(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
26. August 2010 (26.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/094412 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 41/48 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000779

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Februar 2010 (09.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 010 069.5
21. Februar 2009 (21.02.2009) 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)*: **PFEIFFER, Evelyn** [DE/DE]; Bergische Landstr. 42, 51375 Leverkusen (DE). **MATNER, Mathias** [DE/DE]; Lützowstr. 16h, 41464 Neuss (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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)*

WO 2010/094412 A1

(54) Title: PRIMER FOR MINERAL BUILDING MATERIALS

(54) Bezeichnung : GRUNDIERUNG FÜR MINERALISCHE BAUSTOFFE

(57) Abstract: The present invention relates to the use of polyurethane prepolymers on the basis of aliphatic polyisocyanates as primers for mineral building materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyurethanprepolymeren auf Basis von aliphatischen Polyisocyanaten als Grundierung für mineralische Baustoffe.

Grundierung für mineralische Baustoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Grundierung für mineralische Baustoffe.

Mineralische Untergründe, auf die eine Reaktivbeschichtung aufgebracht oder ein Bodenbelag verklebt werden soll, bedürfen häufig einer Vorbehandlung mit einer Grundierung. Im Fall bestimmter Untergründe wie beispielsweise Zement-, Calciumsulfat- oder Magnesiaestriche ist diese Vorbehandlung sogar zwingend notwendig, andere Untergründe werden meistens so behandelt.

Durch die Grundierung erreicht man eine Verminderung der Saugfähigkeit des Untergrundes sowie eine Bindung von Reststaub, der durch eine mechanische Vorbehandlung (Fräsen, Schleifen etc.) oder Verwitterung entstanden ist. Weiterhin dient die Grundierung häufig als Dampfsperre zwischen Untergrund und Bodenbelag, sie lässt sich zuverlässig mit gegebenenfalls verwendeten Klebstoffen benetzen und dient als Haftbrücke zwischen den Schichten, sei es die Klebstoffschicht oder eine Deck- oder Schutzbeschichtung. Bei derartigen Schutzbeschichtungen handelt es sich beispielsweise um Isolierschichten, die das Eindringen von Abtausalz-belastetem Wasser in Betonbauteile verhindern sollen, insbesondere in mit Stahl armiertem Beton, wie er im Brückenbau, zum Bau von Schutzgalerien oder auch im Hochbau (Parkhäuser und dergleichen) verwendet wird. Das in den Beton eindringende, salzbelastete Wasser zerstört die Struktur des Baustoffs, insbesondere nachteilig ist, dass es zur Korrosion der Armierung kommt, wodurch die damit ausgestatteten Stahlbeton-Bauteile ihre Zugfestigkeit verlieren.

Solche Grundierungen basieren typischerweise auf Kieselsäure-, Acrylat-, Epoxy- oder Polyurethanrohstoffen. Im Falle der Polyurethane haben sich dabei einkomponentige Beschichtungen auf Basis von MDI-Prepolymeren etabliert. Diese zeichnen sich im Vergleich zu den zweikomponentigen Epoxysystemen durch eine einfachere Handhabung aus. Aufgrund der Verwendung eines aromatischen Isocyanats sind kurze Aushärtezeiten möglich. Der hohe Anteil an monomerem MDI (Diphenylmethandiisocyanat) bewirkt eine niedrige Viskosität der Prepolymere und somit eine einfache Verarbeitung.

Die Anmeldung DD-A 134 970 (VEB Schwarzheide, DDR) beschreibt solche Systeme. Als Polyolkomponenten werden dabei Mischungen von Polyetherestern und Polyetheralkoholen beschrieben. Estergruppen sind aber bekanntlich unter basischen Bedingungen

nicht verseifungsstabil – daher ist von ihrer Verwendung auf Betonoberflächen wie z.B. typischen Zementestrichen abzuraten.

Ähnliche Systeme werden auch in der GB-A 2 240 977 beschrieben.

Die oben beschriebenen Systeme enthalten hohe Anteile an monomeren Isocyanat, das aufgrund seiner toxikologischen Eigenschaften mittlerweile kritisch gesehen wird. Weiterhin stellt die durch das monomere Isocyanat notwendige Kennzeichnung mit den entsprechenden Gefahrstoffsymbolen einen Nachteil für die Vermarktung der Grundierungen dar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Grundierungen bereitzustellen, die einen niedrigen Anteil an monomeren Isocyanaten enthalten, eine gute Verarbeitbarkeit ermöglichen und innerhalb kurzer Zeit ausreagieren.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch die Verwendung von monomerenarme Polyurethanprepolymere enthaltenden Zubereitungen. Diese Prepolymere werden durch Umsetzung von aliphatischen Polyisocyanaten und nicht verseifbaren Polyolen erhalten. Diese Prepolymere können durch geeignete Katalysatoren in ihrer Reaktivität so eingestellt werden, dass sowohl eine ausreichende Verarbeitungszeit, eine schnelle Aushärtung sowie eine ausreichende Lagerstabilität gegeben ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Formulierungen monomerenarmer Prepolymere auf Basis von aliphatischen Polyisocyanaten und gegebenenfalls geeigneten Additiven, die als Grundierung auf Betonoberflächen aufgetragen werden und nach kurzer Aushärtungszeit eine weitere Beschichtung der Oberfläche mit Klebstoffen, Sperrschichten, flüssigen Folien oder flüssigen Bodenbeschichtungen (beispielsweise auf Estrichen) erlauben.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Formulierungen auf konstruktiven Betonbauteilen und Estrichen eingesetzt, beispielsweise auf tragenden Elementen von Parkhäusern, Brücken, Pfeilern und Deckenelementen von Schutzgalerien, Estrichen, insbesondere in dauernd feuchtigkeits- und salzbelasteten Räumen.

Zusätzlich zur Haftvermittlung zu den nachfolgend aufzutragenden Schichten reduzieren die erfindungsgemäß verwendeten Formulierungen auch das Sanden der behandelten

Oberflächen. Die Anwendung kann auch zur Sanierung bereits angegriffener Oberflächen erfolgen.

Feuchtigkeitshärtende, einkomponentige Polyurethangrundierungen zur Vorbehandlung von Betonoberflächen basieren typischerweise auf kurzkettigen Prepolymeren, die durch die Umsetzung von entsprechenden Polyetherpolyolen mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI) hergestellt werden. Bedingt durch den Herstellprozess enthalten diese Prepolymere hohe Restmengen an monomeren Isocyanat. Beispielsweise enthält das häufig für diese Anwendung eingesetzte Desmodur® E 29 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) monomeres MDI in Mengen von > 10 Gew.-%.

Aus arbeitshygienischen Gründen ist ein solch hoher Anteil an monomeren Isocyanaten nicht wünschenswert und führt darüber hinaus zu einer Kennzeichnung der Grundierungen mit dem Risiko-Satz R40 (Verdacht auf krebserzeugende Wirkung).

Eine Entfernung des monomeren MDIs ist beispielsweise auf destillativem Wege möglich, jedoch steigt dadurch die Viskosität des Prepolymers so stark an, dass eine Verarbeitung nach dem üblichen Verfahren (Rollen, Streichen, Sprühauftrag) nicht mehr möglich ist. Dieser Weg zur Monomerreduktion scheidet daher aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Prepolymeren auf Basis von aliphatischen Isocyanaten und schwer verseifbaren Polyolen.

Die Herstellung der eingesetzten Polyisocyanat-Prepolymere ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Polyisocyanaten (Komponente A) mit Polyhydroxyverbindungen (Komponente B).

Als Komponente A können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten organischen aliphatischen, cycloaliphatischen oder heterocyclischen Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül sowie Gemische davon eingesetzt werden. Beispiele für geeignete aliphatische bzw. cycloaliphatische Polyisocyanate sind Di- oder Triisocyanate wie z.B. Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN) oder cyclische Systeme, wie z.B. 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4-

und/oder 2,6-Methylcyclohexyldiisocyanat (H_6TDI) sowie ω,ω'-Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan (H_6XDI). Bevorzugt ist jedoch die Verwendung von aliphatischen Diisocyanaten, besonders bevorzugt von Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), sowie ω,ω'-Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan (H_6XDI).

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die Verwendung, bzw. Mitverwendung der vorstehend erwähnten organischen aliphatischen, cycloaliphatischen oder heterocyclischen Polyisocyanate in Form ihrer Derivate, wie beispielsweise Urethane, Biurete, Allophanate, Uretdione, Isocyanurate und Trimerisate und Mischformen dieser Derivatisierungen.

Als Komponente B können alle dem Fachmann bekannten verseifungsstabilen Verbindungen eingesetzt werden, welche eine mittlere OH-Funktionalität von mindestens 1,5 aufweisen. Dies können beispielsweise niedermolekulare Diole (z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3- bzw. 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol), Triole (z.B. Glycerin, Trimethylolpropan) und Tetraole (z.B. Pentaerythrit) sein, aber auch höhermolekulare Polyhydroxyverbindungen wie Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole sowie Polythioetherpolyole. Bevorzugt weisen solche Polyetherpolyole OH-Zahlen von 5 bis 620 mg KOH/g, bevorzugt von 14 bis 550 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 28 bis 480 mg KOH/g auf und eine mittlere Funktionalität von 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 3,7 und besonders bevorzugt von 2 bis 3,6. Solche Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen unter Basenkatalyse oder Einsatz von Doppelmetallcyanidverbindungen (DMC-Verbindungen) zugänglich. Geeignete Starter-Moleküle für die Herstellung von Polyetherpolyolen sind Moleküle mit mindestens zwei gegenüber Epoxiden reaktiven Element-Wasserstoffbindungen oder beliebige Gemische derartiger Starter-Moleküle.

Besonders geeignete Polyetherpolyole sind solche der vorstehend genannten Art mit einem Gehalt an ungesättigten Endgruppen von kleiner oder gleich 0,02 Milliäquivalenten pro Gramm Polyol (meq/g), bevorzugt kleiner oder gleich 0,015 meq/g, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 0,01 meq/g (Bestimmungsmethode ASTM D2849-69).

Derartige Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen, insbesondere unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalyse) herstellbar. Dies ist z.B. in der US-A 5 158 922 (z.B. Beispiel 30) und EP-A 0 654 302 (S. 5, Z. 26 bis S. 6, Z. 32) beschrieben.

Geeignete Starter-Moleküle für die Herstellung von Polyetherpolyolen sind beispielsweise einfache, niedermolekulare Polyole, Wasser, Ethylenglykol, Propandiol-1,2, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, Propylenglykol-1,3- und Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethylhexandiol-1,3, Trimethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, Sorbit, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen wie z.B. Triethanolamin, Ammoniak, Methylamin oder Ethylendiamin oder beliebige Gemische derartiger Starter-Moleküle. Für die Alkoxylierung geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierung eingesetzt werden können.

Möglich sind außerdem Polyetherpolyolmischungen, die wenigstens ein Polyol mit wenigstens einer tertiären Aminogruppe enthalten. Solche tertiäre Aminogruppen aufweisenden Polyetherpolyole lassen sich durch Alkoxylierung von Startermolekülen oder Mischungen von Startermolekülen herstellen, die wenigstens ein Startermolekül mit mindestens zwei gegenüber Epoxiden reaktiven Element-Wasserstoffbindungen enthalten, von denen mindestens eine eine NH-Bindung ist. Beispiele für geeignete Startermoleküle sind Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylendiamin, Ethylentriamin, Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Ethylendiamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 2,4-Toluylendiamin, 2,6-Toluylendiamin, Anilin, Diphenylmethan-2,2'-diamin, Diphenylmethan-2,4'-diamin, Diphenylmethan-4,4'-diamin, 1-Aminomethyl-3-amino-1,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin), Dicyclohexylmethan-4,4'-diamin, Xylylendiamin und Polyoxyalkylenamine.

Möglich sind selbstverständlich auch die Polyetherpolyole mit darin dispergierten organischen Füllstoffen wie beispielsweise Additionsprodukten von Toluylendiisocyanat mit Hydrazinhydrat oder Copolymerisaten von Styrol und Acrylnitril.

Einsetzbar sind auch die durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhältlichen Polytetramethylenetherglykole mit Molekuargewichten von 400 bis 4000, aber auch Hydroxylgruppen enthaltende Polybutadiene.

Unter den Hydroxylpolycarbonaten sind Umsetzungsprodukte von Glykolen vom Typ Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol und/oder Triolen wie beispielsweise Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit mit Diphenyl- und/oder Dimethylcarbonat zu verstehen. Die Umsetzung ist eine Kondensationsreaktion, bei der Phenol und/oder Methanol abgespalten werden. Es resultieren, je nach Zusammensetzung, flüssige bis wachsartige, amorphe Typen mit Tg-Werten von > -40°C oder kristalline Polycarbonatpolyole mit Schmelzbereichen von 40-90°C. Der Molekulargewichtsbereich liegt bei 200 bis 10000. Der Molekulargewichtsbereich von 400 bis 5000 wird bevorzugt. Der Molekulargewichtsbereich von 500 bis 3000 wird besonders bevorzugt.

Die vorstehend erwähnten Polyole können selbstverständlich mit allen Polyisocyanaten, aromatischen als auch aliphatischen vor der eigentlichen Prepolymerisierung zu Urethan modifizierten Hydroxylverbindungen umgesetzt werden.

Anteilig können auch Monoole unter Einhaltung der bevorzugten mittleren OH-Funktionalität eingesetzt werden. Dies können beispielsweise niedermolekulare Monoole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol) sein, aber auch höhermolekulare Monohydroxyverbindungen wie Polyethermonoole.

Grundsätzlich können auch Mischungen von mehreren Polyisocyanaten und/oder Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch die Verwendung nur eines Polyisocyanats. Typischerweise beträgt dabei das Mol-Verhältnis der NCO-Gruppen der Polyisocyanate zu OH-Gruppen der Polyhydroxyverbindungen 25 : 1 bis 1,5 : 1, bevorzugt 20 : 1 bis 1,5 : 1 und besonders bevorzugt 15 : 1 bis 1,5 : 1. Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 140°C, bevorzugt bei 40 bis 120°C. Grundsätzlich kann die Reaktion durch die Verwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie beispielsweise Zinn-Seifen, z.B. Dibutylzinndilaurat oder tertiären Aminen, z.B. Triethylamin oder Diazabicyclooctan (DABCO) be-

schleunigt werden. Die Zugabe der Komponenten und gegebenenfalls eines Katalysators der vorgenannten Art kann grundsätzlich in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Wird das monomere Polyisocyanat im Überschuss eingesetzt, so ist bevorzugt, dieses nach der Umsetzung durch Extraktion oder Destillation, vorzugsweise mittels Dünnschichtdestillation über einen Dünnschichtverdampfer bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck, abzutrennen. Die Abtrennung des überschüssigen Polyisocyanats wird dabei soweit geführt, das im resultierenden Polyisocyanat-Prepolymer weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-% des Polyisocyanats verbleibt. Man erhält auf diese Weise Prepolymere mit niedrigem Monomergehalt, die abhängig vom Restmonomergehalt zum Teil nicht mehr kennzeichnungspflichtig sind.

Die Komponenten aus A) und B) werden üblicherweise in einem molaren Verhältnis von Isocyanat-Gruppen zu Hydroxyl-Gruppen von 1:1 bis zu 1,8:1, bevorzugt in einem molaren Verhältnis von Isocyanat-Gruppen:Hydroxyl-Gruppen von 1:1 bis zu 1,6:1 und besonders bevorzugt in einem molaren Verhältnis von Isocyanat-Gruppen:Hydroxyl-Gruppen von 1,05:1 bis zu 1,5:1 miteinander gemischt.

Die Herstellung der Isocyanat-terminierten Prepolymere erfolgt nach bekannten Methoden indem die Polyole mit einem stöchiometrischen Überschuss von aliphatischen Polyisocyanaten bei Temperaturen von 30 bis 150 °C, vorzugsweise 60 bis 140 °C, zur Reaktion gebracht werden. Dies kann diskontinuierlich in Kesseln oder kontinuierlich in Kesselkaskaden oder über Mischer erfolgen.

Soll überschüssiges Diisocyanat abgetrennt werden, ist die Dünnschichtdestillation das bevorzugte Verfahren und wird in der Regel bei Temperaturen von 100 bis 160 °C und einem Druck von 0,01 bis 3 mbar durchgeführt. Der Restmonomergehalt beträgt danach bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% (Diisocyanat).

All diesen Produkten können vor, während oder bevorzugt nach der Reaktion noch modifizierte aliphatische Polyisocyanate zur Feinsteuerung der Eigenschaften zugesetzt werden. Solche Produkte befinden sich im Handel, wie beispielsweise unter den Namen Desmodur® N 100 (HDI-Biuretmodifizierung) oder Desmodur® N 3300 (HDI-Trimerisat

der Bayer MaterialScience AG) oder Vestanat® (IPDI-Trimersisat; BASF SE, Ludwigshafen, DE).

In den erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungsformulierungen werden neben dem Bindemittel in der Regel auch weitere Formulierungsbestandteile wie Katalysatoren, Additive (bspw. Entschäumer, Entlüftungsmittel), Weichmacher, Lösemittel und Hilfs- sowie Zusatzstoffe verwendet, die dem Fachmann auf diesem Gebiet hinsichtlich Art und Anwendungsweise an sich bekannt sind.

Zur beschleunigten Aushärtung der Beschichtungen kann dem System ein Katalysator zugegeben werden. Der Katalysator wird den Prepolymeren vor, während oder vorzugsweise nach der Beendigung der Prepolymerbildung zugesetzt.

Als Katalysatoren können grundsätzlich alle aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Stoffe zugesetzt werden, welche die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser katalysieren. Genannt seien beispielsweise Metallsalze, Metallkomplexe, metallorganische Verbindungen. Organozinnverbindungen und Organobismuthverbindungen oder aminische Katalysatoren kommen in Frage. Als Organozinnverbindungen seien beispielhaft genannt: Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-bis-acetoacetonat und Zinncarboxylate wie beispielsweise Zinnoctoat. Die genannten metallorganischen Katalysatoren können gegebenenfalls in Kombination mit aminischen Katalysatoren wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan verwendet werden.

Die zugesetzte Menge des Katalysators richtet sich nach der gewünschten Verarbeitungszeit. In der Regel reichen Mengen von 0,02 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer, aus.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können durch die bekannten Verfahren appliziert werden. Beispielhaft seinen hier der Rollen- oder Pinselauftrag oder der Auftrag mit einem (Zahn-)Spachtel oder einer Walze genannt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiele:

Experimenteller Teil:

Beispiel 1

Prepolymerherstellung (HDI Allophanat)

1979 g (0,99 Mol) Polypropylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 56 mg KOH/g (mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt, Gehalt ungesättigter Gruppen < 0,01 meq/g), stabilisiert mit 90 mg Isophthalsäuredichlorid und 2521 g (15 Mol) Hexamethylendiisocyanat (HDI) werden bei 100 °C umgesetzt. Das Prepolymer zeigt am Ende der Reaktionszeit von 4 Stunden einen konstanten NCO-Gehalt von 26,1 %.

Bei 90 °C werden zur Allophanatisierung des Prepolymers 360 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) zugegeben. Das Allophanat zeigt am Ende der Reaktionszeit von 2 Stunden einen konstanten NCO-Gehalt von 24,3 Gew.-%. Das mit 360 mg Isophthalsäuredichlorid stabilisierte Allophanat wird dann bei 140 °C und 0,5 mbar über einen Dünnschichtverdampfer vom überschüssigen HDI-Monomeren befreit.

Man erhält ein niedrigviskoses Prepolymer mit einem Isocyanatgehalt von 5,9 Gew.-% und einer Viskosität von 2070 mPas bei 23 °C. Der HDI-Restmonomergehalt beträgt <0,03 Gew.-%.

Beispiel 2

Prepolymerherstellung (HDI Prepolymer)

1000 g (4,59 Mol) Polypropylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 515 mg KOH/g und 3850 g (22,94 Mol) Hexamethylendiisocyanat (HDI) werden bei ca. 80 bis 90 °C umgesetzt.

Das Prepolymer zeigt am Ende der Reaktionszeit von 9 Stunden einen konstanten NCO-Gehalt von 13,2 Gew.-%. Das Prepolymer wird dann bei 180 °C und 0,1 mm Hg über einen Kurzwegverdampfer weitgehend vom überschüssigen HDI-Monomeren befreit.

Man erhält ein mittelviskoses Prepolymer mit einem Isocyanatgehalt von 12,5 Gew.-% und einer Viskosität von 4500 mPas bei 23 °C. Der HDI-Restmonomergehalt beträgt 0,35 Gew.-%.

Beispiel 3

Prepolymerherstellung (tert. Aminogruppen aufweisendes Desmodur® N 3400 Prepolymer)

309 g (0,27 Mol) Polypropylenethertriol gestartet mit Triethanolamin, hergestellt mittels KOH-Katalyse mit einer Hydroxylzahl von 145 mg KOH/g und 691 g (1,4 Mol) Desmodur® N 3400 (Bayer MaterialScience AG; Dimer von Hexamethylendiisocyanat mit 21,8 Gew.-% NCO-Gehalt und 0,5 Gew.-% freiem HDI-Monomer) werden katalysiert mit 20 ppm Dibutylzinndilaurat bei ca. 40 °C umgesetzt.

Das Prepolymer zeigt am Ende der Reaktionszeit von 2 Stunden einen konstanten NCO-Gehalt von 11,9 Gew.-%. Das Prepolymer wird dann mit 20 ppm Dibutylphosphat stabilisiert.

Man erhält ein niedrigviskoses Prepolymer mit einem Isocyanatgehalt von 11,9 Gew.-% und einer Viskosität von 4477 mPas bei 23 °C. Der Gehalt an freiem HDI-Monomer beträgt 0,12 Gew.-%.

Beispiel 4

Prepolymerherstellung (Desmodur® N 3400 Prepolymer)

153 g (0,15 Mol) Polypropylenethertriol mit einer Hydroxylzahl von 55,5 mg KOH/g, 156 g (0,22 Mol) Polypropylenethertriol mit einer Hydroxylzahl von 233,1 mg KOH/g und 691 g (1,4 Mol) Desmodur® N 3400 (Bayer MaterialScience AG; Dimer von Hexamethylendiisocyanat mit 21,8 Gew.-% NCO-Gehalt und 0,5 Gew.-% freiem HDI-Monomer) werden katalysiert mit 20 ppm Dibutylzinndilaurat bei ca. 60 °C umgesetzt.

Das Prepolymer zeigt am Ende der Reaktionszeit von 2 Stunden einen konstanten NCO-Gehalt von 11,9 Gew.-%. Das Prepolymer wird dann mit 20 ppm Dibutylphosphat stabilisiert.

Man erhält ein mittelviskoses Prepolymer mit einem Isocyanatgehalt von 11,9 Gew.-% und einer Viskosität von 8767 mPas bei 23 °C. Der Gehalt an freiem HDI-Monomer beträgt 0,11 Gew.-%.

Beispiel 5

Prepolymerherstellung (tert. Aminogruppen aufweisendes Desmodur® N 3400 Prepolymer)

93 g (0,08 Mol) Polypropylenethertriol gestartet mit Triethanolamin, hergestellt mittels KOH-Katalyse mit einer Hydroxylzahl von 145 mg KOH/g, 93 g (0,05 Mol) Polypropylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 56 mg KOH/g (mittels DMC-Katalyse (Basenfrei) hergestellt, Gehalt ungesättigter Gruppen < 0,01 meq/g,), 186 g (0,08 Mol) Polypropylenethermonool mit einer Hydroxylzahl von 23,0 mg KOH/g und 629 g (1,3 Mol) Desmodur® N 3400 der Bayer MaterialScience AG (Dimer von Hexamethylendiisocyanat mit 21,8 Gew.-% NCO-Gehalt und 0,5 Gew.-% freiem HDI-Monomer) werden katalysiert mit 20 ppm Dibutylzinndilaurat bei ca. 40 °C umgesetzt.

Das Prepolymer zeigt am Ende der Reaktionszeit von 3 Stunden einen konstanten NCO-Gehalt von 11,9 Gew.-%. Das Prepolymer wird dann mit 20 ppm Dibutylphosphat stabilisiert.

Man erhält ein niedrigviskoses Prepolymer mit einem Isocyanatgehalt von 11,9 Gew.-% und einer Viskosität von 2177 mPas bei 23 °C. Der Gehalt an freiem HDI-Monomer beträgt 0,11 Gew.-%.

Bestimmung der Hautbildezeit

Mittels eines Rakels (200 µm) wird ein Film auf eine vorher mit Ethylacetat gereinigte Glasplatte aufgetragen und sofort in den Drying Recorder eingelegt. Die Nadel wird mit 10 g belastet und bewegt sich über eine Zeitraum von 24 Stunden über eine Strecke von 35 cm.

Der Drying Recorder befindet sich in einem Klimaraum bei 23 °C und 50 % rel. Luftfeuchte.

Als Hautbildezeit wird der Zeitpunkt des Verschwindens der permanenten Spur der Nadel aus dem Film angegeben.

Bestimmung der Haftzugfestigkeit

Die Prepolymere werden mit Hilfe einer Schaumstoffrolle auf Betonplatten der Größe 30cm x 30cm aufgetragen. Die Nassfilmschichtdicke beträgt dabei ca. 100µm.

Anschließend wurden die Beschichtungen 14 Tage bei 23 °C / 50 % r.F. ausgehärtet und dann die Haftzugfestigkeiten mit einem DYNA Haftprüfgerät (Fa. FORM+TEST Seidner & Co. GmbH, Riedlingen) bestimmt.

Rohstoffe

TIB Kat 225 ist ein Organo-Zinn-Katalysator (Fa. TIB Chemicals, Mannheim)

Coscat 83 ist ein Organo-Bismuth-Katalysator (Fa. Erbslöh, Krefeld)

Prepolymerbeispiel Nr.	Hautbildezeit	Haftzugfestigkeit
1	> 24 h	3,2 N/mm^2
2	> 24 h	2,9 N/mm^2
3	9 h	2,8 N/mm^2
4	22 h	3,0 N/mm^2
5	10 h	2,7 N/mm^2
1 + 0,4 % Gew. TIB Kat 225	< 1 h	3,0 N/mm^2
2 + 0,4 % Gew. Coscat 83	3,5 h	2,6 N/mm^2
4 + 0,4 % Gew. TIB Kat 225	2 h	2,8 N/mm^2

Bei jeder Prüfung erfolgte jeweils ein Versagen des Substrats, es fand keine Ablösung der Beschichtung vom Beton statt.

Patentansprüche:

1. Verwendung von monomerenarmen Prepolymeren, die unter Verwendung von aliphatischen Polyisocyanaten und nicht verseifbaren Polyolen hergestellt werden, zur Beschichtung von Substraten aus Beton.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanatkomponente Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Methylcyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), ω,ω'-Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan oder die oben genannten Diisocyanate in Form ihrer Derivate, wie beispielsweise Urethane, Biurete, Allophanate, Uretdione, Isocyanurate und Trimerisate, Mischformen dieser Derivatisierungen oder Mischungen verschiedener Polyisocyanate eingesetzt werden.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyolkomponente Polyetherpolyole und/oder Polycarbonatpolyole eingesetzt werden.

4. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Polyurethanprepolymere einen Restgehalt an monomerem Diisocyanat von < 1 Gew.-%, bevorzugt von < 0,5 Gew.-% aufweisen.

5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Polyurethanprepolymere eine Viskosität von < 20000 mPas, bevorzugt < 10000 mPas, besonders bevorzugt < 5000 mPas aufweisen.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymer durch Zusatz von Additiven formuliert wird.

7. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten aus Beton um konstruktive Bauteile handelt.

8. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten aus Beton um Stahlbeton-Bauteile handelt.

9. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten aus Beton um Estriche handelt.

10. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten aus Beton um Stahlbeton-Bauteile im Hochbau oder Galeriepfeiler handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/000779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B41/48 C08G18/48 C09D175/04 C08G18/10
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)
C04B 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 06 904 A1 (BAYER AG [DE]) 27 August 1998 (1998-08-27) page 3, line 46 - line 68; claims 1-3 page 2, line 51 - line 63	1-10
X	DE 31 42 322 A1 (BASF AG [DE]) 5 May 1983 (1983-05-05) page 4, line 16 - page 10, line 32	1-3,6-10
A	EP 0 808 859 A1 (SIKA AG [CH]) 26 November 1997 (1997-11-26) examples 1-5	1-10
A	DE 197 00 014 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 9 July 1998 (1998-07-09) column 4, line 30 - line 67	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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	Date of mailing of the international search report
26 April 2010	06/05/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bonneau, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/000779

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/054324 A1 (RATHOR AG [CH]; SOMMER HEINRICH [CH]) 16 June 2005 (2005-06-16) the whole document	1-10
A	US 2009/018262 A1 (LICHT ULRIKE [DE] ET AL) 15 January 2009 (2009-01-15) paragraph [0062] - paragraph [0064]; example 11; tables 1, 2	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/000779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19706904 A1	27-08-1998	NONE		
DE 3142322 A1	05-05-1983	NONE		
EP 0808859 A1	26-11-1997	AT	185574 T	15-10-1999
		CA	2205668 A1	20-11-1997
		DE	59700544 D1	18-11-1999
		DK	808859 T3	06-03-2000
		ES	2139410 T3	01-02-2000
		JP	10067929 A	10-03-1998
		TR	9700394 A2	21-12-1997
DE 19700014 A1	09-07-1998	AT	202577 T	15-07-2001
		AU	5857898 A	31-07-1998
		BR	9714451 A	21-03-2000
		CA	2276523 A1	09-07-1998
		DK	951493 T3	01-10-2001
		WO	9829466 A1	09-07-1998
		EP	0951493 A1	27-10-1999
		ES	2158616 T3	01-09-2001
		HU	0000484 A2	28-07-2000
		JP	2001508097 T	19-06-2001
		NO	993273 A	01-07-1999
		NZ	336543 A	26-05-2000
		PL	334288 A1	14-02-2000
		PT	951493 E	28-12-2001
		SK	89299 A3	10-12-1999
		TR	9901462 T2	23-08-1999
		US	6515164 B1	04-02-2003
		ZA	9711666 A	22-07-1998
WO 2005054324 A1	16-06-2005	DE	10357093 A1	07-07-2005
		EP	1689798 A1	16-08-2006
		RU	2366669 C2	10-09-2009
US 2009018262 A1	15-01-2009	BR	0207686 A	23-03-2004
		CN	1491243 A	21-04-2004
		DE	10107494 A1	22-08-2002
		WO	02064657 A1	22-08-2002
		EP	1368397 A1	10-12-2003
		JP	2004518017 T	17-06-2004
		NO	20033613 A	14-10-2003
		US	2004077777 A1	22-04-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000779

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B41/48 C08G18/48 C09D175/04 C08G18/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 06 904 A1 (BAYER AG [DE]) 27. August 1998 (1998-08-27) Seite 3, Zeile 46 - Zeile 68; Ansprüche 1-3 Seite 2, Zeile 51 - Zeile 63	1-10
X	DE 31 42 322 A1 (BASF AG [DE]) 5. Mai 1983 (1983-05-05) Seite 4, Zeile 16 - Seite 10, Zeile 32	1-3,6-10
A	EP 0 808 859 A1 (SIKA AG [CH]) 26. November 1997 (1997-11-26) Beispiele 1-5	1-10
A	DE 197 00 014 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 9. Juli 1998 (1998-07-09) Spalte 4, Zeile 30 - Zeile 67	1-10

-/--

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. April 2010	06/05/2010

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000779

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/054324 A1 (RATHOR AG [CH]; SOMMER HEINRICH [CH]) 16. Juni 2005 (2005-06-16) das ganze Dokument	1-10
A	US 2009/018262 A1 (LICHT ULRIKE [DE] ET AL) 15. Januar 2009 (2009-01-15) Absatz [0062] - Absatz [0064]; Beispiel 11; Tabellen 1, 2	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19706904	A1	27-08-1998	KEINE		
DE 3142322	A1	05-05-1983	KEINE		
EP 0808859	A1	26-11-1997	AT	185574 T	15-10-1999
			CA	2205668 A1	20-11-1997
			DE	59700544 D1	18-11-1999
			DK	808859 T3	06-03-2000
			ES	2139410 T3	01-02-2000
			JP	10067929 A	10-03-1998
			TR	9700394 A2	21-12-1997
DE 19700014	A1	09-07-1998	AT	202577 T	15-07-2001
			AU	5857898 A	31-07-1998
			BR	9714451 A	21-03-2000
			CA	2276523 A1	09-07-1998
			DK	951493 T3	01-10-2001
			WO	9829466 A1	09-07-1998
			EP	0951493 A1	27-10-1999
			ES	2158616 T3	01-09-2001
			HU	0000484 A2	28-07-2000
			JP	2001508097 T	19-06-2001
			NO	993273 A	01-07-1999
			NZ	336543 A	26-05-2000
			PL	334288 A1	14-02-2000
			PT	951493 E	28-12-2001
			SK	89299 A3	10-12-1999
			TR	9901462 T2	23-08-1999
			US	6515164 B1	04-02-2003
			ZA	9711666 A	22-07-1998
WO 2005054324	A1	16-06-2005	DE	10357093 A1	07-07-2005
			EP	1689798 A1	16-08-2006
			RU	2366669 C2	10-09-2009
US 2009018262	A1	15-01-2009	BR	0207686 A	23-03-2004
			CN	1491243 A	21-04-2004
			DE	10107494 A1	22-08-2002
			WO	02064657 A1	22-08-2002
			EP	1368397 A1	10-12-2003
			JP	2004518017 T	17-06-2004
			NO	20033613 A	14-10-2003
			US	2004077777 A1	22-04-2004