

## (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

6. September 2013 (06.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/127734 A1

## (51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/48 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)  
C08G 18/79 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

## (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2013/053703

## (22) Internationales Anmeldedatum:

25. Februar 2013 (25.02.2013)

## (25) Einreichungssprache:

Deutsch

## (26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

## (30) Angaben zur Priorität:

12157299.4 28. Februar 2012 (28.02.2012)

EP

12157301.8 28. Februar 2012 (28.02.2012)

EP

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];  
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: FERENCSZ, Andreas; Kopernikusstr. 42, 40223 Düsseldorf (DE). THIELE, Lothar; Reiderweg 1, 40764 Langenfeld (DE). SCHMIDT, Tamara; Blattstr. 8, 46049 Oberhausen (DE). BECKER, Konrad; Benrather Schlossallee 36, 40597 Düsseldorf (DE). LUPP, Wolfgang; Hansastr. 82, 47058 Duisburg (DE). ULLMANN, Dustin; Spittaler Weg 11, 40789 Monheim (DE). OKAMOTO, Oliver-Kei; Flingerstr. 7, 40213 Düsseldorf (DE).

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

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: 2K POLYURETHANE SYSTEMS WITH A HIGH GLASS-TRANSITION TEMPERATURE

(54) Bezeichnung : 2K-POLYURETHANSYSTEME MIT HOHER GLASÜBERGANGSTEMPERATUR

(57) Abstract: The invention relates to a two-component polyurethane composition with a viscosity of 20 mPas to 3000 mPas (EN ISO 2555, 25 °C), containing i) 10 to 80 wt.% of at least one polyol with an average molecular weight of 200 g/mol to 3000 g/mol, ii) 5 to 70 wt.% of at least one polyisocyanate, and iii) 0 to 10 wt.% of a catalyst. The composition has an NCO:OH ratio of 2:1 to 1:2, and polyisocyanates are used as the polyisocyanates, wherein 3 to 25 mol% of the NCO groups of the isocyanate is converted into carbodiimides and/or uretonimine. The two-component polyurethane compositions are used as matrix binders for fiber composite molded bodies.

(57) Zusammenfassung: Zwei-Komponenten-Polyurethan- Zusammensetzung mit einer Viskosität von 20 mPas bis 3000 mPas (EN ISO 2555, 25 °C) enthaltend i) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 g/mol bis 3000 g/mol, ii) 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polyisocyanats, iii) 0 bis 10 Gew.-% eines Katalysators, wobei die Zusammensetzung ein NCO:OH-Verhältnis von 2:1 bis 1:2 aufweist und als Polyisocyanate Polyisocyanate eingesetzt werden, wobei 3 bis 25 Mol% der NCO- Gruppen des Isocyanants zu Carbodiimiden und/oder Uretonimin umgesetzt sind. Die Zwei-Komponenten-Polyurethan- Zusammensetzungen werden als Matrixbindemittel für Faserverbundformkörper verwendet.

---

### „2K-Polyurethansysteme mit hoher Glasübergangstemperatur“

---

Die Erfindung betrifft eine 2K-PU-Zusammensetzung, also eine Zwei-Komponenten Zusammensetzung auf Basis einer Polyol-Komponente und einer Isocyanatkomponente, wobei diese mit niedriger Viskosität in fasergefüllte Formen eingebracht werden soll. Dabei soll die Zusammensetzung im vernetzten Zustand eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen.

Faserverstärkte Formteile sollen hohe mechanische Eigenschaften aufweisen. Dazu ist es notwendig, dass die eingesetzten Matrixmaterialien stabil mit den Fasermaterialien verbunden sind. Alle Fehlstellen wirken negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Formteile. Es sollen deswegen möglichst keine Lunker, Hohlstellen und/oder Blasen in dem entsprechenden Teil enthalten sein. Geeignete Matrixmaterialien auf Basis von Epoxidbindemitteln sind bekannt. Diese haben aber verschiedene Nachteile, beispielsweise sind die Reaktivitäten der Systeme häufig zu hoch. Das kann zu einer hohen Exothermie der Reaktionsmischung führen, die auch die Eigenschaften der Polymere beeinträchtigen kann. Deswegen wurden auch andere Bindemittel auf Basis von reaktiven 2-Komponenten-Polyurethan-Systemen (2K-PU-Systemen) entwickelt.

Die WO2008/110602 beschreibt eine PU-Klebstoff-Zusammensetzung, die aus einer Komponente enthaltend Verbindungen mit aciden H-Atomen besteht und einer Polyisocyanatkomponente zusammen mit einem Trimerisationskatalysator für die Isocyanate.

Die WO2011/067246 beschreibt ein Harzsystem, enthaltend Polyisocyanate, Verbindungen mit aciden H-Atomen reaktiv gegen das Polyisocyanat, einen Katalysator und eine höherfunktionelle Säure. Dabei muss die Säure in der Verbindung mit den reaktiven H-Gruppen löslich sein.

Die WO 2010/023060 beschreibt eine Mischung einer Isocyanat-reaktiven Verbindung, die einen Trimerisationskatalysator enthält. Dieser wird aus Phthalsäure oder Trimel-

lithsäure durch Umsetzung mit Polyolen erhalten, wobei spezielle Mengenverhältnisse eingehalten werden müssen.

Die EP 0305140 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen eines starren Formteils mit einer PU- Zusammensetzung, wobei die reaktive Mischung Polyisocyanate, Polyole und ein cyclisches Alkylencarbonat enthalten muss. Zusätzlich ist ein Katalysator hergestellt aus tertiären Aminen und einem Alkylencarbonat enthalten.

Die WO 2009/150010 beschreibt eine Zusammensetzung aus Polyolen mit einer Isocyanatkomponente, wobei die Isocyanatkomponente mindestens 65% der NCO-Gruppen als sterisch gehinderte NCO-Gruppen umfasst. Dabei soll die Zusammensetzung in Faserwerkstoffen als Matrixharz eingesetzt werden.

Die oben genannten Zusammensetzungen werden häufig eingesetzt, um faserverstärkte Formteile herzustellen. Dabei werden in geschlossenen Formen entsprechende Fasermaterialien eingelegt, diese werden danach mit den oben genannten Materialien als Matrixharz umhüllt. Das kann durch verschiedene Verfahren unterstützt werden, beispielsweise durch Anlegen von Druck, Erhöhung der Temperatur oder Anlegen von Vakuum. Da Fehlstellen die Anwendungseigenschaften deutlich beeinträchtigen ist es zweckmäßig, wenn niedrigviskose Materialien eingesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Viskosität der PU-Systeme am Anfang der Reaktion sehr niedrig eingestellt werden kann. Dabei sollen die Bindemittel alle Faseranteile umfließen, da auch kleine verbleibende Blasen an den Fasern, beispielsweise an Kreuzungspunkten das Formteil schwächen. Da aber die entsprechenden Formteile auch größere Ausmaße oder komplizierte Formen aufweisen können, ist es notwendig, dass die Viskosität auch für einen Zeitraum niedrig bleibt, der zur Befüllung der Form ausreicht. Nur unter diesen Umständen kann sichergestellt werden, dass möglichst keine Fehlstellen in dem Matrixmaterial auftreten, wenn ein hoher Füllgrad an Faseranteilen im Bauteil erzielt werden soll. Auf der anderen Seite soll aber die Zusammensetzung möglichst schnell vernetzen, um ein schnelles Entformen zu ermöglichen und die Formen besser auszunutzen.

Die oben genannten bekannten Zusammensetzungen weisen spezielle Katalysatoren auf. Diese sollen sicherstellen, dass eine Vernetzungsreaktion der Isocyanat-/OH-Gruppen verzögert wird. Damit ist es möglich, den Anstieg der Viskosität der Zusammensetzungen zu verzögern. Es wird dabei aber auch die endgültige Vernetzung verlangsamt. Weiterhin ist es üblich, dass solche Katalysatoren nur in geringen Mengen vorhanden sind. Diese müssen also in einem genau zu bemessenden Anteil enthalten sind, da sonst die Eigenschaften für die industrielle Fertigung nicht ausreichend reproduzierbar sind.

Eine weitere Anforderung an die entsprechenden Matrixbindemittel ist die, dass nach der Vernetzung auch an die äußeren Bedingungen die mechanischen Eigenschaften konstant bleiben. Es hat sich gezeigt, dass ein Einflussparameter für die mechanischen Eigenschaften die Glasübergangstemperatur (Tg) ist. Das kann über die Auswahl der Polyole und die Vernetzungsdichte beeinflusst werden, dabei soll aber die zur Verarbeitung notwendige Viskosität nicht negativ beeinflusst werden. Insbesondere kann die Tg über die Auswahl der Polyole oder die Vernetzungsdichte beeinflusst werden, dabei soll aber die zur Verarbeitung notwendige Viskosität nicht negativ beeinflusst werden.

Es ergibt sich deswegen die Aufgabe, ein Polyurethan-Bindemittelsystem bereitzustellen, dass im nicht vernetzten Zustand eine niedrige Viskosität aufweist und diese niedrige Viskosität während eines längeren Verarbeitungszeitraums erhalten bleibt. Nach der Vernetzung sollen dann Matrixzusammensetzungen erhalten werden, die eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Diese mechanischen Eigenschaften sollen auch unter den Nutzungsbedingungen erhalten bleiben, ein Abbau des vernetzten Bindemittels soll möglichst vermieden werden. Zusätzlich sollen die Komponenten einzeln lagerstabil sein, damit reproduzierbare Herstellprozesse sichergestellt sind.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung mit einer Viskosität von 20 bis 3000 mPas (EN ISO 2555, 25 °C), enthaltend i) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines bei 25 °C flüssigen Polyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 g/mol bis 3000 g/mol, ii) 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polyisocyanats sowie gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines Katalysators, wobei die Zusammensetzung ein NCO:OH-Verhältnis von 2:1 bis 1:2 aufweist und Polyisocyanate

eingesetzt werden, wobei 3 bis 25 Mol% der NCO-Gruppen des Polyisocyanats zu Carbodiimid- und/oder Uretonimin umgesetzt sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung solcher 2K-PU-Zusammensetzungen zum Herstellen von faserverstärkten Formteilen. Ein weiterer Gegenstand sind Verfahren zum Herstellen von Formteilen aus Fasermaterialien und solchen 2K-PU-Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäße 2K-PU-Zusammensetzung besteht aus einer Polyolkomponente und einer Vernetzerkomponente. Die Polyolkomponente enthält mindestens ein flüssiges Polyol und gegebenenfalls Additive. Die Vernetzerkomponente enthält die Isocyanate und gegebenenfalls solche Additive, die nicht mit NCO-Gruppen reagieren.

Als Polyolkomponente sind die üblichen dem Fachmann bekannten Polyolverbindungen einzusetzen. Im Rahmen der Erfindung können eine Vielzahl von mehrfunktionellen Alkoholen eingesetzt werden. Bevorzugt sollen diese Polyole keine weiteren mit NCO-Gruppen reaktiven funktionellen Gruppen aufweisen, wie beispielsweise reaktive Aminogruppen. Bei den Verbindungen mit mehreren OH-Gruppen kann es sich um solche handeln, die endständige OH-Gruppen tragen oder es können Verbindungen sein, die über die Kette verteilt seitenständige OH-Gruppen aufweisen. Bei den OH-Gruppen handelt es sich um solche, die mit Isocyanaten reagieren können, insbesondere sind primäre oder sekundäre OH-Gruppen. Geeignet sind Polyole mit 2 bis 10, bevorzugt mit 2 bis 6 OH-Gruppen pro Molekül. Es können Gemische unterschiedlicher Polyole eingesetzt werden, soweit eine entsprechende durchschnittliche Funktionalität erhalten wird. Das Molekulargewicht soll von 100 bis 3000g/mol betragen (zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_N$ , gemessen über GPC), bevorzugt von 200 bis 1500 g/mol. Beispiele für geeignete Polyole sind solche auf Basis von Polyethern, Polyalkylenen, Polyester oder Polyurethanen. Die Polyole sollen als Mischung bevorzugt in flüssiger Form bei Raumtemperatur (25°C) vorliegen, insbesondere ist jedes Polyol einzeln flüssig.

Als Polyole sind beispielsweise flüssige Polyesterpolyole geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure und Glutarsäure, mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen, wie z.B. Etylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glyze-

rin oder Trimethylolpropan, hergestellt werden können. Eine weitere Gruppe solcher einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von Lactonen, wie Polycaprolactone. Dem Fachmann sind solche OH-funktionellen Polyester bekannt und sie sind kommerziell erhältlich. Insbesondere geeignet sind zwei oder drei endständige OH-Gruppen enthaltende Polyesterpolyole. Dabei sollen diese Polyesterpolyole ein Molekulargewicht bis 2000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 1000 g/mol aufweisen.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Beispiele solcher Polyole sind Rizinusöl oder Dimerdiole. Diese oleochemischen Polyole sollen Hydroxylzahlen von 50 bis 400 mg KOH/g, bevorzugt 100 bis 300 mg KOH/g aufweisen, das entspricht einem Molekulargewicht von ca. 250 bis 2000 g/mol.

Weitere geeignete Polyesterole sind Polycarbonat-Polyole. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder Phosgen, erhalten werden. Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind Polylactone, beispielsweise Polyester auf der Basis von  $\epsilon$ -Caprolacton. Auch sind solche Polyesterpolyole geeignet, die in der Molekülkette eine oder mehrere Urethangruppen enthalten.

Es können auch aliphatische Polyole eingesetzt werden. Diese sollen eine Funktionalität von 2 bis 10 aufweisen, insbesondere von 2 bis 6. Es kann sich dabei um die bekannten Polyole handeln, wie Ethylenglykol Propandiol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Hexantriol Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Neopentylalkohol. Es können auch sogenannte Zuckeralkohole eingesetzt werden. Geeignete aliphatische Alkohole besitzen ein Molekulargewicht von 60 bis 400 g/mol. Insbesonde-

re werden jedoch lineare Alkohole mit 2 bis 30 C-Atomen eingesetzt, die zwei bis zu vier OH-Gruppen aufweisen.

Eine besonders geeignete Gruppe sind Polyetherpolyole, die Umsetzungsprodukte von niedermolekularen, polyfunktionellen Alkoholen mit Alkylenoxiden sind. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Es kann sich dabei um zwei- oder höherfunktionelle Polyole handeln, bevorzugt sind Polyole mit 2, 3 oder 4 OH-Gruppen. Beispiele sind Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Octandiol; polyfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Hexantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Neopentylalkohol; Zuckeralkohole, wie Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside. Auch entsprechende aromatische Polyole wie Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-ethan können mit den Alkylenoxiden umgesetzt werden. Weitere, im Rahmen der Erfindung geeignete Polyole entstehen durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (Poly-THF). Es können statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Polyetherpolyole mit 2, 3 oder 4 OH-Gruppen sind bevorzugt. Die Polyetherpolyole werden in einer dem Fachmann bekannten Weise hergestellt und sind kommerziell erhältlich.

Bevorzugt sind Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylendiole oder Triole. Das Molekulargewicht dieser Polyether kann dabei von ca. 200 bis zu 3000 g/mol betragen, insbesondere bis 1000 g/mol.

Polyole, die tertiäre Aminogruppen enthalten, sind bevorzugt in der Zusammensetzung nicht enthalten. Diese verschlechtern die Applikationseigenschaften. Die Funktionalität der Polyolmischung soll größer 2,3 betragen, insbesondere von 2,5 bis 4. In einer Ausführungsform der Erfindung ist die Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass als Polyole Polyester – und/oder insbesondere Polyetherpolyole eingesetzt werden mit einer mittleren Funktionalität von über 2,5. Ist die Vernetzungsdichte nicht ausreichend, ist das vernetzte Matrixbindemittel nicht ausreichend mechanisch stabil.

Als Polyisocyanate in der Isocyanatkomponente sind mehrfach funktionelle Isocyanate geeignet. Vorzugsweise enthalten die Isocyanate im Mittel 2 bis 5, vorzugsweise bis 4 NCO-Gruppen. Beispiele für geeignete Isocyanate sind aromatische Isocyanate, wie 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), m- und p-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), die Isomere des

Toluylendiisocyanats (TDI), Di- und Tetraalkyldiphenyl-methandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-4,4'-diisocyanat (TODI) 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat; aliphatische Isocyanate, wie hydriertes MDI (H12MDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,12-Diisocyanatododecan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dimerfettsäure-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat oder Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester.

Es können auch Anteile von niedermolekularen Prepolymeren eingesetzt werden, beispielsweise Umsetzungsprodukte von MDI bzw. TDI mit niedermolekularen Diolen, wie z.B. Ethylenglykol, Diethyenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Triethylenglykol. Diese Prepolymere können durch Umsetzung eines Überschusses von monomorem Polyisocyanat in Gegenwart von Diolen hergestellt werden. Dabei liegt das Molekulargewicht der Diole im Allgemeinen unterhalb von 1000 g/mol. Gegebenenfalls kann das Umsetzungsprodukt durch Destillation von monomeren Isocyanaten befreit werden. Es können auch Umsetzungsprodukte solcher Polyole mit den NCO-modifizierten Diisocyanaten enthalten sein. Die Menge dieser Umsetzungsprodukte soll so gewählt werden, dass noch eine ausreichend niedrige Viskosität der Zusammensetzung erhalten wird.

In einer Ausführungsform sind erfindungsgemäß aromatische Diisocyanate bevorzugt, in einer anderen Form werden vorzugsweise Mischungen von aliphatischen und aromatischen Isocyanaten eingesetzt. Insbesondere sollen dabei mindestens 50 Mol% der NCO-Gruppen aus den Isomeren des MDI ( 2,2'; 2,4'; 4,4' ) stammen. Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass die Menge der Isocyanatgruppen durch Umsetzung zu Carbodiimiden und seinen Derivaten, insbesondere zu Uretoniminen, reduziert ist. Dabei sollen überwiegend trifunktionelle Uretoniminderivate enthalten sein. Der Anteil der umgesetzten NCO-Gruppen soll 3 bis 25 Mol% der ursprünglich vorhandenen NCO-Gruppen betragen. Vorzugsweise soll die Mischung der Polyisocyanate bei Raumtemperatur (25°C) fließfähig sein. Um stabile Zusammensetzungen zu erhalten, soll die Isocyanatkomponente keine Bestandteile enthalten, die unter Lagerbedingungen oder Anwendungsbedingungen eine Umwandlung der NCO-Gruppen hervorrufen.

Die erfindungsgemäßen 2K-PU-Zusammensetzungen können weiterhin Hilfsstoffe enthalten, die vorzugsweise ganz oder teilweise der Polyolkomponente zugemischt werden. Darunter werden Stoffe verstanden, die in der Regel in kleinen Mengen zugesetzt werden, um die Eigenschaften der Zusammensetzung zu verändern, wie z.B. die Viskosität, das Benetzungsverhalten, die Stabilität, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Blasenbildung, die Lagerfähigkeit oder die Haftung, und auch die Gebrauchseigenschaften dem Anwendungszweck anzupassen. Beispiele für Hilfsstoffe sind Verlaufsmittel, Netzmittel, Katalysatoren, Alterungsschutzmittel, Farbstoffe, Trockenmittel, Harze und/oder Wachse.

Beispielsweise kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich Stabilisatoren enthalten. Als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole und/oder Amine vom "HALS"-Typ (Hindered Amine Light Stabilizer).

Es können auch Katalysatoren eingesetzt werden. Als Katalysatoren werden die üblichen, in der Polyurethan-Chemie bekannten, metallorganischen Verbindungen eingesetzt, wie z.B. Eisen-, Titan-, Zirkon-, Aluminium-, Blei-, Wismut- oder auch insbesondere Zinn-Verbindungen. Bevorzugt ist es möglich dass diese Katalysatoren als Mischung oder als Komplex im molaren Verhältnis von 0,25:1 bis 2:1 Polyhydroxyverbindungen enthalten, ausgewählt aus cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketonen und/ oder Triphenolen mit drei benachbarten OH-Gruppen. Insbesondere können als cyclische  $\alpha$ -Hydroxyketone 5-, 6- oder 7-Ring-Verbindungen eingesetzt werden und als Triphenole 1-Alkyl-substituierte 2,3,4- oder 3,4,5-OH-Derivate eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um Substanzen, die als Komplexbildner mit den oben erwähnten Metallatomen wirken. Dabei sollen diese Komplexbildner eine Molmasse unter 500 g/mol aufweisen oder sie können auch an einen Träger gebunden sein. Insbesondere sind solche Substanzen als Komplexbildner geeignet, die gegebenenfalls eine weitere OH-, COOH- oder Ester-Gruppe aufweisen. Damit kann bei der Vernetzungsreaktion dieser Komplexbildner auch mit der reaktiven Zusammensetzung reagieren und fest die Matrix eingebunden werden.

Eine andere Gruppe von Katalysatoren sind solche auf Basis von tertiären Aminen. Beispielsweise sind lineare oder cyclische aliphatische Amine geeignet, wie Methylcyclohexylamin, Dimethyl-benzylamin, Tributylamin, Monoethanolamin, Triethanolamin, Diethylenetriamin, Triethylenetetramin, Triethylenediamin, Guanidin, Morpholin, N-methylmorpholin, Diazabicyclooctan (DABCO), 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 (DBU) oder Diazabicyclononen (DBN) geeignet.

Der Katalysator, kann in einer Menge von 0,01 bis etwa 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt werden.

Eine Ausführungsform der 2K-PU-Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Sn, Ti oder Bi -Verbindungen enthalten sind, insbesondere Sn Katalysatoren mit cyclischen Komplexbildnern ausgewählt aus cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketonen oder 1-Alkyl-2,3,4-Triphenolederivaten oder cyclischen tertiären Aminen.

Es ist auch möglich, dass geringe Mengen von Weichmacher, Farbpasten oder eines Molekularsiebes enthalten sind. Als Trockenmittel können auch flüssige Verbindungen eingesetzt werden, die während der Lagerung Feuchtigkeit abfangen. Die Menge solcher Bestandteile soll aber unter 10 Gew.-% (bezogen auf die 2K-Zusammensetzung) betragen. Bevorzugt sind keine Pigmente, Molekularsiebe, Füllstoffe und/oder Weichmacher enthalten. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung soll bevorzugt keine organischen Lösemittel enthalten. Im Wesentlichen nicht flüchtige Verbindungen, die in geringen Mengen zum Dispergieren oder Lösen von Additiven eingesetzt werden, werden in dieser Hinsicht nicht als Lösemittel betrachtet.

Weiterhin können gegebenenfalls Harze enthalten sein. Dabei kann es sich um natürliche Harze oder um synthetische Harze handeln. Eine besondere Ausführungsform setzt OH-Gruppen-haltige Harze ein, insbesondere Harze mit mehreren OH-Gruppen. Diese können mit den Isocyanaten reagieren. In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Menge bis zu 15 Gew.-% betragen.

Die Additive werden so ausgewählt und den Komponenten zugesetzt, dass die Lagerstabilität gegeben ist. Insbesondere sollen keine Additive zugegeben werden, bei-

spielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, die eine Bildung von Gasblasen wie CO<sub>2</sub> im Klebstoff fördern.

Eine bevorzugt Ausführungsform der Zusammensetzung enthält 30 bis 70 Gew.-% Polyole mit einer Funktionalität über 2,5, insbesondere Polyetherpolyole und Polyesterpolyole, 70 bis 30 Gew.-% Polyisocyanate, wobei 3 bis 25 Mol% der NCO-Gruppen zu Uretoniminen umgesetzt sind, wobei insbesondere mindestens 50 Mol-% aller Isocyanatgruppen aus Isomeren des MDI stammen, 0,1 bis 5 Gew.-% Additive ausgewählt aus Stabilisatoren, Katalysatoren und Trennmitteln, wobei die Summe der Bestandteile 100% ergeben soll. Insbesondere soll die Mischung frei von Amin-haltigen Bestandteilen sein, wie Katalysatoren oder Polyolen.

Um eine erfindungsgemäße Anwendung zu ermöglichen, weist eine erfindungsgemäße 2K-PU-Zusammensetzung eine Viskosität in gemischter Form von 20 bis 3000 mPas auf (gemessen mit Brookfield RTV, DIN ISO 2555), gemessen bei einer Temperatur zwischen 20 und 60°C. Insbesondere soll die Viskosität von 20 bis 1000 mPas betragen gemessen bei 20 bis 40°C. Dabei kann die erfindungsgemäße 2K-PU-Zusammensetzung bei diesen Temperaturen appliziert werden. Die Viskosität soll unmittelbar nach dem Mischen bestimmt werden, beispielsweise bis zu 2 min. nach dem Mischen, durch die einsetzende Vernetzungsreaktion nimmt sie langsam zu.

Die erfindungsgemäße 2K-PU-Zusammensetzung kann in ihrer Verarbeitung unterschiedlich eingesetzt werden. Eine Ausführungsform weist eine lange Verarbeitungszeit auf, diese soll über 60 min. betragen. Eine andere Ausführungsform besitzt eine Topfzeit über 10 min., danach ist eine sehr schnelle Vernetzung zu beobachten. Als Verarbeitungszeit soll die Zeit verstanden werden, nach der die Viskosität einer Mischung bei 25°C auf mehr als 3000 mPas gestiegen ist. Bei höherviskosen Mischungen (mehr als 1500 mPas) ist die entsprechende Grenze mehr als 5000 mPas. Die Verarbeitungszeit kann durch die Auswahl Isocyanate und der Katalysatoren beeinflusst werden.

Durch die Auswahl der Bestandteile soll die erfindungsgemäße 2K-PU-Zusammensetzung eine Glasübergangstemperatur (Tg) von über 60°C aufweisen (gemessen mit DSC, DIN 11357), in einer anderen Ausführungsform insbesondere von 100 bis 130°C. Die hohe Tg ist zweckmäßig, um die geforderte mechanische Stabilität des

ausgehärteten Verbundsystems zu erhalten. Durch die erfindungsgemäße Auswahl der Polyol und der oligomeren Isocyanatkomponente wird eine hohe mechanische Stabilität der Zusammensetzung erhalten. Die Strukturstabilität des Matrixbindemittels kann beispielsweise über den E-Modul gemessen werden. Durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird sichergestellt, dass dieser bei Temperaturen zwischen -10°C und + 70°C der E- Modul größer 1000 MPa beträgt (analog DIN EN ISO 527).

Die erfindungsgemäßen 2K-PU-Zusammensetzungen sind als Matrixharz für faserverstärkte Formteile (Composites) geeignet. Dabei können diese in verschiedenen Anwendungsverfahren eingesetzt werden, beispielsweise im RTM-Verfahren oder im Infusionsverfahren.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Herstellen von Composite-Werkstoffen, bei dem die erfindungsgemäßen 2K-PU-Zusammensetzungen eingesetzt werden. Dabei werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch Eintragen in eine Form appliziert.

Als Bestandteile von Composite-Werkstoffen sind bekannte hochfesten Faserwerkstoffe geeignet. Diese können beispielsweise aus Glasfasern; synthetischen Fasern, wie Polyesterfasern, Polyethylenfasern, Polypropylenfasern, Polyamidfasern, Polyimidfasern oder Aramidfasern; Kohlenstofffasern; Borfasern; oxidischen oder nicht oxidischen Keramikfasern, wie Aluminiumoxid/Siliciumdioxidfasern, Siliciumcarbidfasern; Metallfasern, beispielsweise aus Stahl oder Aluminium; oder aus Naturfasern, wie Flachs, Hanf oder Jute bestehen. Diese Fasern können in Form von Matten, Geweben, Gewirken, Gelegen, Vliesen oder Rovings eingebracht werden. Es können auch zwei oder mehr dieser Fasermaterialien als Gemisch verwendet werden. Es können Kurzschnittfasern ausgewählt werden, bevorzugt werden jedoch Langfasern eingesetzt, insbesondere Gewebe und Gelege. Solche hochfesten Fasern, Rovings, Gelege und Gewebe sind dem Fachmann bekannt.

Dabei werden die Fasern in den Formen in vorgegebener Ausrichtung eingelegt. Die Menge der Fasermaterialien kann sehr hoch sein, insbesondere werden Faseranteile von über 60 % (Volumen%) bezogen auf das Formteil eingesetzt. Es können gegebe-

nenfalls auch noch weitere Einlegeteile eingefügt werden. Danach wird die vorgemischte erfindungsgemäße Zusammensetzung eingebracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst zwei Ausführungsformen. Es kann das Anfließen durch Einspritzen unter Druck (Resin-Transfer-Molding- oder auch RTM-Verfahren ) gegebenenfalls auch mit Unterstützen durch Vakuum in kurzer Zeit durchgeführt werden. Dabei werden hier Zusammensetzungen bevorzugt, die eine kürzere Verarbeitungszeit aufweisen, danach aber eine schnelle Reaktion zeigen. Eine andere Ausführungsform füllt die Form durch Anlegen von Vakuum (Infusionsverfahren). In dieser Ausführungsform ist eine lange offene Zeit vorteilhaft. Die Viskosität der erfindungsgemäß geeigneten Zusammensetzung muss gering sein. Sie darf auch unter den Verfahrensbedingungen des Füllens der Form nur gering ansteigen. Erfindungsgemäß soll die Mischung der Zusammensetzung, unmittelbar nach dem Mischen zwischen 20 bis 3000 mPas (EN ISO 2555, Brookfield Viskosimeter, 25 °C) betragen, bevorzugt unter 1000 mPas. Dabei ist darauf zu achten, dass die Fließgeschwindigkeit so gewählt wird, dass Luft oder Gase zwischen den Fasermaterialien entweichen können.

In der Ausführungsform für Infusionsverfahren ist eine lange Verarbeitungszeit besonders wichtig, Deswegen werden in dieser Ausführung insbesondere Zusammensetzungen eingesetzt, die keine Katalysatoren enthalten. Das Anfließen an die Fasermaterialien, ein Verdrängen der Luftblasen und ein Füllen der Form kann über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Durch den langsamen Verlauf beziehungsweise Fortschritt der Reaktion können die Fasermaterialien vollständig in dem Matrixmaterial eingebettet werden.

In der Ausführungsform als RTM-Verfahren muss eine Befüllung der Form in kurzer Zeit erfolgen. Dabei wird die trübe Reaktionsmischung unter Druck in die Form gebracht. Durch die niedrige Anfangsviskosität kann ein schnelles Einbetten der Fasern sichergestellt werden. In dieser Ausführungsform enthalten die Zusammensetzungen bevorzugt auch Katalysatoren. Diese führen nach kurzer Zeit zu einer Beschleunigung der Reaktion, sodass eine schnelle Durchhärtung erfolgt. Das kann auch durch eine erhöhte Temperatur unterstützt werden. Dabei ist dann eine kurze Verweilzeit in der Form möglich.

Da nach dem Mischen eine Vernetzungsreaktion beginnt, ist es zweckmäßig, dass entweder nur die benötigten Mengen der Mischung hergestellt und unmittelbar verarbeitet werden. Eine andere Arbeitsweise stellt kontinuierlich die PU-Mischung her und bringt diese in die Form ein.

Nach dem Füllen der Form beginnt die Zusammensetzung zu härten. Das kann ohne zusätzliche Wärmezufuhr geschehen. Die durch die Vernetzungsreaktion entstehende Reaktionswärme führt nicht zu einer örtlichen Überhitzung der Substrate. Um die Vernetzungsreaktion zu beschleunigen ist es möglich, die befüllte Form zu erwärmen. Sie kann auf Temperaturen bis zu 120°C erwärmt werden. Dabei wird eine schnellere Vernetzung des Matrixmaterials erreicht. Damit kann die Form früher von dem Formteil entfernt werden und steht dann für weitere Arbeitsschritte zur Verfügung.

Die erfindungsgemäßen 2K-PU-Zusammensetzungen sind insbesondere zum Einbetten von Fasermaterialien geeignet, beispielsweise für das Infusionsverfahren oder für das RTM-Verfahren. Dabei werden die bekannten Fasermaterialien angeordnet und insgesamt in eine Polymermatrix eingebettet. Weiterhin ist eine Beschleunigung der Aushärtung durch gezielte Temperatursteuerung des Verfahrens möglich und nicht direkt durch die vorgegebene Zusammensetzung. Die Zusammensetzung zeigt eine gute Haftung auf den Fasersubstraten. Durch die verminderte Viskosität kann eine fehlerfreie Matrix erzeugt werden, insbesondere Blasen werden in dem Formteil vermieden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass durch die Auswahl der Isocyanatkomponente eine Zusammensetzung mit einer hohen mechanischen Festigkeit erhalten wird. Die erfindungsgemäß geeigneten Zusammensetzungen ergeben nach Vernetzung als Composite-Teil eine hohe mechanische Stabilität.

Ein weiterer Vorteil der Zusammensetzung ist die erhöhte Lagerstabilität der getrennt gelagerten Zusammensetzung. Durch die chemische Modifikationen der NCO-Gruppen bleibt die Isocyanatkomponente lange Zeit lagerstabil, ein Ausfällen einzelner Bestandteile als Trübung oder Niederschlag ist nicht zu beobachten.

Beispiele:

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Komponente A

Polyethertriol (amin-frei, Mn ca. 350 )

Komponente B

4,4'-MDI (13% der NCO-gruppen als Uretonimin)

NCO:OH-Verhältnis 1,2 : 1

Verfahren: Die Bestandteile werden in einem Gefäß mit einem schnelllaufenden Rührer unter Feuchtigkeitsausschluss gemischt, zusammen mit 0,05 % Sn-katalysator, die Mischung danach im Vakuum unter Rühren entgast.

Viskosität (2 min): ca. 200 mPas

Aus den Mischungen wurden Prüfkörper (4 mm) gegossen und 45 min bei 95°C vernetzt sowie 60 min bei 150°C.

E-Modul < 2200 MPa.

## Beispiel 2:

Mischungen des MDI mit einem festgelegten Carbodiimid-/Uretonimin-Gehalt werden für eine Dauer von 3 bzw. 6 Monaten bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert und auf Stabilität überprüft.

2,4'-/ 4,4'-MDI-Mischungen	Carbodiimid-/Uretonimin-Gehalt	6 Monate bei 12°C	3 Monate bei 23°C	6 Monate bei 23°C
50% 2,4'-MDI	0%	Bodensatz	trüb	trüb
	10%	in Ordnung	in Ordnung	in Ordnung
35 % 2,4'-MDI	0 %	trüb	trüb	trüb
	5 %	in Ordnung	in Ordnung	in Ordnung
	10 %	in Ordnung	in Ordnung	in Ordnung

Die Versuche zeigen eine verbesserte Lagerstabilität der Isocyanatkomponente in Gegenwart von Carbodiimid/Uretonimin.

## Patentansprüche

1. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung mit einer Viskosität von 20 mPas bis 3000 mPas (EN ISO 2555, 25 °C), enthaltend
  - 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 g/mol bis 3000 g/mol,
  - 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Polyisocyanats,
  - 0 bis 10 Gew.-% Additive,wobei die Zusammensetzung ein NCO:OH-Verhältnis von 2:1 bis 1:2 aufweist und Polyisocyanate eingesetzt werden, wobei 3 bis 25 Mol% der NCO-Gruppen der Polyisocyanante zu Carbodiimiden und/oder Uretonimin umgesetzt sind.
2. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung eine Viskosität von unter 1000 mPas (25°C) aufweist.
3. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanat MDI und seine Carbodiimid- und/oder Uretonimin- Derivate enthalten sind.
4. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyole Polyesterpolyole und/oder insbesondere Polyetherpolyole eingesetzt werden mit einer mittleren Funktionalität größer 2,5.
5. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vernetzte Zusammensetzung eine Glasübergangstemperatur Tg über 60 °C aufweist, insbesondere über 100°C.
6. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator tertiäre Amine oder Sn, Ti oder Bi -Verbindungen enthalten sind, insbesondere Sn-Katalysatoren mit

cyclischen Komplexbildnern ausgewählt aus cyclischen  $\alpha$ -Hydroxyketonen oder 1-Alkyl-2,3,4-Triphenolederivaten oder cyclischen tertiären Aminen.

7. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis , dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung frei von Katalysatoren ist.
8. Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung im Wesentlichen frei von Lösemitteln, Weichmachern, Carbonsäuren und/oder Pigmenten ist.
9. Verfahren zum Herstellen von Faserverbundwerkstoffen, wobei eine äußere Form mit Fasermaterialien gefüllt wird und in diese Form eine flüssige Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 unter Druck eingebracht wird.
10. Verfahren zum Herstellen von Faserverbundwerkstoffen, wobei eine äußere Form mit Fasermaterialien gefüllt bereitgestellt wird und in diese Form eine flüssige Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 unter Anlegen von Vakuum eingebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei der Faseranteil größer/gleich 60 Volumen-% beträgt..
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Mischung bei einer Temperatur bis 120 °C vernetzt wird.
13. Faserverbundwerkstoff enthaltend Fasermaterialien aus organischen und/oder an-organischen Fasern, wobei als Matrixmaterial eine vernetzte Zwei-Komponenten-Polyurethan-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten ist.
14. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 13, wobei der Faseranteil größer /gleich 60 Vol-% beträgt.

15. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 14, wobei die vernetzte Bindemittelmatrix Uretonimin-Gruppen aufweist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/053703

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08G18/48 C08G18/79 C08J5/04  
ADD.

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 C08J

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

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

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.
X	EP 1 464 661 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 6 October 2004 (2004-10-06) paragraphs [0025], [0026], [0030], [0040], [0042]; table 2 ----- X EP 1 449 863 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 25 August 2004 (2004-08-25) paragraphs [0023], [0025], [0027], [0030], [0031], [0035], [0036]; table 3 ----- X WO 2009/080740 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; SCHLINGLOFF NICOLE [DE]; BOGEDAIN DOROTHEE U) 2 July 2009 (2009-07-02) page 11, lines 1-2 page 14, last paragraph; claims 1,3,4,6,8 ----- -/-	1-15 1-15 1-8

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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
15 May 2013	29/05/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Krätzschmar, Ulrike

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/053703

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 071 939 A (FUKAMI TAKAO [JP] ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 2, lines 30-42 column 3, lines 1-5; examples 1-3 -----	1-5,8-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/053703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 1464661	A1 06-10-2004	EP 1464661 A1			06-10-2004
		JP 3924258 B2			06-06-2007
		JP 2004300368 A			28-10-2004
		US 2004210027 A1			21-10-2004
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
EP 1449863	A1 25-08-2004	CA 2457728 A1			08-05-2003
		CN 1561354 A			05-01-2005
		EP 1449863 A1			25-08-2004
		JP 4031632 B2			09-01-2008
		JP 2003137962 A			14-05-2003
		RU 2276674 C2			20-05-2006
		TW I242019 B			21-10-2005
		US 2005072522 A1			07-04-2005
		WO 03037950 A1			08-05-2003
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
WO 2009080740	A1 02-07-2009	AT 519799 T			15-08-2011
		CA 2709353 A1			02-07-2009
		CN 101903433 A			01-12-2010
		DE 102007062529 A1			25-06-2009
		DK 2222745 T3			21-11-2011
		EP 2222745 A1			01-09-2010
		ES 2369236 T3			28-11-2011
		JP 2011509316 A			24-03-2011
		KR 20100096178 A			01-09-2010
		PL 2222745 T3			31-01-2012
		PT 2222745 E			10-11-2011
		US 2010297427 A1			25-11-2010
		WO 2009080740 A1			02-07-2009
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
US 5071939	A 10-12-1991	CA 1284863 C			18-06-1991
		JP H0464604 B2			15-10-1992
		JP S63309510 A			16-12-1988
		US 5071939 A			10-12-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053703

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/48 C08G18/79 C08J5/04  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 464 661 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 6. Oktober 2004 (2004-10-06) Absätze [0025], [0026], [0030], [0040], [0042]; Tabelle 2 -----	1-15
X	EP 1 449 863 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 25. August 2004 (2004-08-25) Absätze [0023], [0025], [0027], [0030], [0031], [0035], [0036]; Tabelle 3 -----	1-15
X	WO 2009/080740 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; SCHLINGLOFF NICOLE [DE]; BOGEDAIN DOROTHEE U) 2. Juli 2009 (2009-07-02) Seite 11, Zeilen 1-2 Seite 14, letzter Absatz; Ansprüche 1,3,4,6,8 ----- -/-	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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 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

15. Mai 2013

29/05/2013

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Krätschmar, Ulrike

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053703

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 071 939 A (FUKAMI TAKAO [JP] ET AL) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) Spalte 2, Zeilen 30-42 Spalte 3, Zeilen 1-5; Beispiele 1-3 -----	1-5,8-15
2		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1464661	A1	06-10-2004	EP	1464661 A1		06-10-2004
			JP	3924258 B2		06-06-2007
			JP	2004300368 A		28-10-2004
			US	2004210027 A1		21-10-2004
<hr/>						
EP 1449863	A1	25-08-2004	CA	2457728 A1		08-05-2003
			CN	1561354 A		05-01-2005
			EP	1449863 A1		25-08-2004
			JP	4031632 B2		09-01-2008
			JP	2003137962 A		14-05-2003
			RU	2276674 C2		20-05-2006
			TW	I242019 B		21-10-2005
			US	2005072522 A1		07-04-2005
			WO	03037950 A1		08-05-2003
<hr/>						
WO 2009080740	A1	02-07-2009	AT	519799 T		15-08-2011
			CA	2709353 A1		02-07-2009
			CN	101903433 A		01-12-2010
			DE	102007062529 A1		25-06-2009
			DK	2222745 T3		21-11-2011
			EP	2222745 A1		01-09-2010
			ES	2369236 T3		28-11-2011
			JP	2011509316 A		24-03-2011
			KR	20100096178 A		01-09-2010
			PL	2222745 T3		31-01-2012
			PT	2222745 E		10-11-2011
			US	2010297427 A1		25-11-2010
			WO	2009080740 A1		02-07-2009
<hr/>						
US 5071939	A	10-12-1991	CA	1284863 C		18-06-1991
			JP	H0464604 B2		15-10-1992
			JP	S63309510 A		16-12-1988
			US	5071939 A		10-12-1991