionsmitteln wie z.B. dem Natriumsalz der Formamidinsulfinsäure (Rongalit C), Ascorbinsäure oder Polyalkylenpolyaminen eingesetzt. Hiermit wird im allgemeinen eine deutliche Erniedrigung der Polymerisationstemperatur erzielt.

Zur Regelung des Molekulargewichts der Polymeren können übliche Regler eingesetzt werden wie z.B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Diisopropylxanthogendisulfid, Di(methyltrimethylolpropan)xanthogendisulfid und Thioglykol. Ebenso ist der Einsatz von allylischen Verbindungen wie z.B. dem Dimeren von

α -Methylstyrol möglich. Sie werden in Mengen von höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, zugegeben.

5 Nach beendeter Polymerisation werden die in wäßriger Dispersion vorliegenden Polymerisate gegebenenfalls mit Neutralisationsmittel bis zu Neutralisationsgraden von 10 bis 150 % (rechnerisch), vorzugsweise 30 bis 100 %, versetzt. Hierzu werden als Neutralisationsmittel anorganische Basen, Ammoniak oder Amine zugesetzt. Als anorganische Basen können z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, als Amine neben Ammoniak Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin etc. eingesetzt werden. Die Neutralisationsmittel 10 können sowohl im stöchiometrischen Unter- als auch Überschuß eingesetzt werden.

Insbesondere bei Verwendung eines stöchiometrischen Überschusses an Neutralisationsmittel ist jedoch darauf zu achten, daß durch den Polyelektrolytcharakter der 15 Polymeren eine deutliche Viskositätszunahme erfolgen kann.

Eventuell zugesetzte Colösungsmittel können in der wäßrigen Dispersion in Mengen bis zu ca. 20 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase, verbleiben. Die Colösemittel können aber auch nach Bedarf im Anschluß an die Polymerisation destillativ entfernt 20 werden.

Die Polymerdispersionen a1) und a2) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, und Viskositäten von 10 bis 10^5 , vorzugsweise 10 bis 10^4 mPa.s bei 23°C und pH-Werte von 5 bis 10, vorzugsweise 6 25 bis 9. Sie werden bevorzugt in Gewichtsverhältnissen von 10:90 bis 60:40 (Festharze a1:a2) gemischt.

Die mittleren Teilchendurchmesser jeder in der Dispersion einzeln vorliegenden Komponente (gemessen mittels Laserkorrelationsspektroskopie) liegen im allgemeinen 30 zwischen 50 und 500 nm, bevorzugt von 80 bis 250 nm.

Bei der Polyisocyanatkomponente b) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Die Polyisocyanatkomponente b) weist bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von höchstens 10.000, vorzugsweise höchstens 1.000 mPa.s auf. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Polyisocyanatkomponente b) um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden (mittleren) NCO-Funktionalität und einer Viskosität bei 23°C von höchstens 500 mPa.s.

Gegebenenfalls können die Polyisocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an inerten Lösungsmitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb der genannten Bereiche abzusenken. Die Menge derartiger Lösungsmittel wird so bemessen, daß in den letztendlich erhaltenen erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bis zu 20 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf die Menge an Wasser, vorliegt, wobei auch das gegebenenfalls in den Polymerisatdispersionen oder -lösungen noch vorliegende Lösungsmittel mit in die Berechnung eingeht. Als Zusatzmittel für die Polyisocyanate geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise "Solventnaphtha" oder auch Lösungsmittel der bereits oben beispielhaft genannten Art.

Als Komponente b) geeignete Polyisocyanate sind insbesondere die sogenannten "Lackpolyisocyanate" mit aromatisch oder (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wobei die letztgenannten aliphatischen Polyisocyanate, wie bereits ausgeführt, besonders bevorzugt sind.

Ganz besonders bevorzugt sind Polyisocyanate mit (teil)hydrophiliertem Charakter.

Sehr gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclo-

hexan (IPDI) und/oder Bis-(isocyanatocyclohexyl)-methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylen-diisocyanat basieren.

Unter "Lackpolyisocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uret-dion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate zu verstehen, die im Anschluß an ihre Herstellung in bekannter Weise, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind. Zu den bevorzugten, erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Polyisocyanaten gehören den obengenannten Kriterien entsprechende Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, wie sie beispielsweise nach den Verfahren der US-A 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder 3 976 622 erhalten werden können, und die aus Gemischen von N,N',N''-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylen-diisocyanat, wie sie gemäß US-PS 4 324 879 erhalten werden können, und die im wesentlichen aus N,N',N''-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden den genannten Kriterien entsprechende Gemische aus Uret-dion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylen-diisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphinen entstehen. Besonders bevorzugt sind die zuletzt genannten Gemische einer Viskosität bei 23°C von höchstens 500 mPa.s und einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden NCO-Funktionalität.

Bei den erfindungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch weniger bevorzugten aromatischen Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol oder auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Iso-

5 cyanate, wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanato-
toluol mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan und anschließender
destillativer Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten
werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate
der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d.h. die entsprechenden Iso-
cyanatoisocyanurate, die ebenfalls im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise
destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind.

10 Als Vernetzerkomponente für die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen kön-
nen beliebige wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch,
araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen zum Einsatz kom-
men.

15 Geeignet sind beispielsweise ionische modifizierte, z.B. Carboxylatgruppen und
gegebenenfalls Polyethereinheiten enthaltende Polyisocyanate der in der EP-A
510 438 und EP-A 548 669 genannten Art, Sulfonatgruppen enthaltende Polyiso-
cyanate der in der EP-A 703 255 genannten Art oder Phosphat- bzw. Phosphonat-
gruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie in der WO 97/31960 beschrieben sind.

20 Bevorzugt finden als Vernetzerkomponenten für die erfindungsgemäßen Bindemittel-
dispersionen jedoch rein nichtionische, durch Umsetzung mit Polyethylenoxidpoly-
etheralkoholen hydrophil modifizierte Polyisocyanate Verwendung. Solche Poly-
isocyanate sind beispielsweise aus den EP-A 206 059, EP-A 516 277, EP-B 540 985,
EP-A 645 410, EP-A 680 983, der US-PS 5 200 489 und der Deutschen Patentan-
25 meldung 19822891.0 bekannt. Ebenfalls geeignete nichtionisch-hydrophilierte Poly-
isocyanate sind die in der EP-B 486 881 genannten, spezielle Emulgatoren aus
Diisocyanaten und monofunktionellen Polyetheralkoholen enthaltenden Polyisocya-
natzubereitungen.

30 Besonders bevorzugte wasserdispergierbare Polyisocyanate sind die oben genannten,
mit Hilfe von Polyethylenoxidpolyetheralkoholen hydrophil modifizierten Polyiso-

5 cyanate mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind wasserdispergierbare Polyisocyanate der genannten Art mit Uretdion- und/oder Isocyanuratstruktur auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-
cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl-
methan.

Die Polyisocyanatkomponente b) kann im übrigen aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

10

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel wird die Polyisocyanatkomponente b) in der wäßrigen Dispersion der Polymerisate a) emulgiert, wobei das gelöste bzw. dispergierte Polymerisat gleichzeitig die Funktion eines Emulgators bzw. der Reaktivkomponente für das zugesetzte Polyisocyanat übernimmt.

15

Die Durchmischung kann durch einfaches Verrühren bei Raumtemperatur erfolgen. Die Menge der Polyisocyanatkomponente wird dabei so bemessen, daß ein NCO/OH-Äquivalentverhältnis, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente b) und die alkoholischen Hydroxylgruppen der Komponente a) von 0,2:1 bis 5:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 2:1, resultiert. Vor der Zugabe der Polyisocyanatkomponente b) können der Polymerisatkomponente a), d.h. der Dispersion bzw. Lösung der Polymerisate die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel der Lacktechnologie einverleibt werden. Hierzu gehören beispielsweise Entschäumungsmittel, Verlaufhilfsmittel, Pigmente, Dispergiermittel für die Pigmentverteilung und dgl.

20

Erfindungsgemäß vernetzen die Polyolkomponenten mit den Polyisocyanaten derart, daß eine Fixierung der Elastomerphase und der Thermoplastphase (a2) erfolgt, wodurch eine zu weitgehende Durchmischung verhindert wird. Dies wird in den Beispielen an Hand der getrennt detektierbaren Glastemperaturen demonstriert.

25

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel. Sie eignen sich für praktisch alle Einsatzgebiete, in denen heute lösemittelhaltige, lösemittelfreie oder andersartige wäßrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit einem erhöhten Eigenschaftsprofil Verwendung finden, z.B. Beschichtung praktisch aller mineralischer Baustoff-Oberflächen wie Kalk- und/oder Zement-gebundene Putze, Gips enthaltende Oberflächen, Faser-Zement-Baustoffe, Beton; Lackierung und Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen wie Spanplatten, Holzfaserplatten sowie Papier; Lackierung und Beschichtung metallischer Oberflächen; Beschichtung und Lackierung asphalt- und bitumenhaltiger Straßenbeläge; Lackierung und Versiegelung diverser Kunststoffoberflächen; Beschichtung von Leder und Textilien; außerdem sind sie zur flächigen Verklebung diverser Werkstoffe geeignet, wobei gleichartige und unterschiedliche Werkstoffe miteinander verbunden werden.

Besonders bevorzugt ist die Beschichtung von Kunststoffoberflächen. Hier sind Beschichtungssysteme mit erhöhter Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen (bis -20°C) und gleichzeitig guter Lösungs- und Chemikalienresistenz gefragt.

Die Härtung bzw. Vernetzung des Zweikomponenten-Systems kann nach Applikation auf dem jeweiligen Substrat bei Temperaturen von 5 bis 300°C , vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 200°C , erfolgen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozent.

Herstellung von Elastomerkomponenten a1)

Beispiele A und B

- 5 In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 1) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 200 U/min auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in
- 10 Tabelle 1 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min werden die Monomermischungen IV und die Initiatorlösungen V im Verlauf von 4 h gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird 2 h nachgerührt und danach mit den Initiatorlösungen VI nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt und bei leichtem Wasserstrahlvakuum von 200 bis 300 mbar ca. 50 ml eines Gemisches von Wasser und Restmonomeren destillativ entfernt.
- 15 Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung VII zur Neutralisation zudosiert.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisatdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

	A	B
I. Vorlage		
Emulgator A* (80 %ig)	25 g	-
Emulgator B**	-	20 g
Ammoniak (25 %ig)	-	5 g
entionisiertes Wasser	800 g	800 g
 II. Monomermischung für die Batchphase		
Acrylsäure	1 g	1 g
Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g
Acrylsäure-n-butylester	88 g	-
Acrylsäure-2-ethylhexylester	-	88 g
Methacrylsäureallylester	1 g	1 g
 III. Initiatorlösung für die Batchphase		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g
 IV. Monomermischung für Zulaufphase		
Acrylsäure	9 g	9 g
Methacrylsäurehydroxypropylester	76 g	76 g
Acrylsäure-n-butylester	788 g	-
Acrylsäure-2-ethylhexylester	-	788 g
Methacrylsäureallylester	9 g	9 g
 V. Initiatorlösung für Zulaufphase		

	A	B
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g
entionisiertes Wasser	600 g	600 g

VI. Initiatorlösung für Nachaktivierung

Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g

VII. Neutralisationslösung

2-Dimethylaminoethanol	8 g	8 g
entionisiertes Wasser	100 g	100 g

Feststoffgehalt (Gew.-%)	38,9	40,4
pH-Wert	7,1	7,6
Viskosität bei		
D = 21,1 s ⁻¹ (mPa.s)	<100	82
mittlerer Teilchendurchmesser (nm)	106	109
Hydroxylgehalt (bez. Festharz)		
[Gew.-%]	1,0	1,0
Glastemperatur (nach der		
DSC-Methode) (°C)	-37	-

* Emulgator A: Monoschwefelsäureester (Ammoniumsalz) eines Umsetzungsprodukts aus Dodekanol und Oligoethylenoxid

** Emulgator B: Dodecylbenzolsulfonsäure

Beispiele C bis F

In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 2) vorgelegt und mit Stickstoff ge-
5 spült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 200 U/min. auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 2 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III sehr schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiatorlösungen V gestartet; IV wird in 2 h, V in 4 h
10 gleichmäßig zudosiert. nach Beendigung des Zulaufs der Monomermischungen IV wird mit dem Zulauf der Monomermischungen VI begonnen; VI wird in 2 h gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird 2 h nachgerührt und danach mit den Initiatorlösungen VII nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösungen VIII zur Neutralisation zudosiert. Anschließend
15 werden die Dispersionen filtriert und abgefüllt.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisatdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

	C	D	E	F
I. Vorlage				
Emulgator A	12,5 g	12,5 g	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	600 g	600 g	600 g	600 g
II. Monomergemisch (Batchphase)				
Acrylsäure	1 g	1 g	-	-
Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g	-	-
Acrylsäure-n-butylester	88 g	89 g	94,7 g	94,7 g
Methacrylsäureallylester	1 g	-	-	-
Acrylsäure-2-hydroxyethylester	-	-	3,3 g	3,3 g
III. Initiatorlösung (Batchphase)				
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g	10 g	10 g
IV. Monomermischung I (Zulaufphase)				
Methacrylsäurehydroxypropylester	18,7 g	18,7 g	-	-
Acrylsäure-n-butylester	417,8 g	422,3 g	426 g	426 g
Methacrylsäureallylester	4,5 g	-	-	-
Acrylsäure-2-hydroxyethylester	-	-	15 g	15 g
Emulgator A	6,25 g	-	-	-
V. Initiatorlösung (Zulaufphase)				
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g	3 g	3 g
Emulgator A	-	12,5 g	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	700 g	700 g	700 g	700 g

	C	D	E	F
VI. Monomermischung II (Zulaufphase)				
Methacrylsäurehydroxypropylester	57,3 g	58,3 g	-	-
Acrylsäure-n-butylester	370,2 g	373,7 g	381,3 g	347,3 g
Methacrylsäureallylester	4,5 g	-	-	
Acrylsäure-2-hydroxyethylester	-	-	49,7 g	83,7 g
Acrylsäure	9 g	9 g	10 g	10 g
Emulgator A	6,25 g	-	-	-
VII. Initiatorlösung (Nachaktivierung)				
Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g	1 g	1 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g	10 g	10 g
VIII. Neutralisationslösung				
2-Dimethylaminoethanol	8 g	8 g	-	-
Ammoniak (25 %ig)	-	-	11 g	16 g
entionisiertes Wasser	100 g	20 g	20 g	20 g
Feststoffgehalt (Gew.-%)	40,4	42,3	43,2	42,8
pH-Wert	7,8	6,7	7,3	7,1
Viskosität bei				
D = 21,1 s ⁻¹ (mPa.s)	<100	<100	305	380
mittlerer Teilchendurchmesser (nm)	101	219	104	212
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	6,5	6,9	6,7	6,1

Herstellung von Thermoplastkomponenten a2)

Beispiele G

- 5 In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß wird eine Vorlage aus 25 g 80 %igem Emulgator A und 450 g entionisiertem Wasser vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 200 U/min. auf 65°C erwärmt. Anschließend werden eine Monomermischung von 3 g Acryl-
- 10 säure, 17 g Methacrylsäurehydroxypropylester, 50 g Methacrylsäuremethylester und 28 g Acrylsäure-n-butylester sowie eine Initiatorlösung von 0,5 g t-Butylhydroperoxid, 1 g einer 0,1 gew.-%igen Eisensulfatlösung (mit 2 Gew.-% Trilon B) und 4 g entionisiertem Wasser sowie eine Reduktionsmittellösung von 0,3 g Rongalit C (Natriumsalz der Formamidinsulfinsäure) und 5 g entionisiertem Wasser schnell
- 15 zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min werden eine weitere Monomermischung von 27 g Acrylsäure, 152 g Methacrylsäurehydroxypropylester, 450 g Methacrylsäuremethylester und 253 g Acrylsäure-n-butylester sowie eine Initiatorlösung von 3,5 g t-Butylhydroperoxid, 7,2 g der oben genannten Eisensulfatlösung und 393 g entionisiertem Wasser sowie eine Reduktionsmittellösung von 2 g Rongalit C und 400 g entionisiertem Wasser innerhalb von 4 h gleichmäßig zudosiert. Danach wird 2 h nachgerührt, dann auf 45°C abgekühlt und mit einer Initiatorlösung von 1 g t-Butylhydroperoxid, 2 g der oben genannten Eisensulfatlösung und 3 g entionisiertem Wasser sowie einer Reduktionsmittellösung von 0,7 g Rongalit C und 5 g entionisiertem Wasser nachaktiviert. Dann wird 4 h bei 45°C nachgerührt und
- 20 anschließend bei leichtem Wasserstrahlvakuum von 200 bis 300 mbar ca. 50 ml eines Gemisches von Restmonomeren und Wasser destillativ entfernt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer wäßrigen Lösung von 16 g einer 25 gew.-%igen Lösung von Ammoniak und 100 g entionisiertem Wasser neutralisiert.
- 25
- 30 Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisatdispersionen lauten:

Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,6
pH-Wert	7,5
Viskosität bei RT und $D = 21,1 \text{ s}^{-1}$ (mPa.s)	2300
mittlerer Teilchendurchmesser (LKS) (nm)	96
Glastemperaturen (nach der DSC-Methode) ($^{\circ}\text{C}$)	+ 55 $^{\circ}\text{C}$

Beispiel H (Kern-Schale-Aufbau)

- 5 In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß wird eine Vorlage aus 12,5 g 80 %igem Emulgator A und 700 g entionisiertem Wasser vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 200 U/min. auf 80 $^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Anschließend werden eine Monomermischung von 3 g Acrylsäure, 17 g Methacrylsäurehydroxypropylester, 50 g Methacrylsäuremethylester und 28 g Acrylsäure-n-butylester sowie eine Initiatorlösung von 0,5 g Ammoniumperoxodisulfat und 25 g entionisiertem Wasser schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min werden eine weitere Monomermischung von 37 g Methacrylsäurehydroxypropylester, 404 g Methacrylsäuremethylester und 6,25 g 80 %igem Emulgator A in 2 h sowie eine Initiatorlösung von 3 g Ammoniumperoxodisulfat und 600 g entionisiertem Wasser in 4 h gleichmäßig zudosiert. Sofort nach Dosierende der Monomermischung wird mit der Dosierung einer weiteren Monomermischung von 27 g Acrylsäure, 115 g Methacrylsäurehydroxypropylester, 46 g Methacrylsäuremethylester, 253 g Acrylsäure-n-butylester und 6,25 g 80 %igem Emulgator A begonnen. Die Dosierung dieser Monomermischung erfolgt in 2 h. Anschließend wird 2 h nachgerührt und danach mit einer Initiatorlösung von 0,5 g Ammoniumperoxodisulfat und 10 g entionisiertem Wasser nachaktiviert. Dann wird 4 h nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer wäßrigen Lösung von 16 g 25 gew.-%igem Ammoniak und 20 g entionisiertem Wasser neutralisiert. Danach wird filtriert und abgelassen.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisatdispersionen lauten:

Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,4
pH-Wert	6,9
Viskosität bei RT und $D = 21,1 \text{ s}^{-1}$ (mPa.s)	<100
mittlerer Teilchendurchmesser (LKS) (nm)	112
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	12,8
Leitfähigkeit (mS/cm)	5,94
Glastemperaturen (nach der DSC-Methode) (°C)	16,5

5 Polyisocyanat 1

1,0 Val eines Isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,5 %, einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,8 und einer Viskosität von 3000 mPa.s (23°C) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,08 Val eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 versetzt und anschließend für 3 h auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein praktisch farbloses klares Polyisocyanatgemisch vor. Der NCO-Gehalt beträgt 17,3 %, der Gehalt an Ethylenoxideinheiten beträgt 11,3 % und die Viskosität 3050 mPa.s (23°C).

Anwendungsbeispiele

Beispiele 1 und 2

5 77,1 Gew.-Teile der Elastomerkomponente A (entspricht 30 Teilen Festharz) wurden intensiv mit 168,3 Gew.-Teilen Thermoplastkomponente G (entspricht 70 Teilen Festharz) vermischt (5 min mit Ultra-Turrax) und mit 11 Gew.-Teilen Wasser verdünnt. Anschließend wurden 10,1 Gew.-Teile Polyisocyanat 1 zugegeben und intensiv vermischt (5 min mit Ultra-Turrax). Anschließend werden Filme auf Glasplatten
10 bzw. auf Polypropylenplatten für freie Filme mit Trockenschichtdicken von 80 bis 120 µm blasenfrei gespritzt und 1 h bei Raumtemperatur, 0,5 h bei 80°C und 16 h bei 60°C sowie 1 Tag im Normklima konditioniert.

Die durchgeführten Zugversuche an freien Lackfilmen ermöglichen eine Vorhersage
15 zum Einfluß eines auf Kunststoff applizierten Lackes auf das Zähigkeitsverhalten des lackierten Kunststoffteils. Diese Vorhersage beruht auf folgenden Erfahrungen:

Die Schlagzähigkeit von Kunststoffen wird in der Regel durch eine Lackierung beeinträchtigt, weil ein Riß in der Lackierung aufgrund seiner Kerbwirkung einen
20 Bruch im Kunststoffteil auslösen kann. Dies führt dazu, daß lackierte Kunststoffteile im biaxialen Durchstoßversuch nach DIN 53 443 eine geringere Arbeitsaufnahme aufweisen als unlackierte Kunststoffe. Insbesondere bei tiefen Temperaturen kann die rißauslösende Wirkung der Lackierung so weit gehen, daß ein zähes Bruchverhalten des Kunststoffes durch die Lackierung in ein sprödes Bruchverhalten mit geringer
25 Arbeitsaufnahme umschlägt.

Ein duktiles Bruchverhalten im Zugversuch an freien Lackfilmen korreliert erfahrungsgemäß mit einer geringen Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen durch die entsprechende Lackierung. Als Maßzahl für eine geringe Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen hat sich die Reißdehnung der freien
30 Lackfilme bewährt. Je höher die Reißdehnung des freien Lackfilmes ist, desto gerin-

ger ist die Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen durch die entsprechende Lackierung.

5 Weiterhin wurden an freien Lackfilmen dynamisch-mechanische Zugversuche (DMA) zum Glasübergangsverhalten durchgeführt. Anhand der Maxima des Verlustmoduls E'' in Abhängigkeit von der Temperatur wurden jeweils zwei Glasübergänge und damit die Zweiphasigkeit der Lacke nachgewiesen.

10 An Filmen auf Glasplatten wurden die Beständigkeiten gegen Chemikalien sowie die Pendelhärten nach König bestimmt. Folgende Ergebnisse (vergl. Tabelle 3) wurden erhalten:

Tabelle 3

15 Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kenndaten
des 3K-PUR-Systems Polyol A + Polyol G (3:7) / Polyisocyanat 1
(NCO : OH = 1,4)

Filmschichtdicke (Glasplatte)	100 µm
Pendelhärte (nach König)	111 s
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-28°C/+60°C
Reißfestigkeit (RT) (bei Schichtdicke 110µm)	26,5 MPa
Reißdehnung (RT) (bei Schichtdicke 110 µm)	25,4 %
Reißfestigkeit (-20°C) (bei Schichtdicke 110 µm)	53,4 MPa
Reißdehnung (-20°C) (bei Schichtdicke 110 µm)	7,1 %*
Teerfleckenbeständigkeit nach	
1 h	0**
3 h	0-1
8 h	1
24 h	2

- * eine einphasige Copolymerdispersion (gemäß EP-A 358 979) auf Acrylatbasis gehärtet mit einem allophanatisierten Polyisocyanat (gemäß EP-A 496 208 und EP-A 649 866) ergibt bei -20°C eine Reißdehnung von nur 3,4 % (Vergleichssystem 1)
- 5 ** Benotungsskala: 0 : sehr gut beständig
5 : nicht beständig

10 Noch deutlicher treten die Unterschiede zwischen dem Vergleichssystem 1 (vergl. Tabelle 3) und dem Anwendungsbeispiel 1 bei Durchstoßversuchen nach DIN 53 443 an lackiertem Polybutylenterephthalat auf. Die Lackierung erfolgte auf Pocan® KU 7916/2, wobei zunächst ein Polyurethan-Metallic-Basislack (HMBC VP LS 2952) aufgetragen und anschließend mit den oben genannten wäßrigen 2K-PUR-Systemen als Klarlacke beschichtet wurde. Es wurde hierbei die Arbeitsaufnahme beim Bruch in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Ergebnisse sind in

15 Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4

20 Versuchsergebnisse von Durchstoßversuchen bei verschiedenen Temperaturen
(Prüfung auf Pocan® = Polybutylenterephthalat)

	Anwendungsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Arbeitsaufnahme bei 23°C [J]	73,8	68,4
Bruchbild bei 23°C	zäh	zäh
Arbeitsaufnahme bei 0°C [J]	103,5	14,2
Bruchbild bei 0°C	zäh	zäh- spröd
Arbeitsaufnahme bei -20°C [J]	26,7	<10
Bruchbild bei -20°C	zäh- spröd	spröd

Beispiele 2 und 3

Die in Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteile der Elastomerkomponenten C bzw. D (entspricht 30 Teilen Festharz) werden intensiv mit 169,1 Gew.-Teilen der Thermo-
5 plastkomponente H (entspricht 70 Gew.-Teile Festharz) vermischt und mit 16 Gew.-Teilen Wasser verdünnt. Anschließend werden die in Tabelle 5 angegebenen Gew.-Teile Polyisocyanat 1 zugegeben und intensiv vermischt.

Anschließend werden Filme wie in Beispiel 1 hergestellt, konditioniert und anwen-
10 dungstechnisch bzw. physikalisch-chemisch untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten.

Tabelle 5

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kerndaten der
Beispiele 2 und 3 (NCO : OH = 1,0)

5

	Beispiel 2	Beispiel 3
Gew.-Teile Komponente C	74,3	-
Gew.-Teile Komponente D	-	70,9
Gew.-Teile Polyisocyanat 1	10,1	10,2
Pendelhärte (nach König) (bei Filmschichtdicke [μm])	68 / (90)	60 / (80)
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-31°C/+49°C	-36°C/+43°C
Reißfestigkeit (RT) [MPa] (bei Filmschichtdicke [μm])	25,5 / (143)	24,6 / 102)
Reißdehnung (RT) [%]	55,2	47,5
Reißfestigkeit (0°C) [MPa]	34,0	33,0
Reißdehnung (0°C) [%]	25,8	17,1
Reißfestigkeit (-20°C) [MPa]	45,4	45,8
Reißdehnung (-20°C) [%]	10,6	10,9
Teerfleckenbeständigkeit nach		
1 h	0	0
8 h	1	1
24 h	2	2

Vergleicht man die vernetzte Elastomerkomponente C mit der unvernetzten Elastomerkomponente D, erkennt man keine signifikanten Unterschiede in den physikalisch-chemischen sowie den anwendungstechnischen Kenndaten der 2K-PUR-Systeme 2 und 3.

10

Beispiele 4 und 5

Die in Tabelle 6 angegebenen Gewichts-Teile der Elastomerkomponenten D und F werden intensiv mit 168,7 Gew.-Teilen der Thermoplastkomponente H (entspricht 70 Gew.-Teile Festharz) vermischt und mit 11 Gew.-Teilen Wasser verdünnt. Anschließend werden die in Tabelle 6 angegebenen Gew.-Teile Polyisocyanat 1 zugegeben und intensiv vermischt. Anschließend werden Filme wie in Beispiel 1 hergestellt, konditioniert und mit denselben Methoden anwendungstechnisch bzw. physikalisch-chemisch untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten.

Tabelle 6

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kerndaten der
Beispiele 4 und 5 (NCO : OH = 1,4)

	Beispiel 4	Beispiel 5
Gew.-Teile Komponente D	70,9	-
Gew.-Teile Komponente F	-	70,1
Gew.-Teile Polyisocyanat I	14,3	15,6
Pendelhärte (nach König) [s]	35 / (135)	37 / (120)
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-41°C / +46°C	-44°C / +47°C
Reißfestigkeit (RT) [MPa]	20,9 / (164)	25,4 / (134)
Reißdehnung (RT) [%]	31,9	29,7
Reißfestigkeit (0°C) [MPa]	33,4	34,5
Reißdehnung (0°C) [%]	14,2	11,4
Reißfestigkeit (-20°C) [MPa]	42,7	43,9
Reißdehnung (-20°C) [%]	8,6	9,2
Teerfleckenbeständigkeit nach		
1 h	1	0
3 h	3	1
8 h	3	1
24 h	3	3

5

In bezug auf die Eigenschaften als thermoplastische Elastomere verhalten sich die Systeme 4 und 5 sehr ähnlich. System 5 weist jedoch eine deutlich bessere Teerfleckenbeständigkeit auf.

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, welches als Bindemittelkomponente a) eine Polyolkomponente, bestehend aus mindestens zwei
5 Polymerpolyolen, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) in einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) als diskrete Phase vorliegt, und b) eine Polyisocyanatkomponente mit einer Viskosität von höchstens 10 000 mPa.s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden
10 Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion einer Mischung von mindestens zwei Vinylpolymerpolyolen der oben genannten Art darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

15 2. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittels nach Anspruch 1, welches als Bindemittelkomponente a) eine Polyolkomponente, bestehend aus mindestens zwei Polymerpolyolen, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) in einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) als diskrete Phase vorliegt, und b) eine Polyisocyanatkomponente mit einer Viskosität von höchstens 10 000 mPa.s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dis-
20 persion einer Mischung von mindestens zwei Vinylpolymerpolyolen der oben genannten Art darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

25 3. Verwendung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel gemäß Anspruch 1.

4. Elastomerkomponente a1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren mit Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen handelt, wobei dieses Polymerisat ein Molekulargewicht M_n von 500 bis 500 000 g/mol, eine Hydroxylzahl von 8 bis 264 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl von 0 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glasstemperatur von höchstens 0°C aufweist.
5. Thermoplastkomponente a2) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren mit Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen handelt, wobei dieses Polymerisat ein Molekulargewicht M_n von 500 bis 500 000 g/mol, eine Hydroxylzahl von 16 bis 264 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl von 3 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glasstemperatur von mindestens 0°C aufweist.
6. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem hydrophilierten Polyisocyanat besteht.
7. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophilierung mit monofunktionellen Polyethern aus Ethylenoxid erfolgt.
8. Elastomerkomponente a1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kern-Schale-Polymerisat mit hydrophobem Kern und hydrophiler Schale aufgebaut ist.
9. Thermoplastkomponente a2) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kern-Schale-Polymerisat mit hydrophobem Kern und hydrophiler Schale aufgebaut ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/62 C09D175/04 C08G18/08 C08G18/28

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 842 991 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 20 May 1998 (1998-05-20) page 3, line 46 -page 5, line 41; claims 1,3,5; examples ---	1-9
A	EP 0 557 844 A (BAYER AG) 1 September 1993 (1993-09-01) claims 1,3,4; example 1 ---	1-3,6,7
A	US 5 670 600 A (E.NIENHAUS ET AL.) 23 September 1997 (1997-09-23) column 2, line 22 - line 25; claim 1 -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2000

Date of mailing of the international search report

28/04/2000

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09523

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 842991	A	20-05-1998	AU 4365397 A	21-05-1998
			CN 1182766 A	27-05-1998
			JP 10195173 A	28-07-1998
			US 5866657 A	02-02-1999
EP 557844	A	01-09-1993	DE 4206044 A	02-09-1993
			AT 152743 T	15-05-1997
			CA 2090144 A	28-08-1993
			DE 59306357 D	12-06-1997
			ES 2102540 T	01-08-1997
			JP 6017004 A	25-01-1994
US 5670600	A	23-09-1997	DE 4322242 A	12-01-1995
			AT 163437 T	15-03-1998
			AU 684292 B	11-12-1997
			AU 7001094 A	06-02-1995
			BR 9406878 A	02-04-1996
			CA 2165088 A	19-01-1995
			DE 59405319 D	02-04-1998
			WO 9502005 A	19-01-1995
			EP 0707608 A	24-04-1996
			ES 2115953 T	01-07-1998
			HU 73866 A, B	28-10-1996
			JP 8512338 T	24-12-1996
			SK 160595 A	08-01-1997
			ZA 9404635 A	17-02-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int utionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09523

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/62 C09D175/04 C08G18/08 C08G18/28

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 842 991 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Seite 3, Zeile 46 -Seite 5, Zeile 41; Ansprüche 1,3,5; Beispiele ----	1-9
A	EP 0 557 844 A (BAYER AG) 1. September 1993 (1993-09-01) Ansprüche 1,3,4; Beispiel 1 ----	1-3,6,7
A	US 5 670 600 A (E.NIENHAUS ET AL.) 23. September 1997 (1997-09-23) Spalte 2, Zeile 22 - Zeile 25; Anspruch 1 -----	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09523

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 842991 A	20-05-1998	AU 4365397 A	21-05-1998
		CN 1182766 A	27-05-1998
		JP 10195173 A	28-07-1998
		US 5866657 A	02-02-1999
EP 557844 A	01-09-1993	DE 4206044 A	02-09-1993
		AT 152743 T	15-05-1997
		CA 2090144 A	28-08-1993
		DE 59306357 D	12-06-1997
		ES 2102540 T	01-08-1997
		JP 6017004 A	25-01-1994
US 5670600 A	23-09-1997	DE 4322242 A	12-01-1995
		AT 163437 T	15-03-1998
		AU 684292 B	11-12-1997
		AU 7001094 A	06-02-1995
		BR 9406878 A	02-04-1996
		CA 2165088 A	19-01-1995
		DE 59405319 D	02-04-1998
		WO 9502005 A	19-01-1995
		EP 0707608 A	24-04-1996
		ES 2115953 T	01-07-1998
		HU 73866 A, B	28-10-1996
		JP 8512338 T	24-12-1996
		SK 160595 A	08-01-1997
		ZA 9404635 A	17-02-1995