

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2007 (08.03.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/025671 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/61 (2006.01) **C09D 175/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/008278

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. August 2006 (23.08.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102005041925.9

3. September 2005 (03.09.2005) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NIESTEN, Meike** [NL/DE]; Morgengraben 2, 51061 Köln (DE). **TILLACK, Jörg** [DE/DE]; Lustheide 13, 51427 Bergisch Gladbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law And Patents, Patents And Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: TWO-COMPONENT POLYURETHANE SYSTEMS CONTAINING OH-FUNCTIONAL POLYDIMETHYLSILOXANES

(54) Bezeichnung: 2K PUR-SYSTEME ENTHALTEND OH-FUNKTIONELLE POLYDIMETHYLSILOXANE

(57) Abstract: The invention relates to hydroxy-functional polydimethylsiloxanes and novel polyurethane paints and coatings based thereon.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hydroxyfunktionelle Polydimethylsiloxane sowie darauf basierende neuartige Polyurethanlacke und -beschichtungen.



WO 2007/025671 A1

2K PUR-Systeme enthaltend OH-funktionelle Polydimethylsiloxane

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige hydroxylfunktionelle Polydimethylsiloxane sowie darauf basierende Polyurethanlacke und -beschichtungen.

5 2K-PUR Lacke und Beschichtungen verbinden eine gute mechanische Festigkeit mit einer hohen Beständigkeit gegen Lösemittel und Chemikalien. Aufgrund ihrer hervorragenden technologischen Eigenschaften werden 2K-PUR Lacke und Beschichtungen für eine Vielzahl von unterschiedlichsten Anwendungsgebieten eingesetzt, wie Großfahrzeuglackierungen, Autoreparaturlackierung, Coil Coating, Korrosionsschutz, Bodenbeschichtungen und Klebstoffe.

Die Modifizierung von 2K-PUR Lacksysteme mit Polydimethylsiloxanen (PDMS) ist bekannt.
10 Durch die hohe Oberflächenspannung von PDMS werden spezielle Eigenschaften erzeugt wie gute Oberflächenbenetzung, Slip-Beständigkeit and eine easy-to-clean Oberfläche (Reusmann in Farbe und Lack, 105, Jahrgang 8/99, Seite 40-47, Adams in Paintindia, October 1996, Seite 31-37).

Um einen guten PDMS Einbau von PDMS zu gewährleisten und Migration des PDMS weitestgehend zu vermeiden, werden oft organofunktionelle PDMS-Typen wie alkylenamin- oder
15 alkylenhydroxylfunktionelle PDMS-Derivate. Solche Lacksysteme werden z.B. in WO91/18954, EP-A 0 329 260 oder US 4 774 278 beschrieben.

Die aminfunktionellen PDMS-Typen haben allerdings den Nachteil, dass die Topfzeit von darauf basierten Polyurethansystemen aufgrund der hohen Neigung zur Harnstoffbildung extrem verkürzt ist.

20 Die bekannten hydroxylfunktionellen PDMS-Typen führen zwar zu verbesserten Topfzeiten, jedoch weisen sie in der Regel Inkompatibilitäten mit der Polyisocyanatkomponente auf, so dass keine homogenen Filme hergestellt werden können und die Vernetzung nur unvollständig stattfindet. Dadurch liegt freies ungebundenes PDMS im Lack vor, welches mit der Zeit aus der Beschichtung migriert und zu Eigenschaftverschlechterung der Beschichtung führt.

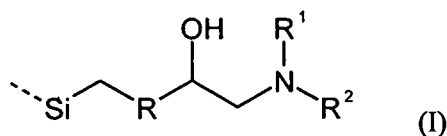
25 US 6 475 568 beschreibt den Einsatz von Copolyolen erhalten durch Umsatz von epoxyfunktionellen PDMS-Oligomeren und primären oder sekundären Aminen als Additiv für Kosmetikprodukte oder Textilweichmacher. Die Verwendbarkeit als 2K-PUR Bindemittel für Lacke und Beschichtungen wurde nicht beschrieben.

30 WO 2004/022619 beschreibt den Einsatz von Kettenverlängerern für Polyharnstoffsysteme, die durch Umsatz von epoxyfunktionellem PDMS mit Aminen erhalten werden. Die Umsetzung von

epoxyfunktionellen PDMS mit Hydroxylaminen zu entsprechend OH-funktionellen Verbindungen wurde nicht beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

- 5 A) hydroxylgruppenhaltige Polydimethylsiloxane mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 400 bis 3000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität von $\geq 1,8$, dadurch gekennzeichnet, dass diese wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I) aufweisen:



wobei

- R ein aliphatischer gegebenenfalls verzweigter C₁- bis C₂₀-Rest ist,
- 10 R¹ ein gegebenenfalls verzweigter Hydroxyalkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und
- R² entweder Wasserstoff ist oder der Definition des Restes R¹ entspricht

und

- B) weitere von A) verschiedene Polyhydroxyverbindungen oder Polyamine und
- 15 C) Polyisocyanate.

Bevorzugt werden die Komponenten A) und B) so eingesetzt, dass 0,01 bis 20 Gew.-% Komponente A) und 80 bis 99,99 Gew.-% Komponente B), bevorzugt, bevorzugt 0,1 bis 10 Komponente A) und 90 bis 99,90 Gew.-% Komponente B) vorliegen.

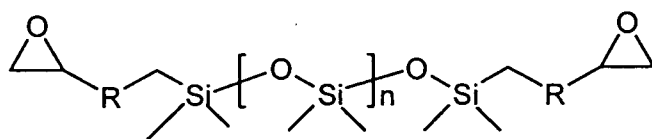
- 20 Bevorzugt beträgt das Verhältnis von NCO-Gruppen zu OH und/oder NH-funktionellen Verbindungen 0,5 : 1 bis 2,0 : 1, besonders bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5 : 1.

Bevorzugt haben die in A) eingesetzten hydroxylgruppenhaltigen Polydimethylsiloxane eine mittlere OH-Funktionalität von 1,9 bis 6.

- 25 Solche einzusetzenden hydroxylgruppenhaltigen Polydimethylsiloxane sind erhältlich, indem entsprechende epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxane mit Hydroxylaminen vorzugsweise in einem stöchiometrischen Verhältnis von Epoxygruppe zu NH-Funktion umgesetzt werden.

Die dazu eingesetzten epoxyfunktionellen Polydimethylsiloxane weisen bevorzugt 1 bis 4 Epoxygruppen pro Molekül auf. Ferner haben sie zahlenmittlere Molekulargewichte von bevorzugt 150 bis 2800 g/mol, besonders bevorzugt 250 bis 2000 g/mol.

5 Bevorzugte epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxane sind α,ω -Epoxy-dimethylsiloxane entsprechend der Formel (II) mit den vorstehenden Molekulargewichten und im Mittel 2 Epoxyfunktionen pro Molekül. Solche Produkte sind beispielsweise von GE Bayer Silicones, Leverkusen, Deutschland, Tego, Essen, Deutschland oder Wacker, München, Deutschland kommerziell erhältlich.



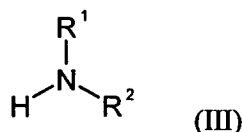
(II)

10 wobei

R ein gegebenenfalls verzweigter aliphatischer C_1 - bis C_{10} -Rest ist und

n eine ganze Zahl von 1 bis 25

Die eingesetzten Hydroxylamine entsprechen der Formel (III)



(III)

15 wobei

R^1 ein gegebenenfalls verzweigter Hydroxyalkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und

R^2 entweder Wasserstoff ist oder der Definition des Restes R^1 entspricht.

Bevorzugte Hydroxylamine sind Ethanolamin, Propanolamin, Diethanolamin und Dipropanolamin. Besonders bevorzugt ist Diethanolamin.

20 Zur Herstellung der erfindungswesentlichen modifizierten Siloxane der Komponente A) wird das epoxyfunktionelle Siloxan der vorstehend genannten Art gegebenenfalls in einem Lösemittel vorgelegt und dann mit der erforderlichen Menge des hydroxylamins oder einer Mischung mehrerer Hydroxylamine umgesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt typischerweise 20 bis 150 °C und wird solange geführt, bis keine freien Epoxygruppen mehr nachweisbar sind.

In Komponente B) können die an sich bekannten Polyhydroxylverbindungen vom Polyacrylat, Polyester-, Polyether-, Polycarbonat- oder Polyestercarbonattyp, Rizinusöl oder Abmischungen von Rizinusöl mit Keton/Formaldehyd-Kondensaten der in der GB-PS 1 182 884 oder EP-A-0 364 738 beschriebenen Art, oder beliebige Gemische solcher Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden.

5

Bei den genannten Polyhydroxypolyacrylaten handelt es sich um hydroxylgruppenaufweisende Copolymerisate olefinisch ungesättigter Verbindungen eines dampfdruck- bzw. membranometrisch bestimmten Molekulargewichts M_n von 800 bis 50.000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20.000 g/mol und besonders bevorzugt 5000 bis 10.000 und einem Hydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 12, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%.

10

Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Copolymerisate von hydroxylgruppen- aufweisenden olefinischen Monomeren mit hydroxylgruppenfreien olefinischen Monomeren.

15

Beispiele für geeignete Monomere sind Vinyl- bzw. Vinylidenmonomere wie Styrol, α - Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p- Methylstyrol, p-tert.- Butylstyrol, Acrylsäure, (Meth)Acrylnitril, Acryl- und Methacrylsäureester mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Alkoholkomponente wie beispielsweise Ethylacrylat, Methylacrylat, n- bzw. Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2- Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isooctylmethacrylat; Diester der Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente (Meth)Acrylsäureamid, Vinylester von Alkanmonocarbonsäure mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat und Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest wie z.B. 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl, Trimethylolpropanmono- oder Pentaerythritmonoacrylat oder -methacrylat. Beliebige Gemische der beispielhaften genannten Monomeren können bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyacrylate selbstverständlich auch eingesetzt werden.

20

25

Bei den genannten Polyesterpolyolen handelt es sich beispielsweise um solche eines zahlenmittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 200 bis 3000 g/mol, bevorzugt von 250 bis 2500 g/mol, mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1 bis 21 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 18 Gew.-%, wie sie sich in an sich bekannter Art und Weise durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit unterschüssigen Mengen an mehrwertigen Carbonsäuren, entsprechenden Carbonsäureanhydriden, Polycarbonsäureestern von niederen Alkoholen oder Lactonen herstellen lassen.

30

Zur Herstellung dieser Polyesterpolyole geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere solche des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 g/mol wie 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole und Octandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat.

Die zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendeten Säuren oder Säurederivate können aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder heteroaromatischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Beispiele geeigneter Säuren sind beispielsweise mehrwertige Carbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs 118 bis 300 oder deren Derivate wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, dimere und trimere Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäurebisglykolester.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können auch beliebige Gemische dieser beispielhaft genannten Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Auch geeignet sind Polyesterpolyole, wie sie sich in an sich bekannter Weise aus Lactonen und einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. den oben beispielhaft genannten, als Startermolekülen unter Ringöffnung herstellen lassen. Geeignete Lactone zur Herstellung dieser Polyesterpolyole sind beispielsweise β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, γ - und δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder beliebige Gemische solcher Lactone.

Geeignete Polyetherpolyole sind beispielsweise solche eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 200 bis 6000 g/mol, bevorzugt 250 bis 4000 g/mol, mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,6 bis 34 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 27 Gew.-%, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Polyetherpolyole können beliebige mehrwertige Alkohole, beispielsweise solche des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 g/mol, wie sie oben bei der Herstellung von Polyesterpolyolen beschrieben wurden, als Startermoleküle eingesetzt werden.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Bevorzugte Polyetherpolyole sind solche, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 80 mol-% aus Propylenoxid-, vorzugsweise jedoch ausschließlich aus Propylenoxideinheiten bestehen.

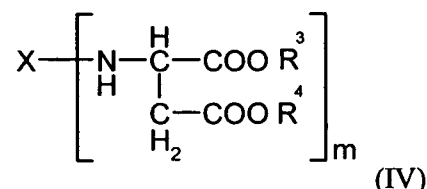
5 Geeignete Polyhydroxylverbindungen vom Polycarbonattyp sind die an sich bekannten Polycarbonatdiöle, wie sie sich beispielsweise durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen, beispielsweise solchen, wie sie oben in der Liste der mehrwertigen Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 g/mol beispielhaft genannt sind, mit Diarylcarbonaten, wie Diphenyl- oder Dimethylcarbonat, oder Phosgen herstellen lassen, und die ein aus Hydroxylgruppengehalt und -funktionalität errechenbares Molekulargewicht von 250 bis 1000 g/mol aufweisen.

10 Geeignete Polyhydroxylverbindungen vom Polyestercarbonattyp sind insbesondere die an sich bekannten Estergruppen- und Carbonatgruppen aufweisende Diöle, wie sie beispielsweise gemäß der Lehre der DE-AS 1 770 245 durch Umsetzung zweiwertiger Alkohole mit Lactonen der oben beispielhaft genannten Art, insbesondere ϵ -Caprolacton und anschließende Reaktion der dabei entstehenden Polyesterdiöle mit Diphenyl- oder Dimethylcarbonat erhalten werden können. Diese Polyhydroxylverbindungen weisen im allgemeinen ein aus Hydroxylgruppengehalt und -funktionalität errechenbares Molekulargewicht von 500 bis 3000 g/mol auf.

Die Polyolkomponente B) kann neben den beispielhaft genannten höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen zur gezielten Einstellung der Viskosität der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Beschichtungsmittel auch bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Komponente BI), an einfachen mehrwertigen, gegebenenfalls Ethersauerstoff aufweisenden Alkoholen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 199 g/mol, wie 20 beispielsweise 1, 2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4- Butandiol, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol oder beliebige Gemische derartiger einfacher mehrwertiger Alkohole enthalten

Als Polyamine können in B) di-primäre aromatische Diamine, die in ortho-Stellung zu jeder Aminogruppe mindestens einen Alkylsubstituenten mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls zudem in weiteren ortho-Positionen zu den Aminogruppen Methyl-Substituenten aufweisen, eingesetzt werden. Diese Verbindungen weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von 178 25 bis 346 g/mol auf. Typische Beispiele derartiger aromatischer Diamine sind 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol, 1,3,5-Triethyl-2,6-diaminobenzol, 3,5,3',5'-Tetraethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 3,5,3'5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,5-Diethyl-3'5'-diisopropyl-4,4'-diamino-di-phenylmethan oder beliebige Gemische 30 derartiger Diamine.

Ebenfalls geeignet als Polyamine sind aminofunktionelle Polyasparaginsäureester der allgemeinen Formel (IV)



in der

X für einen n-wertigen organischen Rest steht, der durch Entfernung der primären Aminogruppen eines n-wertigen Polyamins erhalten wird,

5 R³, R⁴ für gleiche oder verschiedene organische Reste, die unter den Reaktionsbedingungen gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, stehen und

m für eine ganze Zahl von mindestens 2 steht.

Die Gruppe X in Formel (IV) basiert bevorzugt auf einem m-wertigen Polyamin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diamino-
 10 hexan, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1,11-Diaminoundecan, 1,12-Diaminododecan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 2,4-und/oder 2,6-Hexahydrotoluyldiamin, 2,4'-und/oder 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 2,4,4'-Triamino-5-methyl-dicyclohexylmethan und Polyetherpolyaminen mit aliphatisch gebundenen primären Aminogruppen mit einem
 15 zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 148 bis 6000 g/mol.

Besonders bevorzugt basiert die Gruppe X auf 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4-und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan.

20 In Bezug auf die Reste R³ und R⁴ bedeutet „unter den Reaktionsbedingungen gegenüber Isocyanatgruppen inert“, dass diese Reste keine Gruppen mit Zerewitinoff-aktivem Wasserstoff (CH-acide Verbindungen; vgl. Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart) wie OH, NH oder SH aufweisen.

Bevorzugt sind R³ und R⁴ unabhängig voneinander C₁ bis C₁₀-Alkylreste, besonders bevorzugt Methyl oder Ethylreste.

25 Für den Fall, dass X auf 2,4,4'-Triamino-5-methyl-dicyclohexylmethan basiert, sind bevorzugt R³ = R⁴ = Ethyl.

Bevorzugt ist m in Formel (IV) eine ganze Zahl von 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4.

Die Herstellung der aminofunktionellen Polyasparaginsäureester erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden primären Polyamine der Formel



5 mit Malein- oder Fumarsäureestern der allgemeinen Formel

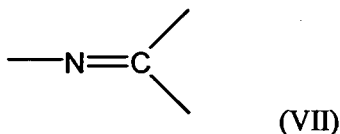


Geeignete Polyamine der Formel (V) sind die oben als Basis für die Gruppe X genannten Diamine.

Beispiele geeigneter Malein- oder Fumarsäureester der Formel (VI) sind Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredibutylester und die entsprechenden Fumarsäureester.

10 Die Herstellung der aminofunktionellen Polyasparaginsäureester aus den genannten Ausgangsmaterialien erfolgt bevorzugt innerhalb des Temperaturbereichs von 0 bis 100 °C, wobei die Ausgangsmaterialien in solchen Mengenverhältnissen eingesetzt werden, dass auf jede primäre Aminogruppe mindestens eine, vorzugsweise genau eine olefinische Doppelbindung entfällt, wobei im Anschluss an die Umsetzung gegebenenfalls im Überschuss eingesetzte Ausgangsmaterialien destillativ abgetrennt werden können. Die Umsetzung kann in Substanz oder in
15 Gegenwart geeigneter Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Dioxan oder Gemischen derartiger Lösungsmittel erfolgen.

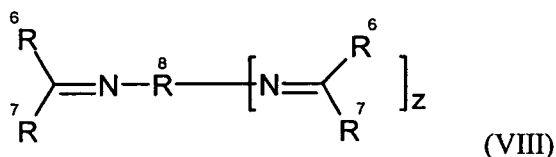
Neben dem aminofunktionellen Polyasparaginsäureester der Komponente können in den erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen auch Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs
20 M_n von 112 bis 6500 g/mol enthalten sein, die pro Molekül mindestens zwei Struktureinheiten der Formel (VII) aufweisen,



Diese optionalen Verbindungen mit verkappten Aminofunktionen, die im Rahmen der Erfindung als Polyaldimine bzw. Polyketimine bezeichnet werden, weisen ein Molekulargewicht M_n von 112
25 bis 6500 g/mol, vorzugsweise 140 bis 2500 g/mol und besonders bevorzugt 140 bis 458 g/mol auf. Das Molekulargewicht kann, falls es sich nicht als Summe der Atomgewichte der einzelnen Elemente ohnehin leicht ermitteln lässt, beispielsweise aus der Funktionalität und dem Gehalt an funktionellen Gruppen (beispielsweise ermittelbar durch Bestimmung der nach Hydrolyse

vorliegenden primären Aminogruppen) errechnet oder auch, bei höhermolekularen Verbindungen, gelpermeationschromatographisch unter Verwendung von Polystyrol als Standard ermittelt werden.

5 Zu den bevorzugten Polyaldimininen bzw. Polyketimininen gehören Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (VIII)



wobei

10 R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei R^6 und R^7 in letzterem Fall auch zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Ring bilden können,

R^8 ein $(z+1)$ -wertiger Rest ist, wie er durch Entfernung der primären Aminogruppen aus einem entsprechenden, gegebenenfalls Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome enthaltenden Polyamin erhalten wird.

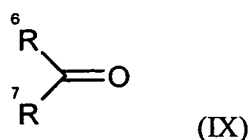
15 z eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

Bevorzugt sind R^6 und R^7 unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt weist das R^8 zugrunde liegende Polyamin ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 88 bis 2000 g/mol auf.

20 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (VIII), in der alle Reste R^6 für Wasserstoff stehen, die Reste R^7 für Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen stehen und $z = 1$ ist.

Die zur Herstellung der Polyaldimine bzw. Polyketimine verwendbaren Aldehyde bzw. Ketone entsprechen der Formel (IX)



und weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 44 bis 128 g/mol (Aldehyde) bzw. 58 bis 198 g/mol (Ketone) auf.

Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Trimethylacetaldehyd, 2,2-Dimethylpropanal, 2-Ethylhexanal, 3-Cyclohexan-1-carboxaldehyd, Hexanal, Heptanal, Octanal, Valeraldehyd, Benzaldehyd, Tetrahydrobenzaldehyd, Hexahydrobenzaldehyd, Propargylaldehyd, p-Toluylaldehyd, Phenylethanal, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, Sorbinaldehyd.

Besonders bevorzugt sind dabei n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Trimethylacetaldehyd, 2-Ethylhexanal und Hexahydrobenzaldehyd.

Geeignete Ketone sind beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Methyl-tert-butylketon, Methyl-n-amylketon, Methylisamylketon, Methylheptylketon, Methylundecylketon, Diethylketon, Ethylbutylketon, Ethylamylketon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Methylcyclohexanon, Isophoron, 5-Methyl-3-heptanon, 1-Phenyl-2-propanon, Acetophenon, Methylnonylketon, Dinoylketon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon.

Besonders bevorzugte Ketone sind Cyclopentanon, Cyclohexanon, Methylcyclopentanon, Methylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclopentanon, Cyclobutanon, Methylcyclobutanon, Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon.

Es könnten selbstverständlich auch Mischungen verschiedener Ketone bzw. Aldehyde und auch Mischungen von Ketonen mit Aldehyden eingesetzt werden um spezielle Eigenschaften zu erzielen.

Bei den zur Herstellung der Polyaldimine bzw. Polyketimine zum Einsatz gelangenden Polyaminen handelt es sich um organische Verbindungen, die mindestens zwei und vorzugsweise 2 ($z = 1$) aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundene primäre Aminogruppen aufweisen. Die Verwendung von solchen Aminen, die aromatisch gebundene Aminogruppen aufweisen, ist zwar ebenfalls möglich, jedoch weniger bevorzugt. Die Polyamine weisen im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 60 bis 6000 g/mol, vorzugsweise 88 bis 2000 g/mol und besonders bevorzugt 88 bis 238 g/mol auf. Geeignete Polyamine zur Herstellung dieser der Polyaldimine bzw. Polyketimine sind beispielsweise die bereits oben im Zusammenhang mit der Komponente B) genannten Verbindungen. Selbstverständlich können zur Herstellung der Komponente B) und der optionalen Polyaldimine bzw. Polyketimine jeweils unterschiedliche Polyamine der beispielhaft genannten Art eingesetzt werden.

Die Herstellung der Polyaldimine bzw. Polyketimine erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Umsetzung der Ausgangskomponenten unter Einhaltung eines Stöchiometrischen Verhältnisses von Aminogruppen zu Aldehyd- bzw. Ketogruppen von 1:1 bis 1:1,5. Gegebenfalls können zur Reaktionsbeschleunigung katalytische Mengen von sauren Substanzen wie p-Toluol-
5 sulfonsäure, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Aluminiumchlorid mit verwendet werden.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen innerhalb des Temperaturbereichs von 20 bis 180°C, wobei die Reaktion gegebenenfalls unter Verwendung eines Schlepptmittels (z.B. Toluol, Xylol, Cyclohexan und Octan) zur Entfernung des Reaktionswassers, so lange durchgeführt wird, bis die berechnete Menge an Wasser (1 Mol Wasser pro Mol primäre Aminogruppe) abgespalten ist bzw.
10 bis kein Wasser mehr abgespalten wird. Anschließend werden die Phasen getrennt bzw. das Schlepptmittel und gegebenenfalls vorliegende nicht umgesetzte Edukte destillativ abgetrennt.

Geeignete Polyisocyanate der Komponente C) sind organische Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mindestens 2 und einem Molekulargewicht von mindestens 140 g/mol. Gut geeignet sind vor allem (i) unmodifizierte organische Polyisocyanate des zahlenmittleren
15 Molekulargewichtsbereichs von 140 bis 300 g/mol, (ii) Lackpolyisocyanate eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 300 bis 1000 g/mol sowie (iii) urethangruppenaufweisende NCO-Prepolymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten > 1000 g/mol oder Gemische aus (i) bis (iii).

Beispiele für Polyisocyanate der Gruppe (i) sind 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan
20 (HDI), 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4-(3)-isocyanatomethyl-cyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,12-Diisocyanato-dodecan, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Xylylendiisocyanat-Isomere, Triisocyanatononan (TIN), 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen Gemische mit 2,6-Diisocyanatotoluol mit bevorzugt, bezogen auf Gemische, bis zu 35 Gew.-% 2,6-Diisocyanatotoluol,
25 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-, Diisocyanatodiphenylmethan oder technische Polyisocyanatgemische der Diphenylmethanreihe oder beliebige Gemische der genannten Isocyanate. Bevorzugt kommen dabei die Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe, besonders bevorzugt als Isomerengemische, zum Einsatz.

Polyisocyanate der Gruppe (ii) sind die an sich bekannten Lackpolyisocyanate. Unter dem Begriff
30 "Lackpolyisocyanate" sind im Rahmen der Erfindung Verbindungen oder Gemische von Verbindungen zu verstehen, die durch an sich bekannte Oligomerisierungsreaktion von einfachen Diisocyanaten der unter (i) beispielhaft genannten Art erhalten werden. Geeignete

Oligomerisierungsreaktionen sind z.B. die Carbodiimidisierung, Dimerisierung, Trimerisierung, Biuretisierung, Harnstoffbildung, Urethanisierung, Allophanatisierung und/oder Cyclisierung unter Ausbildung von Oxadiazinstrukturen. Oftmals laufen bei der "Oligomerisierung" mehrere der genannten Reaktionen gleichzeitig oder nacheinander ab.

5 Bevorzugt handelt es sich bei den "Lackpolyisocyanaten" (ii) um Biuretpolyisocyanate, Isocyanuratgruppen-aufweisende Polyisocyanate, Isocyanurat- und Uretidiongruppen-aufweisende Polyisocyanatgemische, Urethan- und/oder Allophanatgruppen-aufweisende Polyisocyanate oder um Isocyanurat- und Allophanatgruppen-aufweisende Polyisocyanatgemische auf Basis einfacher Diisocyanate.

10 Die Herstellung von derartigen Lackpolyisocyanaten ist bekannt und beispielsweise in der DE-A 1 595 273, DE-A 3 700 209 und DE-A 3 900 053 oder in der EP-A-0 330 966, EP-A 0 259 233, EP-A-0 377 177, EP-A-0 496 208, EP-A-0 524 501 oder US-A 4 385 171 beschrieben.

Polyisocyanate der Gruppe (iii) sind die an sich bekannten Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymere auf Basis von einfachen Diisocyanaten der oben beispielhaft genannten Art und/oder
15 auf Basis von Lackpolyisocyanaten (ii) einerseits und organischen Polyhydroxyverbindungen eines über 300 g/mol liegenden zahlenmittleren Molekulargewichts andererseits. Während es sich bei den urethangruppenaufweisenden Lackpolyisocyanaten der Gruppe (ii) um Derivate von niedermolekularen Polyolen des zahlenmittleren Molekulargewichtsbereichs von 62 bis 300 g/mol handelt, geeignete Polyole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan,
20 Glycerin oder Gemische dieser Alkohole, werden zur Herstellung der NCO-Prepolymeren der Gruppe (iii) Polyhydroxyverbindungen mit zahlenmittleren Molekulargewichten von über 300 g/mol, bevorzugt über 500 g/mol, besonders bevorzugt von 500 bis 8000 g/mol eingesetzt. Derartige Polyhydroxyverbindungen sind insbesondere solche, die pro Molekül 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 3 Hydroxylgruppen aufweisen und aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Ester-, Thioether-,
25 Carbonat- und Polyacrylatpolyolen und Gemischen aus derartigen Polyolen ausgewählt sind.

Bei der Herstellung der NCO-Prepolymeren (iii) können die genannten höhermolekularen Polyole auch in Abmischungen mit den genannten niedermolekularen Polyolen zur Anwendung gelangen, so dass unmittelbar Gemische aus niedermolekularen, Urethangruppen aufweisenden Lackpolyisocyanaten (ii) und höhermolekularen NCO-Prepolymeren (iii) resultieren, die ebenfalls
30 als erfindungsgemäße Ausgangskomponente (C) geeignet sind.

Zur Herstellung der NCO-Prepolymeren (iii) oder deren Gemische mit den Lackpolyisocyanaten (ii) werden Diisocyanate (i) der oben beispielhaft genannten Art oder Lackpolyisocyanate der unter (ii) beispielhaft genannten Art mit den höhermolekularen Hydroxyverbindungen oder deren

Gemischen mit niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen der beispielhaft genannten Art unter Einhaltung eines NCO/OH Äquivalentverhältnisses von 1,1:1 bis 40:1, bevorzugt 2:1 bis 25:1 unter Urethanbildung umgesetzt. Gegebenenfalls kann bei Verwendung eines Überschusses an destillierbarem Ausgangsdiisocyanat dieser im Anschluss an die Umsetzung destillativ entfernt werden, so dass monomerenfreie NCO-Prepolymere, d.h. Gemische aus Ausgangsdiisocyanaten (i) und echten NCO-Prepolymeren (iii) vorliegen, die ebenfalls als Komponente (A) eingesetzt werden können.

Niedrigviskose, hydrophilierte Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Isocyanate, besonders bevorzugt aliphatischer oder cycloaliphatischer Isocyanate können auch eingesetzt werden.

Eine Hydrophilierung der Polyisocyanate ist z.B. durch Umsetzung mit unterschüssigen Mengen an einwertigen, hydrophilen Polyetheralkoholen möglich. Die Herstellung derartiger hydrophilerter Polyisocyanate ist beispielsweise in der EP-A 0 540 985, S. 3, Z. 55 - S. 4 Z. 5 beschrieben. Gut geeignet sind auch die in der EP-A-959087, S. 3 Z. 39 - 51 beschriebenen Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate, die durch Umsetzung monomerenarmer Polyisocyanate mit Polyethylenoxidpolyetheralkoholen unter Allophanatisierungsbedingungen hergestellt werden. Auch die in der DE-A 100 078 21, S. 2 Z. 66 - S. 3 Z. 5, beschriebenen wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische auf Basis von Triisocyanatononan sind geeignet, sowie mit ionischen Gruppen (Sulfonat-, Phosphonatgruppen) hydrophilierte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE 10024624, S. 3 Z. 13 - 33 beschrieben sind. Ebenso möglich ist die Hydrophilierung durch Zusatz handelsüblicher Emulgatoren.

Grundsätzlich können in C) auch Polyisocyanate der vorstehend genannten Art mit blockierten NCO-Gruppen eingesetzt werden. Bevorzugt werden aber die vorstehend genannten Polyisocyanate eingesetzt, wobei auf eine Blockierung verzichtet wird.

Bevorzugte in C) eingesetzte Polyisocyanate sind Polyisocyanate der Gruppe (ii).

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

Ggf. darüber hinaus enthaltene Hilfs- und Zusatzstoffe können z. B. oberflächenaktive Substanzen, interne Trennmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, Mikrobiozide, Verlaufshilfsmittel, Lösemittel, Antioxidantien wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, UV-Absorber vom Typ 2-Hydroxyphenyl-benzotriazol oder Lichtschutzmittel vom Typ der am Stickstoffatom substituierten oder unsubstituierten HALS-Verbindungen wie Tinuvin® 292

und Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE) oder andere handelsübliche Stabilisierungsmittel, wie sie beispielsweise in „Lichtschutzmittel für Lacke“ (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996 und „Stabilization of Polymeric Materials“ (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, S. 181-213) beschrieben sind, oder beliebige Gemische dieser Verbindungen.

5

Als Lösemittel sind beispielsweise geeignet Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Diethylenglykolmonomethyletheracetat; Ketone, wie z.B. Methylethylketon, Methylisobutylketon, Methylamylketon; Aromaten, wie z.B. Toluol und Xylol sowie die in der Lackchemie üblichen höhersiedenden Kohlenwasserstoffgemische.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäße Zwei-Komponenten-Bindemittel werden die Einzelkomponenten miteinander vermischt.

Falls erforderlich können die dem Fachmann an sich aus der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren zur Beschleunigung der NCO/OH bzw. NH-Reaktion eingesetzt werden. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise Organometallverbindungen, Amine (z.B. tertiäre Amine) oder Metallverbindungen wie Bleioctoat, Quecksilbersuccinat, Zinnoctoat oder Dibutylzinndilaurat.

15

Die genannten Beschichtungsmittel können mit den an sich bekannten Techniken wie Sprühen, Tauchen, Fluten, Rollen, Streichen oder Gießen auf Oberflächen appliziert werden. Nach dem Ablüften gegebenenfalls vorhandener Lösungsmittel, härten die Beschichtungen dann bei Umgebungsbedingungen oder auch bei höheren Temperaturen von beispielsweise 40 bis 200 °C.

20

Die genannten Beschichtungsmittel können beispielsweise auf Metalle, Kunststoffe, Keramik, Glas sowie Naturstoffe aufgebracht werden, wobei die genannten Substrate zuvor einer gegebenenfalls notwendigen Vorbehandlung unterzogen worden sein können.

Beispiele:

Die dynamischen Viskositäten wurden bei 23°C mit einem Rotationsviskosimeter (ViscoTester® 550, Thermo Haake GmbH, D-76227 Karlsruhe) bestimmt.

Die OH-Zahl wurde bestimmt nach DIN 53240 T.2

- 5 Der Epoxidgruppengehalt wurde nach DIN 16945 bestimmt, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Epoxidgruppengehalt auf eine molare Masse von 42 g/mol bezogen wurde.

Die Glanzmessung wurde nach DIN 67530 durchgeführt.

Haze wurde nach DIN 67530 bestimmt.

- 10 Die Pendelhärte nach König wurde nach DIN 53157 nach 7 tägiger Lagerung bei Raumtemperatur bestimmt.

Die easy-to-clean Eigenschaften wurden so bestimmt, dass ein Lumocolor Permanent-Marker 350 (Staedler, Nürnberg, DE) in rot aufgetragen wurde und für 1 Minute einwirken gelassen wurde. Anschließend wurde versucht, die Markierung mit einem trockenen und mit einem in Ethanol befeuchteten Zellstoffpapier zu entfernen.

- 15 **Edukte**

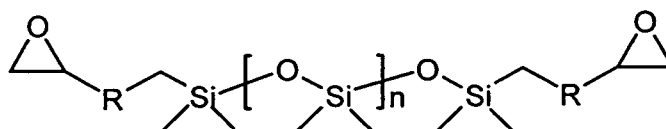
MPA: Methoxypropylacetat

DBTL: Dibutylzinndilaurat

Tego Twin 4000: Verlaufsadditiv auf Basis Polydimethylsiloxan, Goldschmidt, Essen, DE

Herstellung Polyol I:

- 20 770 g eines Epoxids der Formel

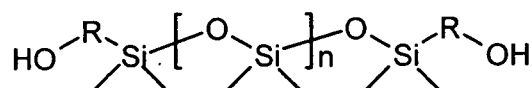


mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 700 g/mol und R = CH₂ wurden vorgelegt und mit 231 g Diethanolamin versetzt. Diese Mischung wurde anschließend 2 Stunden bei 100°C

gerührt. Das Produkt war epoxygruppenfrei mit einer OH-Zahl von 370 mg KOH/g und einer Viskosität bei 23°C von 2900 mPas.

Vergleichspolyol I:

Zum Vergleich wurden Polyole der Formel



5

eingesetzt, wobei deren Eigenschaften in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst sind:

Vergleichspolyole	Baysilone	Baysilone	Wacker	Tegomer
	OF/OH 6%	502 3%	OF/OH 502 IM11	HSi 2311
Hersteller	GE-Bayer- Silicones	GE-Bayer- Silicones	Wacker	Tego
R=	CH ₂	CH ₂	CH ₂ CH(CH ₃)	(CH ₂) ₃
Viskosität 25°C (mPa.s)	20 - 50	20 - 50	20 - 50	20 - 50
OH-Zahl (mg KOH/g)	198	99	96	36
Molekulargewicht (g/mol)	566	1133	1172	2946

10

Polyol II: verzweigtes kurzkettiges Polyesterpolyol mit einer OH-Zahl von 512 mg KOH/g und einer Viskosität bei 23 °C von 1900 mPa.s; Desmophen VPLS 2249/1, Bayer Materialscience AG, Leverkusen, DE

Polyisocyanat: Biuret-Polyisocyanat auf Basis 1,6-Hexandiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 23 Gew.-% und einer Viskosität bei 23 °C von 2500 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Lackherstellung

Die Komponenten wurden gemäß nachfolgender Tabelle mit handelsüblichen Lackadditiven, Katalysatoren und Polyisocyanaten unter Rühren versetzt, anschließend mit einem 50 µm Rakel auf Glas appliziert und 60 min bei 100°C ausgehärtet.

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Polyol I	5					
Baysilone OF/OH 502 6%			5			
Baysilone OF/OH 502 3%				5		
Wacker IM 11					5	
Tegomer Esi 2311						5
Polyol II	95	100	95	95	95	95
Tego Twin 4000	0,1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
DBTL	0,1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Desmodur N3200	164	166	161	159	159	159
Pendelhärte	100	149	111	71	99	84
Glanz	86	86	85	84	84	83
Haze	13	12	<10	<10	11	17
Schleier auf Glassplatte	0	0	2	5	4	5
Easy to Clean trocken	1	4	3	3	3	3
Ethanol	1	3	3	3	2	3

5 0 = gut, 5 = schlecht; Mengenangaben in Gramm

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung nach Beispiel 1 liefert einen klaren Film mit einer glatten Oberfläche und guten easy-to-clean Eigenschaften.

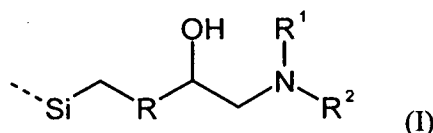
Das Vergleichsbeispiel 2 enthält keine Silikonkomponente und hat keine nennenswerten easy-to-clean Eigenschaften. Die Vergleichsbeispiele 3 bis 6 enthalten zwar genau soviel eines OH-funktionellen Siloxans wie in Beispiel 1, haben jedoch schlechtere easy-to-clean Eigenschaften und eine schlechtere Filmoptik.

10

Patentansprüche:

1. Zusammensetzungen enthaltend

- A) hydroxylgruppenhaltige Polydimethylsiloxane mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 400 bis 3000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität von $\geq 1,8$, dadurch gekennzeichnet, dass diese wenigstens eine Struktureinheit der Formel (I) aufweisen:



wobei

R ein aliphatischer gegebenenfalls verzweigter C_1 - bis C_{20} -Rest ist,

R^1 ein gegebenenfalls verzweigter Hydroxyalkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und

R^2 entweder Wasserstoff ist oder der Definition des Restes R^1 entspricht

und

B) weitere von A) verschiedene Polyhydroxyverbindungen oder Polyamine und

C) Polyisocyanate.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten A) und B) so eingesetzt, dass 0,1 bis 10 Gew.-% Komponente A) und 90 bis 99,90 Gew.-% Komponente B) vorliegen.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von NCO-Gruppen zu OH und/oder NH-funktionellen Verbindungen 0,5 : 1 bis 2,0 : 1 beträgt.

4. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^1 und R^2 gleich sind und für $HO-CH_2-CH_2-$ stehen.

5. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Hilfs- und Zusatzstoffe oberflächenaktive Substanzen, interne Trennmittel,

Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, Mikrobiozide, Verlaufshilfsmittel, Lösemittel und/oder Antioxidantien enthalten.

6. Beschichtungen, Verklebungen oder Dichtungsmassen erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 5 7. Substrate beschichtet oder verklebt mit einer Beschichtung oder Verklebung gemäß Anspruch 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/008278A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/61 C09D175/04

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)
C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/022619 A (REACTAMINE TECHNOLOGY) 18 March 2004 (2004-03-18) cited in the application page 3, line 5 - page 7, line 23; claims 1,2	1-7
A	EP 0 848 024 A (BAYER) 17 June 1998 (1998-06-17) page 2, line 53 - page 5, line 39 page 7, line 5 - line 38; claims 1-17; table 3	1-7
A	US 6 475 568 B1 (CZECH) 5 November 2002 (2002-11-05) cited in the application column 2, line 37 - column 5, line 12 column 5, line 55 - column 6, line 25; claims 1-6; example 1	1-4
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family 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

16 November 2006

Date of mailing of the international search report

28/11/2006

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

Bourgonje, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/008278

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 774 278 A (YOSHIOKA ET AL) 27 September 1988 (1988-09-27) column 1, line 63 - column 4, line 47; claim 1; examples 21-30 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/008278

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004022619	A	18-03-2004	AU 2003268199 A1	29-03-2004
			CA 2494997 A1	18-03-2004
			EP 1537157 A1	08-06-2005
EP 0848024	A	17-06-1998	CA 2221651 A1	16-06-1998
			JP 10176027 A	30-06-1998
			US 5691439 A	25-11-1997
US 6475568	B1	05-11-2002	BR 0209903 A	27-07-2004
			CA 2470556 A1	21-11-2002
			EP 1440203 A1	28-07-2004
			WO 02092904 A1	21-11-2002
US 4774278	A	27-09-1988	JP 1634592 C	20-01-1992
			JP 2057833 B	06-12-1990
			JP 62079273 A	11-04-1987
			KR 9009036 B1	17-12-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/61 C09D175/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/022619 A (REACTAMINE TECHNOLOGY) 18. März 2004 (2004-03-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 23; Ansprüche 1,2	1-7
A	EP 0 848 024 A (BAYER) 17. Juni 1998 (1998-06-17) Seite 2, Zeile 53 - Seite 5, Zeile 39 Seite 7, Zeile 5 - Zeile 38; Ansprüche 1-17; Tabelle 3	1-7
A	US 6 475 568 B1 (CZECH) 5. November 2002 (2002-11-05) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 37 - Spalte 5, Zeile 12 Spalte 5, Zeile 55 - Spalte 6, Zeile 25; Ansprüche 1-6; Beispiel 1	1-4
	-/--	



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 nicht als 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2006

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

Bourgonje, Andreas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 774 278 A (YOSHIOKA ET AL) 27. September 1988 (1988-09-27) Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 47; Anspruch 1; Beispiele 21-30 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/008278

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004022619	A	18-03-2004	AU	2003268199 A1	29-03-2004
			CA	2494997 A1	18-03-2004
			EP	1537157 A1	08-06-2005
EP 0848024	A	17-06-1998	CA	2221651 A1	16-06-1998
			JP	10176027 A	30-06-1998
			US	5691439 A	25-11-1997
US 6475568	B1	05-11-2002	BR	0209903 A	27-07-2004
			CA	2470556 A1	21-11-2002
			EP	1440203 A1	28-07-2004
			WO	02092904 A1	21-11-2002
US 4774278	A	27-09-1988	JP	1634592 C	20-01-1992
			JP	2057833 B	06-12-1990
			JP	62079273 A	11-04-1987
			KR	9009036 B1	17-12-1990