

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b> <b>C08G 18/62, C09D 175/04, C08G 18/08, 18/28</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/37521</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>29. Juni 2000 (29.06.00)</b>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09522</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. Dezember 1999 (06.12.99)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 58 732.5 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b></p> <p><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> 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). IRLE, Christoph [DE/DE]; Buschstrasse 165, D-47800 Krefeld (DE).</p>			
<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> 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).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p><b>(54) Title:</b> AQUEOUS TWO-COMPONENT POLYURETHANE SYSTEMS WITH INCREASED IMPACT RESISTANCE, HIGH STABILITY AND GOOD OPTICAL PROPERTIES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND THEIR USE</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> WÄSSRIGE 2K-PUR-SYSTEME MIT ERHÖHTER SCHLAGZÄHIGKEIT, HOHEN BESTÄNDIGKEITSEIGENSCHAFTEN UND GUTEN OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention relates to aqueous two-component polyurethane systems, a method for producing same and their use for the production of coatings presenting increased impact resistance, high stability and excellent optical properties.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Die Erfindung betrifft wässrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und hervorragenden optischen Eigenschaften.</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	Aserbaidschan	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		

**Wässrige 2K-PUR-Systeme mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und guten optischen Eigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

5

Die Erfindung betrifft wässrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und hervorragenden optischen Eigenschaften.

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

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.

20

25

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

30

Zähigkeitseigenschaften als auch ein hohes Festigkeitsniveau besitzt, ist ein einphasiger Aufbau eines solchen Polymerpolyols im allgemeinen nicht ausreichend.

5 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.

10 Gegenstand der Erfindung sind daher Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel, welche als Bindemittelkomponente a) ein Ppropfpolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) 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 des obengenannten Ppropfpolymeren darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

20 Bei der Komponente a) handelt es sich um eine Polyolkomponente, die aus mindestens zwei kovalent oder adsorptiv verknüpften Polyolphasen a1) als Elastomerbestandteil und a2) als Thermoplastbestandteil auf Vinylpolymerisat-Basis besteht.

25 Hierbei kann sowohl der Elastomerbestandteil a1) als Ppropfgrundlage dienen, auf die der Thermoplastbestandteil a2) radikalisch aufgeppropft worden ist, als auch der Thermoplastbestandteil a2) als Ppropfgrundlage, auf die der Elastomerbestandteil a1) geppropft wurde.

30 Bei Polyolbestandteil 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 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) 5 weist eine Glastemperatur (gemessen mit der DSC- bzw. der DMA-Methode) von höchstens 0°C, bevorzugt von höchstens -10°C auf.

Der Thermoplastbestandteil a2) ist ebenfalls eine Polyolkomponente, die Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen 10 und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthält. Komponente a2) ist ebenfalls ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren, die 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 15 Glastemperatur von mindestens 0°C, bevorzugt von mindestens +10°C auf.

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

20

- 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; 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.

5 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 Acrylsäure-hydroxypropylester und/oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Methacrylsäurehydroxy-propylester;
- 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; 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) bepfropft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittels, welches als Bindemittelkomponente a) 10 ein Ppropfpolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) 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 15 Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des obengenannten Ppropfpolymeren darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

20 Die Herstellung der Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisatkomponente a) erfolgt durch an sich bekannte Verfahren der radikalischen Polymerisation in organischer oder in wäßriger Phase. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Polymerisate im Eintopfverfahren durch die Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation im wäßrigen Milieu.

25 Zunächst wird entweder die Elastomerkomponente a1) bzw. die Thermoplastkomponente a2) als Ppropfgrundlage hergestellt und anschließend die Thermoplastkomponente a2) bzw. die Elastomerkomponente a1) radikalisch aufgepfropft.

30 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

5 einem Teil eines anionischen Emulgators, gegebenenfalls unter Beimischung eines nichtionischen Emulgators, sowie mit einem Teil der Monomermischung a1) bzw. a2) 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 0,5 bis 10 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden, zudosiert. Die so hergestellte Polymerisatdispersion fungiert hierbei als Ppropfgrundlage, auf die in einer zweiten Zulaufstufe (0,5 bis 10 Stunden) entweder die Thermoplastphase a2) oder die Elastomerphase a1) radikalisch aufgepropft wird. Gegebenenfalls wird anschließend mit weiterem Initiator nachaktiviert, um die Polymerisation bis zu einem Umsatz von mindestens 99 % durchzuführen.

15 Hierbei wird ein Latex-System gebildet, welches im allgemeinen teilgepropfte Latex-Systeme in Abmischung mit der ursprünglichen, nicht bepropften Ppropfgrundlage und nicht aufgepropften Elastomerteilchen a1) bzw. Thermoplastteilchen a2) enthält. Im Idealfall haben die Teilchen dieses Latexsystems eine Kern-Schale-Morphologie.

20 Die bei der Polymerisation 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-, Sulfonat-, 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.

25

Bevorzugt sind solche anionischen Emulgatoren, die mit Ammoniak oder Aminen neutralisiert worden sind. Besonders bevorzugt sind Emulgatoren, die aus langketigen Alkoholen oder substituierten Phenolen sowie Ethylenoxidketten mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 100 und abschließender Monoschwefelsäureestergruppe bzw. Phosphorsäuremono- und -diestergruppen aufgebaut sind. Als Neutrali-

30

sationsmittel 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, 5 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. 10 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 15 Mischung der Monomeren, zugegeben.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Colösemittel kommen sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Lösungsmittel in Betracht. Als solche kommen beispielsweise Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ester wie Ethylacetat, 20 Butylacetat, Etherester wie Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Methoxybutylacetat, Ether wie Butylglykol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylglykolether, Ether des Diglykols, Ether des Dipropylenglykols, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Trichlormonofluorethan, cyclische Amide 25 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 30 400 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  $2 \times 10^4$  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.

5 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-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butylperbenzoat, t-Butylhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexyl- und Dibenzylperoxydicarbonat sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure und Wasserstoffperoxid.  
10 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.

15 Zur Regelung des Molekulargewichts der Polymeren können übliche Regler eingesetzt werden wie z.B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Diisopropylxanthogendisulfid, Di(Methylentrtrimethylolpropan)xanthogendisulfid und Thioglykol. Ebenso ist der Einsatz von allylischen Verbindungen wie z.B. dem Dimeren von 20  $\alpha$ -Methylstyrol möglich. Sie werden in Mengen von höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, zugegeben.

Nach beendeter Polymerisation werden die in wässriger Dispersion vorliegenden Polymerivate gegebenenfalls mit Neutralisationsmittel bis zu Neutralisationsgraden 25 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, Dimethylethanamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin etc. eingesetzt werden. Die Neutralisationsmittel 30 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 Polymeren eine deutliche Viskositätszunahme erfolgen kann.

- 5 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 werden.
- 10 Die Polymerdispersionen a), die aus der Weichphase a1) und der Hartphase a2) bestehen, besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, und Viskositäten von 10 bis 100.000, vorzugsweise 10 bis 10.000 mPa.s bei 23°C und pH-Werte von 5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9. Das Gewichtsverhältnis von Weichphase a1) zur Hartphase a2) liegt bevorzugt zwischen 10:90 bis 60:40 (a1:a2).
- 15

Die mittleren Teilchendurchmesser in der Dispersion (gemessen mittels Laserkorrelationsspektroskopie) liegen im allgemeinen zwischen 50 und 500 nm, bevorzugt von 80 bis 200 nm.

- 20 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.
- 25

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 erfindungsgemäßigen 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 Hexamethylendiisocyanat oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder Bis-(isocyanatocyclohexyl)-methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylendiisocyanat basieren.

Unter "Lackpolyisocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uretdion- 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 Hexamethylendiisocyanat, 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-isocyanato-hexyl)-biuret mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, 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 Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylene-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-Diisocyanatoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatoluol 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 Isocyanate, wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatoluol 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 Isocyanatoisocyanurate, die ebenfalls im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind.

Als besonders bevorzugte Vernetzerkomponente für die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen können beliebige wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliph-

tisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen zum Einsatz kommen.

Geeignet sind beispielsweise ionische modifizierte, z.B. Carboxylatgruppen und 5 gegebenenfalls Polyethereinheiten enthaltende Polyisocyanate der in der EP-A 510 438 und EP-A 548 669 genannten Art, Sulfonatgruppen enthaltende Polyisocyanate der in der EP-A 703 255 genannten Art oder Phosphat- bzw. Phosphonatgruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie in der WO 97/31960 beschrieben sind.

10 Bevorzugt finden als Vernetzerkomponenten für die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen jedoch rein nichtionische, durch Umsetzung mit Polyethylenoxidpolyetheralkoholen hydrophil modifizierte Polyisocyanate Verwendung. Solche Polyisocyanate 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 oder der Deutschen Patentanmeldung 19822891.0 bekannt. Ebenfalls geeignete nichtionisch-hydrophilierte Polyisocyanate sind die in der EP-B 486 881 genannten, spezielle Emulgatoren aus Diisocyanaten und monofunktionellen Polyetheralkoholen enthaltenden Polyisocyanatzubereitungen.

20 Besonders bevorzugte wasserdispergierbare Polyisocyanate sind die obengenannten, mit Hilfe von Polyethylenoxidpolyetheralkoholen hydrophil modifizierten Polyisocyanate 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 25 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

Die Polyisocyanatkomponente b) kann im übrigen aus beliebigen Gemischen der 30 beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

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.

5

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, Verlaufshilfsmittel, Pigmente, Dispergiermittel für die Pigmentverteilung und dgl.

10

Bei der Vernetzung der erfindungsgemäßen Polyolkomponenten mit den Polyisocyanaten erfolgt eine weitgehende Fixierung der Elastomer- und der Thermoplastphasen, wodurch eine zu weitgehende Durchmischung verhindert wird. Dies wird in den Beispielen anhand der getrennt detektierbaren Glastemperaturen demonstriert.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel. Sie eignen sich für praktisch alle Einsatzgebiete, in denen lösemittelhaltige, lösemittelfreie oder andersartige wäßrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit einem erhöhten Eigenschaftsprofil Verwendung finden, z.B. Beschichtung 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

20

25

30

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. Hervorragend sind die optischen Eigenschaften (Glanz, Harze-Wert etc.) solcher Zweikomponentenbeschichtungen, wie in den Anwendungsbeispielen zu erkennen ist.

10 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.

15 In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozente.

**Herstellung von Ppropfpolymerisaten (Thermoplastkomponente als Ppropfgrundlage) im Eintopfverfahren**

**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. 120 U/min auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 1 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 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 werden die Monomermischungen VII und die Initiatorlösungen VIII in 1 h gleichmäßig zudosiert. Dann wird 1 h nachgerührt und mit IX nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit den Lösungen X wird neutralisiert. Anschließend werden die Dispersionen filtriert und abgefüllt.

10

15

20

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

**Tabelle 1**

	<b>A</b>	<b>B</b>
<b>I. Vorlage</b>		
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	500 g	700 g
<b>II. Monomergemisch (Batchphase)</b>		
Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g
Methacrylsäuremethylester	90 g	90 g
<b>III. Initiatorlösung (Batchphase)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	25 g	25 g
<b>IV. Monomerlösung (Zulauf 1)</b>		
Methacrylsäurehydroxypropylester	37 g	37 g
Methacrylsäuremethylester	404 g	404 g
<b>V. Initiatorlösung (Zulauf 1)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	600 g	600 g
<b>VI. Monomerlösung (Zulauf 2)</b>		
Acrylsäure	30 g	30 g
Methacrylsäurehydroxypropylester	124 g	124 g
Methacrylsäuremethylester	6 g	6 g
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g

	<b>A</b>	<b>B</b>
<b>VII. Monomermischung (Zulauf 3)</b>		
Acrylsäure-2-hydroxyethylester	29,3 g	58,5 g
Acrylsäure-n-butylester	386,8 g	357,6 g
Acrylsäure	4,3 g	4,3 g
<b>VIII. Initiatorlösung (Zulauf 2)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g
Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g
entionisiertes Wasser	580 g	580 g
<b>IX. Initiatorlösung (Nachaktivierung)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g
<b>X. Neutralisationslösung</b>		
Ammoniak (25 %ig)	22 g	27 g
entionisiertes Wasser	20 g	20 g
Feststoffgehalt (Gew.-%)	42,6	42,6
pH-Wert	7,0	7,0
Viskosität bei RT und		
D = 21,1 s <sup>-1</sup> (mPa.s)	610	760
mittlerer Teilchendurchmesser		
(LKS) (nm)	140	169
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	10,8	12,1
Leitfähigkeit (mS/cm)	5,84	5,84
Glastemperaturen (nach der		
DSC-Methode) (°C)	-37/114,5	-29/113,5

**Beispiele C und D**

In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 2) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 120 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 Minuten wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiatorlösungen V gestartet; IV wird in 2 h, V in 10 4 h 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 werden die Monomermischungen VII und die Initiatorlösungen VIII in 1 h gleichmäßig zudosiert. Dann wird 1 h nachgerührt und mit IX nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit den Lösungen X wird neutralisiert. Anschließend werden die Dispersionen 15 filtriert und abgefüllt.

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

**Tabelle 2**

	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>I. Vorlage</b>		
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	700 g	700 g
<b>II. Monomergemisch (Batchphase)</b>		
Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g
Methacrylsäuremethylester	90 g	90 g
<b>III. Initiatorlösung (Batchphase)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	25 g	25 g
<b>IV. Monomermischung (Zulauf 1)</b>		
Methacrylsäurehydroxypropylester	37 g	37 g
Methacrylsäuremethylester	399 g	404 g
Dimeres $\alpha$ -Methylstyrol (Regler)	5 g	-
<b>V. Initiatorlösung (Zulauf 1)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	600 g	600 g
<b>VI. Monomermischung (Zulauf 2)</b>		
Acrylsäure	30 g	30 g
Methacrylsäurehydroxypropylester	124 g	124 g
Methacrylsäuremethylester	1 g	6 g
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g

	<b>C</b>	<b>D</b>
Dimeres $\alpha$ -Methylstyrol (Regler)	5 g	-
<b>VII. Monomermischung (Zulauf 3)</b>		
Acrylsäure-2-hydroxyethylester	58,5 g	58,5 g
Acrylsäure-n-butylester	353,3 g	357,6 g
Acrylsäure	4,3 g	4,3 g
Dimeres $\alpha$ -Methylstyrol (Regler)	4,3 g	-
<b>VIII. Initiatorlösung (Zulauf 2)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g
Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g
entionisiertes Wasser	580 g	580 g
<b>IX. Initiatorlösung (Nachaktivierung)</b>		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g
<b>X. Neutralisationslösung</b>		
Ammoniak (25 %ig)	27 g	-
entionisiertes Wasser	20 g	30 g
N-Dimethylaminoethanol	-	34 g
Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,7	42,1
pH-Wert	7,2	7,4
Viskosität bei RT und		
D = 42,2 s <sup>-1</sup> (mPa.s)	420	800
mittlerer Teilchendurchmesser		
(LKS) (nm)	113	119
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	11,1	10,6

	C	D
Leitfähigkeit (mS/cm)	5,94	6,62
Glastemperaturen (nach der DSC-Methode) (°C)	-17,3/35,7	-

**Herstellung von Ppropfpolymerisaten (Elastomerkomponente als Ppropfgrundlage) im Eintopfverfahren**

5

**Beispiele E und G**

In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 3) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 120 U/min. auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 3 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiator-/Emulgatorlösungen V gestartet; sie werden gleichmäßig in 2 h zudosiert. Danach wird 30 min weitergerührt und anschließend die Monomermischungen VI und die Initiator-/Emulgatorlösungen VII in 4 h gleichmäßig zudosiert. Danach wird 30 min nachgerührt und dann mit der Initiatorlösung VIII nachaktiviert. Es wird anschließend 4 h nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit den Lösungen IX neutralisiert. Anschließend werden die Dispersionen filtriert und abgefüllt.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wässrigen Polymerdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 3**

	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
<b>I. Vorlage</b>			
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	700 g	700 g	700 g
<b>II. Monomergemisch (Batchphase)</b>			
Methacrylsäure-2-hydroxyethylester	7,6 g	15,2 g	15,2 g
Acrylsäure-n-butylester	89,4 g	81,8 g	81,8 g
Acrylsäure	1,0 g	1,0 g	1,0 g
<b>III. Initiatorlösung (Batchphase)</b>			
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	25 g	25 g	25 g
<b>IV. Monomerlösung (Zulauf 1)</b>			
Methacrylsäure-2hydroxyethylester	25,2 g	50,3 g	50,3 g
Acrylsäure-n-butylester	293,9 g	268,8 g	268,8 g
Acrylsäure	3,3 g	3,3 g	3,3 g
<b>V. Initiatorlösung (Zulauf 1)</b>			
Ammoniumperoxodisulfat	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g	10,7 g
entionisiertes Wasser	580 g	580 g	580 g
<b>VI. Monomerlösung (Zulauf 2)</b>			
Methacrylsäurehydroxypropylester	169 g	169 g	169 g
Methacrylsäuremethylester	500 g	500 g	500 g
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g	281 g

	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
Acrylsäure	30 g	30 g	30 g
<b>VII. Initiatorlösung (Zulauf 2)</b>			
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g	3 g
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	600 g	600 g	600 g
<b>VIII. Initiatorlösung (Nachaktivierung)</b>			
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g	10 g
<b>IX. Neutralisationslösung</b>			
Ammoniak (25 %ig)	24 g	24 g	-
entionisiertes Wasser	20 g	20 g	30 g
N-Dimethylaminoethanol	-	-	31 g
Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,4	42,0	42,0
pH-Wert	7,5	7,7	7,7
Viskosität bei RT und			
D = 42,2 s <sup>-1</sup> (mPa.s)	> 100	380	690
mittlerer Teilchendurchmesser			
(LKS) (nm)	98	99	98
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	10,9	10,6	10,2
Leitfähigkeit (mS/cm)	4,92	5,20	3,28
Glastemperaturen (nach der			
DSC-Methode) (°C)	-38,5/45,5	-31,0/45,0	-

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).

Polyisocyanat 2 (freie Deutsche Patentanmeldung 19 822 891.0)

15 850 g (4,39 Val) eines Isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,7 %, einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,5 (nach GPC), einem Gehalt an monomerem HDI von 0,1 % und einer Viskosität von 3000 mPa.s (23°C) werden bei 100°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt, innerhalb von 30 min mit 150 g (0,30 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 500, entsprechend einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 14,6:1, versetzt und anschließend bei dieser Temperatur weitergerührt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 2 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert von 17,2 % gefallen ist. Durch Zugabe von 25 0,01 g Zink(II)-2-ethyl-1-hexanoat wird die Allophanatisierungsreaktion gestartet. Dabei steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bis auf 106°C an. Nach Abklingen der Exothermie, etwa 30 min nach Katalysatorzugabe, wird die Reaktion durch Zugabe von 0,01 g Benzoylchlorid abgebrochen und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Es liegt ein 30 praktisch farbloses klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenndaten vor:

Festgehalt:	100 %
NCO-Gehalt:	16,0 %
NCO-Funktionalität:	4,0
Viskosität (23°C):	3200 mPa.s

5

### Anwendungsbeispiele

#### Beispiele 1 und 2

10

Die in Tabelle 4 angegebenen Gewichtsteile der Polyoldispersionen A und B werden mit den in der Tabelle angegebenen Gewichtsteilen Wasser verdünnt und dann mit den in der Tabelle angegebenen Gewichtsteilen Polyisocyanat 1 intensiv vermischt (5 min mit Ultra-Turrax). Das hierbei eingestellte Äquivalentverhältnis NCO : OH 15 beträgt 1,4.

15

Anschließend werden Filme mit Trockenschichtdicken von 100 bis 130 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 zum Einfluß eines auf Kunststoff applizierten Lackes auf das Zähigkeitsverhalten des lackierten Kunststoffteils. Diese Aussage beruht auf folgenden Erfahrungen:

20

25

30

35

Die Schlagzähigkeit von Kunststoffen wird in der Regel durch eine Lackierung beeinträchtigt, weil ein Riß in der Lackierung aufgrund seiner Kerbwirkung einen 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 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 Lackfilme bewährt. Je höher die Reißdehnung des freien Lackfilmes ist, desto geringer ist die Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen durch die entsprechende Lackierung.

- 5
- 10 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 Lacks nachgewiesen.
- 15 An Filmen auf Glasplatten wurden die Beständigkeiten gegen Chemikalien sowie die Pendelhärten nach König bestimmt. Folgende Ergebnisse (vergl. Tabelle 4) wurden erhalten:

**Tabelle 4**

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kenndaten  
der Beispiele 1 und 2 (NCO : OH = 1,4)

5

	Beispiel 1	Beispiel 2
Gew.-Teile Komponente A	234,7	-
Gew.-Teile Komponente B	-	234,7
Gew.-Teile Wasser	11	24
Gew.-Teile Polyisocyanat 1	14,6	17,2
Pendelhärte (nach König) [s] (bei Filmschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ])	43/ (127)	46/ (103)
Filmtrübung ***	1	1
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-33°C/+42°C	-26°C/+39°C
Reißfestigkeit (RT) [MPa] (bei Filmschichtdicke [ $\mu\text{m}$ ])	22,0/(135)	25,0/(116)
Reißdehnung (RT) [%]	27,8	35,0
Reißfestigkeit (0°C) [MPa]	30,1	35,6
Reißdehnung (0°C) [%]	15,4	17,4
Reißfestigkeit (-20°C) [MPa]	37,8	42,3
Reißdehnung (-20°C) [%]*	9,3	7,1
Teerfleckenbeständigkeit nach		
1 h	1	0**
3 h	3	1
8 h	3	2
24 h	4	3

- \* 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

\*\*\* Benotungsskala: 0 : klar

5 : sehr trüb

## 10 Beispiele 3 und 4

Die in Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteile der Polydispersionen E und F werden wie in den Beispielen 1 und 2 mit den in der Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteilen Wasser und Polyisocyanat 1 intensiv vermischt (5 min mit Ultra-Turrax). Das hierbei eingestellte Äquivalentverhältnis NCO : OH beträgt 1,4.

Anschließend werden Filme mit Trockenschichtdicken von 80 bis 110 µmblasenfrei 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 zum Einfluß eines auf Kunststoff applizierten Lacks auf das Zähigkeitsverhalten des lackierten Kunststoffteils (Erklärung siehe bei Beispielen 1 und 2).

25 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.

An Filmen auf Glasplatten wurden die Beständigkeiten gegen Chemikalien sowie die Pendelhärten nach König bestimmt. Folgende Ergebnisse (vergl. Tabelle 5) wurden erhalten:

Tabelle 5

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kenndaten  
der Beispiele 2 und 3 (NCO : OH = 1,4)

5

	Beispiel 3	Beispiel 4
Gew.-Teile Komponente E	100	-
Gew.-Teile Komponente F	-	100
Gew.-Teile Wasser	10,0	22,2
Gew.-Teile Polyisocyanat 1 (75 gew.-%ig in Methoxypropylacetat)	18,9	23,2
Pendelhärte (nach König) [s] (bei Filmschichtdicke [ $\mu$ m])	101 (95)	108 (85)
Filmtrübung *	2	1
Blasen im Film*	1	1
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-36°C/+42,4°C	-20,9°C/+48,6°C
Reißfestigkeit (-20°C) [N/mm <sup>2</sup> ]	53,6	56,3
Reißdehnung (-20°C) [%]	8,4	7,7
Teerfleckenbeständigkeit** nach		
1 h	0	0
3 h	0	0
8 h	0-1	1
24 h	1	1

\* Benotungsskala: 0 : sehr klar

5 : sehr trüb

\*\* Benotungsskala: 0 : sehr gut beständig

5 : nicht beständig

**Patentansprüche**

1. Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, welches als Bindemittelkomponente a) ein Ppropfpolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) 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 Dispersion des oben genannten Ppropfpolymeren 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) ein Ppropfpolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) 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 Dispersion des oben genannten Ppropfpolymeren darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.
- 20 25 3. Verwendung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel gemäß Anspruch 1.

4. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) morphologisch so kombiniert sind, daß die Thermoplastphase a2) den Kern eines Kern-Schale-Polymerisats und die Elastomerphase a1) die Schale dieses Polymerisats darstellen.
5. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) morphologisch so kombiniert sind, daß die Elastomerkomponente a1) den Kern eines Kern-Schale-Polymerisats und die Thermoplastphase a2) die Schale dieses Polymerisats darstellen.
6. Polyolkomponente a) 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.
7. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Ppropfpolymerisat aus einer Elastomerphase a1) und einer Thermoplastphase a2) darstellt.
8. Elastomerphase a1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komponente Hydroxylzahlen von 8 bis 264 mg KOH/g Festharz, Säurezahlen (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 0 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glastemperatur von höchstens 0°C aufweist.
9. Thermoplastphase a2) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komponente Hydroxylzahlen von 16 bis 264 mg KOH/g Festharz, Säurezahlen (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säu-

regruppen) von 3 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glastemperatur von mindestens 0°C aufweist.

10. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem hydrophilierten Polyisocyanat besteht.

5 11. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophilierung mit monofunktionellen Polyethern aus Ethylenoxid und/oder monofunktionellen Verbindungen mit Säuregruppen erfolgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09522

**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.
X	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 ---	1-3,5-11
A	EP 0 557 844 A (BAYER AG) 1 September 1993 (1993-09-01) claims 1,3,4; example 1 ---	1-3,6, 10,11
A	US 5 670 600 A (E.NIENHAUS ET AL.) 23 September 1997 (1997-09-23) claim 1 -----	1-3,6,8, 9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>o</sup> 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

31 March 2000

Date of mailing of the international search report

07/04/2000

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 99/09522	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 842991	A 20-05-1998	AU 4365397 A CN 1182766 A JP 10195173 A US 5866657 A	21-05-1998 27-05-1998 28-07-1998 02-02-1999	
EP 557844	A 01-09-1993	DE 4206044 A AT 152743 T CA 2090144 A DE 59306357 D ES 2102540 T JP 6017004 A	02-09-1993 15-05-1997 28-08-1993 12-06-1997 01-08-1997 25-01-1994	
US 5670600	A 23-09-1997	DE 4322242 A AT 163437 T AU 684292 B AU 7001094 A BR 9406878 A CA 2165088 A DE 59405319 D WO 9502005 A EP 0707608 A ES 2115953 T HU 73866 A,B JP 8512338 T SK 160595 A ZA 9404635 A	12-01-1995 15-03-1998 11-12-1997 06-02-1995 02-04-1996 19-01-1995 02-04-1998 19-01-1995 24-04-1996 01-07-1998 28-10-1996 24-12-1996 08-01-1997 17-02-1995	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09522

A. KLASIFIZIERUNG 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

Recherchierte 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	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	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 ---	1-3,5-11
A	EP 0 557 844 A (BAYER AG) 1. September 1993 (1993-09-01) Ansprüche 1,3,4; Beispiel 1 ---	1-3,6, 10,11
A	US 5 670 600 A (E.NIENHAUS ET AL.) 23. September 1997 (1997-09-23) Anspruch 1 -----	1-3,6,8, 9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. März 2000	07/04/2000
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 99/09522

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 842991	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	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	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