

(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
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035710 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**,
C09D 175/04, C08G 18/66, 18/42, 18/44, 18/12

84549 Engelsberg (DE). **WOLFERTSTETTER, Franz**
[DE/DE]; Pölsing 2, 83349 Palling (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11870

(74) **Anwälte: WEICKMANN, Franz, Albert** usw.; Weick-
mann & Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Oktober 2002 (23.10.2002)

(81) **Bestimmungsstaat (national):** US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 52 723.3 25. Oktober 2001 (25.10.2001) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): DEGUSSA CONSTRUCTION CHEMICALS
GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308
Trostberg (DE).

Veröffentlicht:

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIDL, Norbert**
[DE/DE]; Am Laberinger Feld 9, 83361 Kienberg
(DE). **MAIER, Alois** [DE/DE]; Maderlechner Strasse 7,

*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:** AQUEOUS, HIGHLY CROSS-LINKED TWO-COMPONENT POLYURETHANE COATING SYSTEM, METHOD
FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** WÄSSRIGES HOCHVERNETZTES ZWEIKOMPONENTEN-POLYURETHANBESCHICHTUNGSSYS-
TEM, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG SOWIE SEINE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to an aqueous, highly cross-linked two-component polyurethane coating system with reduced hydrophilicity and improved resistance to chemicals. The inventive coating system is obtainable by a) producing a binder component on the basis of an aqueous solution or dispersion of low-molecular hydroxy- and/or aminofunctional oligo- or polyurethanes, and b) reacting the binder component a) with a cross-linking component (H) in a ratio of 3:1 to 5:1, the cross-linking component used being water-dispersible polyisocyanate .

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein wässriges hochvernetztes Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungssystem mit verringerter Hydrophilie und verbesserter Chemikalienbeständigkeit beschrieben, erhältlich durch a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen sowie b) durch die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponenten a) mit einer Vernetzer-Komponente (H) im Verhältnis 3 : 1 bis 5 : 1, wobei als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate eingesetzt werden.



WO 03/035710 A1

- 1 -

WÄSSRIGES HOCHVERNETZTES ZWEIKOMPONENTEN-POLYURETHANBESCHICHTUNGSSYSTEM,
VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG SOWIE SEINE VERWENDUNG

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges hochvernetztes
Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem basierend auf einer
10 wässrigen Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy-
und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen als Bindemittel-
Komponente und wasseremulgierbaren Polyisocyanaten als Vernetzer-
Komponente, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen
Verwendung.

15

Die Bindemittel-Klasse der wässrigen bzw. wasserbasierenden Polyurethane
ist seit über 40 Jahren bekannt. Das Eigenschaftsprofil der
wasserbasierenden Polyurethane wurde in den vergangenen Jahrzehnten
kontinuierlich verbessert, was durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen
20 zu diesem Themenkreis eindrucksvoll belegt wird. Zur Chemie und
Technologie der wasserbasierenden Polyurethane sei auf D. Dieterich, K.
Uhlig in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Editionm*
2001 Electronic Release. Wiley-VCH; D. Dieterich in *Houben-Weyl,*
Methoden der Organischen Chemie. Bd. E20, H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.),
25 Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, S. 1641ff.; D. Dieterich, *Prog. Org.*
Coat. **9** (1981) 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, *Journal of*
Coated Fabrics **16** (1986) 39-79; R. Arnoldus, *Surf. Coat.* **3** (Waterborne
Coat.) (1990), 179-98 verwiesen.

30 In der Beschichtungstechnologie wurde ökologischen Aspekten in den
letzten Jahren, auch im Hinblick auf die Einhaltung bestehender
Emissionsrichtlinien, zunehmende Bedeutung beigemessen. Besonders

- 2 -

vordringlich ist dabei die Reduzierung der in Beschichtungssystemen verwendeten Mengen an flüchtigen organischen Lösemitteln (VOC, volatile organic compounds). Chemisch nachvernetzende Polyurethansysteme, die aufgrund ihres hohen Eigenschaftsniveaus in Beschichtungssystemen von großer Bedeutung sind, konnten bisher fast ausschließlich unter Verwendung organischer Lösemittel verarbeitet werden.

So wurde lange Zeit angenommen, dass wasserbasierende Polyurethansysteme nicht mit Polyisocyanaten vernetzbar wären, da diese unter Bildung von Carbaminsäure mit Wasser reagieren und in einem zweiten Reaktionsschritt unter Kohlendioxid-Abspaltung zum Amin umgesetzt werden, das mit weiterem Isocyanat zu Harnstoff abreagiert. Neben der Kohlendioxid-Bildung, die zu Reaktionsbläschen im Film führen kann, können durch die Harnstoff-Bildung Filmtrübungen auftreten.

Erst durch die Entwicklung von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten durch Umsetzung mit Polyethylenglykolen konnte dieses Problem gelöst werden. Wegen ihrer niedrigen Viskosität kommen vornehmlich Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (HDI) zum Einsatz. Diese hydrophil modifizierten Polyisocyanat-Härter können aufgrund ihrer selbstemulgierenden Eigenschaften in wässrige Systeme ohne großen apparativen Aufwand manuell eingearbeitet werden, was für die Applikationssicherheit und das optische Eigenschaftsniveau solcher Beschichtungssysteme von entscheidender Bedeutung ist.

Inzwischen werden aber auch wasseremulgierbare Polyisocyanate mit externer Surfactant-Technology angeboten, bei denen die hydrophilierende Gruppe nicht kovalent an das Polyisocyanat gebunden ist.

In Verbindung mit diesen wasseremulgierbaren Polyisocyanatsystemen stellen wässrige, colösemmittelarme bzw. extrem VOC-reduzierte 2K-

- 3 -

Polyurethan-Beschichtungssysteme inzwischen eine Alternative zu den entsprechenden lösemittelhaltigen Systemen dar.

5 Hydroxyfunktionelle wässrige Polyurethan-Dispersionen, die mit entsprechenden wasseremulgierbaren Polyisocyanaten aushärtbar sind, sind bereits seit einiger Zeit bekannt. Die damit erzielten Eigenschaften der Beschichtung insbesondere die Wasserfestigkeit sowie die Lösemittel- bzw. Chemikalienbeständigkeit, reichen aber in vielen Fällen nicht aus, denn durch die Verwendung dieser polyethylenglykol-modifizierten
10 Polyisocyanate werden zusätzlich hydrophile Gruppen in das System eingebracht.

Aus der DE 198 47 077 A1 und der DE 198 22 890 A1 ist zwar bekannt, dass allophanatgruppenhaltige hydrophilierte Polyisocyanate verbesserte
15 Einarbeitungseigenschaften in hydroxyfunktionelle Bindemittel aufweisen, aber die Verträglichkeit einiger Dispersionen mit manchen kommerziell erhältlichen hydrophilierten Polyisocyanat-Härtern, insbesondere in Verbindung mit bestimmten Lösemitteln, ist in vielen Fällen noch nicht ausreichend, was häufig dazu führt, dass die Härter-Komponente nur nach
20 längerem intensiven mechanischen Rühren homogen in der wässrigen Harzkomponente verteilt werden kann oder dass unerwünschte Trübungen in der Beschichtung auftreten. Ferner ist auch das Problem der begrenzten Topfzeit und die Bildung von Reaktionsbläschen bei höheren Schichtstärken noch nicht zufriedenstellend gelöst.

25 Wässrige chemisch nachvernetzte 2K-Polyurethan-Beschichtungen mit freien Polyisocyanaten (Lackpolyisocyanate) als Härter-Komponente sind erstmals in der EP 0 358 979 A1 beschrieben worden. Lackpolyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige oligomere Derivate von
30 Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und/oder Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H_{12} MDI), welche Urethan-, Biuret-, Uretidion- und/oder Isocyanurat-Gruppen enthalten. Aufgrund ihres

- 4 -

Molekulargewichts müssen sie aber mit nicht unerheblichen Mengen organischer Lösemittel versetzt werden, um eine für die Verarbeitung notwendige Viskosität zu erreichen.

5 Die EP O 557 844 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmitteln auf Basis von in wässrigem Milieu unter Verwendung von externen Emulgatoren dispergiert vorliegenden Vinylpolymerpolyolen, die durch radikalische Polymerisation hergestellt wurden und in diesen Dispersionen emulgierten
10 Polyisocyanaten.

In der EP O 496 205 A1 werden Zweikomponenten-Bindemittelkombinationen beschrieben, die aus wasserlöslichen oder-
15 dispergierbaren Urethan-, Carboxylat- und Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen sowie organischen Polyisocyanaten bestehen, welche in Lacken oder Beschichtungsmassen bei höheren Temperaturen (40-250 °C) ausgehärtet werden müssen.

Ein wässriges hydroxyfunktionelles Zweikomponenten-
20 Polyurethan/Polyacrylat-Hybridssystem in Verbindung mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanat wird in der EP O 742 239 A1 beschrieben.

Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen mit mindestens einer
25 Reaktivkomponente, die eine Isocyanatgruppe, eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffgruppe sowie zwei verkappte mit Isocyanat reaktionsfähige Gruppen beinhalten, offenbart die DE 195 24 046 A1.

Aus der EP O 839 846 A1 sind Zweikomponenten-Polyurethan-
30 Beschichtungsmassen bekannt, bestehend aus einer Dispersion mindestens einer Polyhydroxyverbindung als Bindemittelkomponente und mindestens

- 5 -

einem in der Dispersion feinverteilten monomeren Diisocyanat als Härterkomponente.

Die WO 97/45475 A1 beschreibt Polyisocyanate mit einer
5 durchschnittlichen Funktionalität von mindestens 2,0 als Härterkomponente für Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme; gemäß der EP 0 934 963 A1 wird eine Polyisocyanatkomponente basierend auf 2-Methylpentan-1,5-diisocyanat verwendet.

10 Polyethermodifizierte Polyisocyanatgemische mit verbesserter Wasserdispergierbarkeit als Ausgangskomponente für die Herstellung PU-Kunststoffen oder als Vernetzerkomponente für wässrige Lackbindemittel beschreiben die DE 198 47 077 A1 und die DE 199 29 784 A1.

15 Spezielle Abmischungen für Zweikomponenten-Polyurethan-Korrosionsschutz-Decklacke mit hohem Festkörper-Gehalt aus bestimmten Polyasparaginsäureestern, Polyaldimininen, Polyisocyanaten und speziellen Additiven offenbart die DE 198 22 842 A1 bzw. die EP 0 959 086 A1.

20 Wässrige Zweikomponenten-Polyurethan- Beschichtungsmittel auf Basis von hydroxy- und/oder aminofunktionellen wasserverdünnbaren Harzen und neuartigen wasserdispergierbaren isocyanatfunktionellen Härtern für Lacke, Beschichtungen und Dichtmassen werden in der EP 0 959 115 A1 bzw. in der DE 198 22 890 A1 beansprucht.

25 Wasserbasierende Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssysteme, bei denen als Bindemittel-Komponente nahezu ausschließlich niedermolekulare hydroxy- und/oder aminofunktioneller Oligo- bzw. Polyurethane verwendet werden, was in Verbindung mit
30 wasseremulgierbaren Polyisocyanat-Härtern zu hochvernetzten Systemen führt, die verbesserte Material und Applikationseigenschaften aufweisen, waren bisher jedoch nicht bekannt.

- 6 -

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein wässriges hochvernetztes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern verbesserte Material- und Applikationseigenschaften besitzt und gleichzeitig unter Berücksichtigung ökologischer, ökonomischer und physiologischer Aspekte hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen, wobei man

a₁) 10 bis 50 Gewichtsteile einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A)(i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 5 000 Dalton sowie 0 bis 5 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen unter Zugabe von 0 bis 6 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators teilweise oder vollständig umsetzt,

a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) mit 0,1 bis 1,5 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-

- 7 -

Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, mit einer Molekularmasse von 100 bis 499 Dalton und/oder mit 0 bis 8 Gewichtsteilen einer polymeren Diolkomponente (A)(iv) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen mit einer Molekularmasse von 500 bis 5 000 Dalton gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,

a₃) die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus Stufe a₂) vollständig oder teilweise mit 0,1 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-Komponente (D) mit drei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt, von denen eine mit dem Polyurethan-Preaddukt abreagiert,

a₄) das multifunktionelle Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₃) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säure-Gruppen mit 0,1 bis 1 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) umgesetzt und anschließend

a₅) das neutralisierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₄) in 40 bis 60 Gewichtsteilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gewichtsteile einer Formulierungskomponente (F) enthält, dispergiert

a₆) gegebenenfalls das nur teilweise kettengestoppte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₅) noch mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären

- 8 -

und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt

sowie

5

b) durch die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente aus Stufe a₅) oder Stufe a₆) mit einer Vernetzer-Komponente (H) im Verhältnis 3 : 1 bis 5 : 1, wobei als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten können.

10

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die im Oligo- oder Polyurethan-Polymer enthaltenen Hydroxyl-Gruppen- und/oder Amino-Gruppen zunächst zu einer nichtionischen Hydrophilierung der Bindemittel-Komponente erheblich beitragen, wodurch eine Verringerung der anionischen Hydrophilierung mit Salzgruppen von gewöhnlich 40 bis 50 meq/(100g) Festharz auf 10 bis 20 meq/(100g) ermöglicht wird. Bei der anschließenden Vernetzung reagieren die Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen mit den Isocyanat-Gruppen der Vernetzer-Komponente ab. Bei der Verarbeitung des Zweikomponentensystems nimmt die Zahl der nichtionisch hydrophilierenden Gruppen stetig ab. Das resultierende Polyurethan-Polymer besitzt daher nur einen sehr geringen Anteil an anionischen Gruppen, was zu einer signifikant verringerten Hydrophilie der fertigen Beschichtung führt. Die Herabsetzung der Stabilisierung des Bindemittels im Rahmen der Verarbeitung hat keinen sichtbaren Einfluß auf die Topfzeit. Die Vernetzungsdichte kann über die Anzahl der in der Bindemittel-Komponente enthaltenen Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen und über die Wahl der Vernetzer-Komponente beliebig eingestellt werden. Hohe Vernetzungsdichten führen zu Beschichtungen mit stark verbesserter Chemikalienbeständigkeit. Bedingt durch das Herstellungsverfahren und die

25

30

niedrige Molekularmasse der Bindemittel-Komponente können zudem stark hydrophobe polymere Polyole als Polyurethane Backbones eingesetzt werden, ohne dass grössere Mengen an organischen Lösemitteln zur Verringerung der Viskosität erforderlich sind.

5

Es hat sich überraschenderweise auch gezeigt, dass sich die Vernetzer-Komponente - insbesondere Polyisocyanate ohne permanente hydrophile Modifizierung - sehr leicht durch einfache Emulgiertechniken, beispielsweise durch Verwendung eines mechanischen Rührwerkes oder durch einfaches

10 Mischen der beiden Komponenten per Hand, in die Bindemittel-Komponente einarbeiten lässt, wodurch eine feine homogene Verteilung der Polyisocyanat-Tröpfchen in der Bindemittel-Komponente gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße wässrige hochvernetzte Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem ist definiert durch sein mehrstufiges

15 Herstellungsverfahren. In der Reaktionsstufe a) wird zunächst eine lösemittelfreie oder lösemittelarme Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen hergestellt, die in

20 der Reaktionsstufe b) dann mit einer Vernetzer-Komponente auf Basis wasserdispergierbarer Polyisocyanate weiter zu einem wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem umgesetzt wird.

25 Die Herstellung der Bindemittel-Komponente erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Prepolymer Mixing Process, dem sog. High Solids Process (HSP Technology). Hohe Scherkräfte sind dabei nicht erforderlich, so dass z.B. schnelllaufende Rührer, Dissolver oder Rotor/Stator-Mischer verwendet werden können.

30

Zur Durchführung dieses Verfahrens werden unter Anwendung der in der Polyurethan-Chemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe a₁) 10 bis 50

- 10 -

Gewichtsteile einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A)(i) sowie 0 bis 5 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A)(ii) mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B) unter Zugabe von 0 bis 6 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C) ggf. in Gegenwart
5 eines Katalysators teilweise oder vollständig zur Reaktion gebracht, wobei die Hydroxyl-Gruppen der Komponenten (A)(i) und (A)(ii) teilweise oder vollständig mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B) umgesetzt werden.

10 Die Herstellung des Polyurethan-Preaddukts gemäss Reaktionsstufe a₁) erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass die Komponente (B) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Gemisch aus den Komponenten(A)(i), (A)(ii) und (C) zugesetzt bzw. zudosiert wird oder alternativ dazu das Gemisch aus den Komponenten (A)(i), (A)(ii) und
15 (C) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (B) zugesetzt bzw. zudosiert wird. Zur Verringerung der Viskosität kann in der Reaktionsstufe a₁) eine Lösemittel-Komponente (C) in geringen Mengen eingesetzt werden.

20 Die Polyol-Komponente (A)(i) besteht aus einem höhermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 6 000 Dalton. Als geeignete polymere Polyole können Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate,
25 α,ω -Polymethacrylatdiole, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane, hydroxyfunktionelle Makromonomere, hydroxyfunktionelle Telechele, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton oder geeignete Gemische daraus eingesetzt werden.

30 Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polypropylenglykole, Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane, hydrophob modifizierte Polyetherpolymere bestehend aus verseifungsstabilen

- 11 -

Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder $(AB)_n$ -Struktur, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid repräsentiert, hydrophob modifizierte Polyetherpolyole bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit
5 $A_1A_2A_3$ - oder $(A_1A_2)_n$ -Struktur, wobei A jeweils Polymer-Segmente mit hydrophobierenden Eigenschaften repräsentiert, hydrophob modifizierte statistische Polyetherpolyole bestehend aus verseifungsstabilen statistischen Copolymeren aus mindestens einem hydrophoben Alkylenoxid und Propylenoxid.

10

Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle hydrophob modifizierte Polyetherpolymere bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder $(AB)_n$ -Struktur, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis
15 Polypropylenoxid darstellt, mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 000 Dalton eingesetzt.

20

Geeignete aliphatische oder aromatische Polyester sind beispielsweise Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol und/oder 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol und/oder 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol und/oder 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan sowie 1,6-Hexandisäure bzw. Adipinsäure und/oder 1,2-Benzoldicarbonsäure bzw. Phthalsäure und/oder 1,3-Benzoldicarbonsäure
25 bzw. Isophthalsäure und/oder 1,4-Benzoldicarbonsäure bzw. Terephthalsäure und/oder 5-Sulfoisophthalsäure-Natrium bzw. deren Ester sowie Umsetzungsprodukte aus Epoxiden und Fettsäuren. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3
30 000 Dalton eingesetzt.

- 12 -

Polycaprolactone auf Basis von ϵ -Caprolacton (CAPA-Typen, Fa. Solvay Interlox Ltd.), Polycarbonate auf Basis von Dialkylcarbonaten und Glykolen (Desmophen 2020, Fa. Bayer AG) und Kombinationen (Desmophen C 200, Fa. Bayer AG) daraus gehören ebenfalls zur Gruppe der Polyester.
5 Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle Typen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 000 Dalton eingesetzt.

Als α,ω -Polymethacrylatdiole (TEGO[®] Diol BD 1000, TEGO[®] Diol MD 1000 N, TEGO[®] Diol MD 1000 X, Fa. Tego Chemie Service GmbH) und α,ω -
10 Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane werden bevorzugt lineare bzw. difunktionelle Typen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1000 bis 3 000 Dalton eingesetzt.

Die Komponente (A)(ii) besteht aus einem niedermolekularen Polyol mit
15 zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen mit einer mittleren Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können beispielsweise 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-
20 Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylolpropan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-
25 (hydroxymethyl)-1,3-propandiol bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden. Bevorzugt wird 1,4-Butandiol eingesetzt.

Die Polyisocyanat-Komponente (B) besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit
30 zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete

- 13 -

aliphatische Polyisocyanate können beispielsweise 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanattoluol bzw. Toluoldiisocyanat (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt.

Das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (A) und (B) wird auf einen Wert von 1,25 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,25 eingestellt.

Vorzugsweise werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, um engere Molekularmassen-Verteilungen mit geringerer Uneinheitlichkeit zu erhalten. Dementsprechend werden Polyurethan-Prepolymere mit linearer Struktur bevorzugt, die sich

- 14 -

aus difunktionellen Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten zusammensetzen. Die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere ist relativ niedrig und weitgehend unabhängig von der Struktur der verwendeten Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten.

5

Die Lösemittel-Komponente (C) besteht aus mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten und vorzugsweise mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens, das nach der Herstellung in der Bindemittel-Komponente verbleibt oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt
10 wird. Geeignete Solventien sind beispielsweise hochsiedende und hydrophile organische Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM® der Fa. Dow), niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton, Butanon oder beliebige Gemische daraus. Bevorzugt wird ein hochsiedendes und
15 hydrophiles Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon eingesetzt, das nach der Herstellung in der Dispersion verbleibt und als Koaleszenzhilfsmittel fungiert.

In der nachfolgenden Reaktionsstufe a₂) wird das teilweise oder
20 vollständig abreagierte Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) mit 0,1 bis 1,5 Gewichtsteile einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(iii) und/oder mit 0 bis 8 Gewichtsteilen einer polymeren Diolkomponente (A)(iv) ggf. in Gegenwart eines Katalysators zum entsprechenden Polyurethan-Prepolymer zur Reaktion gebracht.

25

Die Herstellung des Polyurethan-Prepolymers gemäss Reaktionsstufe a₂) erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass die feingemahlene Polyol-Komponente (A)(iii) mit einer mittleren Teilchengröße < 150 µm und die polymere Diolkomponente (A)(iv) innerhalb eines Zeitraumes von einigen
30 Minuten bis zu einigen Stunden dem Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) zugesetzt bzw. zudosiert werden. Das in Reaktionsstufe a₂) eingesetzte Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) kann bei entsprechender

- 15 -

Prozessführung bzw. unvollständiger Umsetzung neben Isocyanat-Gruppen und/oder Polyisocyanat-Monomeren ggf. auch noch freie Hydroxyl-Gruppen aufweisen.

- 5 Die Komponente (A)(iii) besteht aus mindestens einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carbonsäure und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen und einer Molekularmasse von 100 bis 499 Dalton. Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole können beispielsweise Hydroxypivalinsäure (Handelsname HPA, Fa. Perstorp Specialty Chemicals AB), 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolessigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname Bis-MPA, Fa. Perstorp Specialty Chemicals AB), 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolbuttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolvaleriansäure, Citronensäure, Weinsäure, [Tris-(hydroxymethyl)-methyl]-3-aminopropansulfonsäure (TAPS, Fa. Raschig GmbH), Building Blocks auf Basis von 1,3-Propansulfon (Fa. Raschig GmbH) und/oder 3-Mercaptopropansulfonsäure, Natrium-Salz (Handelsname MPS, Fa. Raschig GmbH) eingesetzt werden. Diese Building Blocks können gegebenenfalls auch Amino-Gruppen anstelle von Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren und/oder Bishydroxysulfonsäuren bzw. deren Alkalisalze mit einer Molekularmasse von 100 bis 499 Dalton eingesetzt und insbesondere 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Trimet Technical Products, Inc.).

- 16 -

Die Komponente (A)(iv) besteht aus 0 bis 8 Gewichtsteilen einer polymeren Diolkomponente mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen mit einer Molekularmasse von 500 bis 5 000 Dalton. Bevorzugt werden Umsetzungsprodukte aus Poly-(ethylenoxid[-
5 *co/block/ran*-propylenoxid])-monoalkylethern, einem Diisocyanat und Diethanolamin eingesetzt.

Die Durchführung der Reaktionsstufen a₁) und a₂) ist im Hinblick auf die
10 Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Der Reaktionsansatz wird in den Reaktionsstufen a₁) und a₂) unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen NCO-Gehaltes vorzugsweise bei 60 bis 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C, unter Inertgas-Atmosphäre gerührt. Die
15 erforderlichen Reaktionszeiten liegen im Bereich von einigen Stunden und werden durch Reaktions-Parameter wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der Komponenten und die Temperatur massgebend beeinflusst.

Die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) in den Reaktionsstufen a₁)
20 und/oder a₂) kann in Gegenwart eines für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators erfolgen. Bei Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B). Gebräuchliche Katalysatoren für
25 Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind bspw. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

30 Das anionisch modifizierbare Polyurethan-Prepolymer aus Reaktionsstufe a₂) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe a₃) vollständig oder teilweise mit 0,1 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-

- 17 -

Komponente (D) zur Reaktion gebracht, wobei jeweils nur eine reaktive Gruppe oder Komponente (D) mit einer Isocyanat-Gruppe des Polyurethan-Preaddukts abreagiert. Die Reaktions-Stufe a₃) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C
5 durchgeführt.

Die Kettenstopper-Komponente (D) besteht aus einem Polyol, Polyamin oder Polyaminoalkohol mit drei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären
10 Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton, von denen eine mit dem Polyurethan-Preaddukt abreagiert. Als geeignete Kettenstopper-Komponente (D) können beispielsweise Diethanolamin, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythryt, Kohlenhydrate und/oder deren Derivate eingesetzt werden. Bevorzugt
15 werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyole und/oder Polyamine und/oder Aminoalkohole eingesetzt und insbesondere Diethanolamin, und/oder Trimethylolpropan.

Die Kettenstopper-Komponente (D) wird in einer solchen Menge
20 zugegeben, daß der Kettenstoppungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus den Komponenten (A) und (B) bei 80 bis 100 Equivalent-%, liegt.

Das funktionalisierte und anionisch modifizierbare Polyurethan-Oligomer
25 oder -Polymer aus Reaktionsstufe a₃), das zwei oder mehrere reaktive Gruppen pro Kettenende und eine Gesamtfunktionalität von ≥ 4 aufweist, wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe a₄) mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen zur Reaktion
30 gebracht (direkte Neutralisation). Die Reaktions-Stufe a₄) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 65 °C, insbesondere bei ca. 50 °C, durchgeführt.

- 18 -

Die Neutralisations-Komponente (E) besteht aus einer oder mehreren Basen, die zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen dienen. Sofern die Komponente (A)(iii) bereits in Form ihrer Salze vorliegt, kann auf die Neutralisations-Komponente (E) verzichtet werden. Als geeignete Basen können
5 beispielsweise tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Triisopropylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie
10 Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

Die Neutralisations-Komponente (E) wird in einer solchen Menge zugegeben, dass der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien
15 Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B) und (D) bei 70 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 90 Equivalent-%, liegt. Bei der Neutralisation werden aus den Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen gebildet, die zur anionischen
20 Modifizierung bzw. Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion dienen.

Das funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder Polymer aus Reaktionsstufe a₄) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe a₅) in 40 bis 60 Gew.-Teilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gew.-Teile
25 einer Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann (*in-situ* Formulierung), dispergiert. Die Reaktions-Stufe a₅) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C, insbesondere bei ca. 40 °C, durchgeführt. Bei Bedarf kann das Wasser, welches noch die Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann, auch in das multifunktionelle und anionisch modifizierte
30 Polyurethan-Oligomer oder -Polymer dispergiert werden.

- 19 -

Die Reaktionsstufen a₄) und a₅) können auch so zusammengefasst werden, dass die Komponente (E) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird (indirekte Neutralisation). Bei Bedarf kann auch eine Kombination aus direkter und indirekter Neutralisation angewendet werden.

5

Bei der Dispergierung wird das Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium überführt und bildet dabei eine wässrige Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen aus. Das anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -
10 Polymer bildet dabei entweder Micellen, die an der Oberfläche stabilisierende Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen und im Inneren reaktive Isocyanat-Gruppen aufweisen oder liegt gelöst in der wässrigen Phase vor. Alle kationischen Gegen-Ionen zu den anionischen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen sind im Dispergier-Medium gelöst. Die Begriffe
15 "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, daß neben dispergierten Komponenten mit micellarer Struktur auch solvatisierte und/oder suspendierte Komponenten enthalten sein können.

Der Härtegrad des verwendeten Wassers ist für das Verfahren unerheblich,
20 die Verwendung von destilliertem oder entsalztem Wasser ist daher nicht erforderlich. Hohe Härtegrade bewirken eine weitere Verringerung der Wasseraufnahme der wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystems, ohne deren Material-Eigenschaften negativ zu beeinflussen.

25

Die Formulierungs-Komponente (F) besteht aus Entschäumern, Entlüftern, Gleit- und Verlaufadditiven, strahlenhärtende Additiven, Dispergieradditiven, Substratnetzadditiven, Hydrophobierungsmitteln, Rheologieadditiven wie Polyurethan-Verdicker, Koaleszenzhilfsmitteln,
30 Mattierungsmitteln, Haftvermittlern, Frostschutzmitteln, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakteriziden, Fungiziden, weiteren Polymeren und/oder Polymer-Dispersionen sowie Füllstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln

- 20 -

oder geeignete Kombination daraus. Die einzelnen Formulierungsbestandteile sind dabei als inert zu betrachten.

Das gegebenenfalls nur teilweise kettengestoppte funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder-Polymer aus Reaktionsstufe a₅) wird in der anschließenden Reaktionsstufe a₆) mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsstufe a₆) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C, insbesondere bei ca. 40 °C, durchgeführt.

Die Reaktionsstufen a₅) und a₆) können auch so zusammengefasst werden, dass die Komponente (G) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) besteht aus einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen. Als geeignete Polyamine können beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS[®]) und Ethylendiamin, Addukte aus Salzen der (Meth)acrylsäure und Ethylendiamin, Addukte aus 1,3-Propansulfon und Ethylendiamin oder beliebige Kombination dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere Ethylendiamin eingesetzt.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) wird in einer solchen Menge zugegeben, daß der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B), (D) und (E) bei 0 bis 20 Equivalent-% liegt. Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) kann in vorab entnommenen Anteilen des Wassers im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 verdünnt werden, um

- 21 -

die zusätzliche Exothermie durch die Hydratisierung der Amine zurückzudrängen.

Die (partielle) Kettenverlängerung führt zur Erhöhung der Molekularmasse
5 des Polyurethan-Oligomers bzw. -Polymers. Die Kettenverlängerungs-
Komponente (E) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich
rascher als Wasser. Im Anschluß an die Reaktions-Stufe a₆) werden evtl.
noch vorhandene freie Isocyanat-Gruppen mit Wasser vollständig
kettenverlängert.

10

Der Festkörper-Gehalt an Polyurethan-Oligomer oder -Polymer bestehend
aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) wird auf 35 bis 70 Gew.-
%, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der
wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A)
15 bis (E) und (G) eingestellt.

20

Die mittlere Partikelgröße der Mizellen der wässrigen Bindemittel-
Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) beträgt
10 bis 300 nm, vorzugsweise 50 bis 200 nm.

Die mittlere Molekularmasse des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers
bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) beträgt 1000 bis
20 000 Dalton, vorzugsweise 2000 bis 15000 Dalton.

25 Der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen des Polyurethan-
Oligomers oder -Polymers bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D),
(E) und (G) wird auf 5 bis 25 meq·(100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 10 bis 20
meq·(100 g)⁻¹ eingestellt.

30 Die Bindemittelkomponente liegt in Form einer Dispersion oder
molekulardisperser Lösung niedermolekularer hydroxy- und/oder
aminofunktioneller Oligo- bzw. Polyurethane vor, die mit Wasser

- 22 -

verdünntbar sind und in einem pH-Bereich von 6 bis 9 liegen. Sie können ggf. noch weitere wasserverdünnbare organische Polyhydroxyverbindungen wie wasserlösliche Alkohole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,3-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol, 5 Pentaerythrit oder Zucker enthalten, wodurch die lacktechnischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtung entsprechend modifiziert werden können.

Die Stabilisierung dieser Dispersionen oder Lösungen erfolgt durch die 10 Anwesenheit von ionisch hydrophilen Gruppen, wie z.B. Carboxylat-, Sulfonat-, oder anderen hydrophilen Gruppen, die durch vollständige oder teilweise Neutralisation der entsprechenden Säure-Gruppen erhalten werden.

15 Die Bindemittel-Komponente aus Reaktionsstufe a₅) oder a₆) wird schließlich in der Reaktionsstufe b) mit der ggf. hydrophil modifizierten Vernetzer-Komponente (H) im Verhältnis 3 : 1 bis 5 : 1 zur Reaktion gebracht, wobei die Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-Komponente gegeben wird und man nach der Applikation ein 20 hochvernetztes Polyurethan-Beschichtungssystem mit verringerter Hydrophilie und verbesserter Chemikalienbeständigkeit erhält. Die Reaktionsstufe b) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, insbesondere bei ca. 20 °C, durchgeführt.

25 Die Vernetzer-Komponente (H) besteht aus wasserdispergierbaren Polyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. 30 Geeignet sind insbesondere die in Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-

- 23 -

isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) oder Kombinationen
daraus. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-,
Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan-Gruppen aufweisende
Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren
5 Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum
reduziert wurde. Daneben können auch noch hydrophil modifizierte
Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch Umsetzung von
"Lackpolyisocyanaten" mit Polyethylenglykol zugänglich sind. Als
geeignete Polyisocyanate können beispielsweise handelsübliche HDI-
10 Isocyanurate ohne (Handelsname Rhodocoat WT 2102, Fa. Rhodia AG)
oder mit hydrophiler Modifizierung (Handelsname Basonat P LR 8878, Fa.
BASF AG, Handelsname Desmodur DA bzw. Bayhydur 3100 der Fa. Bayer
AG) eingesetzt werden.

15 Zur Herstellung des gebrauchsfertigen wässrigen hochvernetzten
Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittels wird die Vernetzer-
Komponente (H) ("Härter", Teil B) kurz vor der Verarbeitung in die
Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (G) ("Stammlack",
Teil A) eingemischt. Um ein problemloses Emulgieren zu erreichen,
20 empfiehlt es sich, die Polyisocyanate mit geringen Mengen organischer
Lösemittel wie z.B. Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM[®]),
Butyl(di)glykolacetat oder Butylacetat zu verdünnen. Meistens sind einfache
Emulgiertechniken beispielsweise mit einem mechanischen Rührwerk
(Bohrmaschine mit Rührer) ausreichend, um eine homogene Verteilung der
25 Komponenten zu erreichen. Die Mengen der Bindemittel-Komponente und
der Vernetzer-Komponente werden dabei so bemessen, dass das
NCO/(OH + NH₍₂₎)-Equivalentverhältnis der Isocyanat-Gruppen der Vernetzer-
Komponente und der Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen der Bindemittel-
Komponente auf 1,1 bis 1,6 vorzugsweise 1,2 bis 1,4 eingestellt wird.

30

Es lassen sich auf diese Weise, bedingt durch eine hohe Vernetzungsdichte
in Verbindung mit einer verringerten Hydrophilie, transparente kratzfeste

- 24 -

Beschichtungen mit hervorragenden Eigenschaften erzielen. Dies gilt sowohl im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit als auch in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften verbunden mit einer sehr guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit. Aufgrund des vergleichsweise niedrigen
5 Gehalts an hydrophilen Gruppen in der Bindemittel-Komponente zeichnen sich die Beschichtungen auch durch eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aus.

Die Applikation der erfindungsgemäßen wässrigen hochvernetzten
10 Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssysteme mit verringerter Hydrophilie erfolgt mit den aus der Lacktechnologie bekannten Methoden, wie z.B. Fluten, Gießen, Rakeln, Rollen, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

15 Die Trocknung und Aushärtung der Beschichtungen erfolgt im Allgemeinen bei normalen (Aussen- und Innen-)Temperaturen im Bereich von 5 bis 40 °C, d.h. ohne spezielles Erhitzen der Beschichtung, kann jedoch je nach Anwendung auch bei höheren Temperaturen im Bereich von 40 bis 100 °C erfolgen.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssysteme im Bau- oder im Industrie-Bereich als als formulierte oder unformulierte chemikalienstabile
25 und lichtechte Lack- und/oder Beschichtungssysteme für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen wie z.B. Beton, Gips, Keramik, Ton, Zement, sowie für die Oberflächen von Glas, Gummi, Holz und Holzwerkstoffen, Kunststoff, Metall, Papier, Verbundwerkstoffen, Leder oder als Bindemittel für die Vergütung von hydraulischen Bindemitteln.

30

- 25 -

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssysteme eignen sich ausserdem einzeln oder in Kombination zum Systemaufbau von

- 5 α) Bodenbelägen für den Innenbereich,
 β) Balkonbeschichtungen oder
 γ) Parkdeck- und Parkhausbelägen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

10

Beispiele:

Beispiel 1: Hydroxyfunktionelle Oligourethan-Dispersionen, kettengestoppt mit Trimethylolpropan (TMP)

15

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g Desmophen C 200 mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH·g⁻¹ (Fa. Bayer AG) und 48,88 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80 - 90 °C in Gegenwart von 0,1 g DIBUTYLZINN-DILAUREAT (DBTL) als Katalysator gerührt. Nach Zugabe von 20 2,76 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), 1,93 g 1,4-Butandiol und 15,0 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zum Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 3,99 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

25

Anschließend wurden 24,13 g Trimethylolpropan gelöst in 33,0 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben und der Ansatz für weitere 4 Stunden bei 80-90 °C gerührt, bis der NCO-Wert auf Null gesunken war.

30

- 26 -

Nach dem Abkühlen auf 60°C wurde das Prepolymer mit 1,87 g an Triethylamin (TEA) direkt neutralisiert.

Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 123,67 g Wasser
5 dispergiert.

Es wurde eine stabile Oligourethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

10

Charakteristik	milchig-weiße Flüssigkeit
Festkörper-Gehalt	50 Gew.-%
Ladungsdichte	10,05 mwq·(100 g) ⁻¹
Funktionalität (OH)	4

15

Beispiel 2: Wässriges hochvernetztes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem auf Basis von Beispiel 1

20 Durch Einarbeiten von Rhodocoat WT 2102, welches zuvor mit Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM[®]) mittels eines mechanischen Rührers gemischt wurde (9 :1), erhält man einen Zweikomponenten-Polyurethanklarlack mit einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1,3.

25

- 27 -

Komponente	Gew.-Teile	Beschreibung
TEIL A		
Beispiel 1	991,00	Oligourethan- dispersion
Byk 024	3,00	Entschäumer
Tego Wet 500	3,00	Netzmittel
Edaplan LA413	3,00	Verlaufsadditiv
Gesamt:	1000,00	Stammlack
TEIL B		
Rhodocoat WT 2102 (9:1 in Proglyde DMM)	119,20	wasserdispergier- bares Polyisocyanat
Proglyde® DMM	13,22	Lösemittel
Gesamt:	132,42	Härter

15

Beispiel 3: Hydroxyfunktionelle Oligourethan-Dispersionen, kettengestoppt mit Diethanolamin (DEA)

20 In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g Desmophen C 200 mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH-g⁻¹ (Fa. Bayer AG) und 46,01 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80 - 90 °C in Gegenwart von 0,1 g

25 Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator gerührt. Nach Zugabe von 3,48 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), 2,48 g 1,4-Butandiol und 15,16 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zum Preaddukt wurde die Mischung unter

- 28 -

Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 5,20 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

- 5 Nach dem Abkühlen auf 60 °C wurde das Prepolymer mit 2,36 g an Triethylamin (TEA) direkt neutralisiert.

Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 139,27 g Wasser dispergiert und sofort 21,76 g Diethanolamin (DEA) (50%ige wässrige
10 Lösung) kettengestoppt.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

15	Charakteristik	milchig-weiße Flüssigkeit
	Festkörper-Gehalt	50 Gew.-%
	Ladungsdichte	16,30 meq·(100 g) ⁻¹
	Funktionalität (OH)	4

20 Beispiel 4: Wässriges hochvernetztes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem auf Basis von Beispiel 3

Durch Einarbeiten von Rhodocoat WT 2102, welches zuvor mit Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM[®]) mittels eines mechanischen
25 Rührers gemischt wurde (9 :1), erhält man einen Zweikomponenten-Polyurethanklarlack mit einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1,3.

Komponente	Gew.-Teile	Beschreibung
TEIL A		
Beispiel 3	991,00	Oligourethan-Dispersion
Byk 024	3,00	Entschäumer
Tego Wet 500	3,00	Netzmittel
Edaplan LA 413	3,00	Verlaufsadditiv
Gesamt:	1000,00	Stammlack
TEIL B		
Rhodocoat WT 2102 (9:1 in Proglyde DMM)	119,20	wasserdispergierbares Polyisocyanat
Proglyde® DMM	13,22	Lösemittel
Gesamt:	132,42	Härter

Beispiel 5: Anwendungstechnische Prüfung der Beispiele 2 und 4

Die wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungen wurden mittels Aufziehrakel auf Polyesterfolien aufgezogen (Nassfilmstärke 150 μm). Anschließend wurden die Filme bei Raumtemperatur getrocknet. Nach 7 Tagen wird die Pendeldämpfung nach König (DIN 53 157) bestimmt. Die Beständigkeiten gegen Wasser und diverse Lösemittel sowie die Filmtransparenz wurden ebenfalls nach 7 Tagen Trocknung getestet. Der Film wurde visuell beurteilt.

Die Prüfergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle im einzelnen aufgeführt.

	Prüfung	Trocknung	Bsp. 2	Bsp. 4
5	Pendelhärte nach König [s]	7d RT	106	108
	Filmtransparenz	7d RT	klar	klar
10	Wasserbeständigkeit ¹⁾ (30 min Einwirkung)	7d RT	0	0
	Isopropanol/Wasser ¹⁾ (10 min Einwirkung)	7d RT	0	0
15	Ethanol/Wasser ¹⁾ (10 min Einwirkung)	7d RT	0	0
	Aceton ¹⁾ (10 min Einwirkung)	7d RT	0	0

- 20 ¹⁾ 0 = bestes Ergebnis (ohne Befund)
6 = schlechtestes Ergebnis (Film vollständig abgelöst)

Ansprüche

1. Wässriges hochvernetztes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem, erhältlich durch
- 5 a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen, wobei man
- 10 a₁) 10 bis 50 Gewichtsteile einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A)(i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 5 000 Dalton sowie 0 bis 5 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente
- 15 (A)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder
- 20 Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen unter Zugabe von 0 bis 6 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators teilweise oder vollständig umsetzt,
- 25 a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) mit 0,1 bis 1,5 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(iii) mit einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), die in Gegenwart von Basen
- 30 teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in

- 32 -

Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, mit einer Molekularmasse von 100 bis 499 Dalton und/oder mit 0 bis 8 Gewichtsteilen einer polymeren Diolkomponente (A)(iv) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen mit einer Molekularmasse von 500 bis 5 000 Dalton gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,

5
a₃) die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus Stufe a₂) teilweise oder vollständig mit 0,1 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-Komponente (D) mit drei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt, von denen eine mit dem Polyurethan-Preaddukt abreagiert,

10
a₄) das multifunktionelle Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₃) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säure-Gruppen mit 0,1 bis 1 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) umgesetzt und anschließend

15
a₅) das neutralisierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₄) in 40 bis 60 Gewichtsteilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gewichtsteile einer Formulierungskomponente (F) enthält, dispergiert,

20
a₆) gegebenenfalls das nur teilweise kettengestoppte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₅) noch mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt

25
30
sowie

- 33 -

- b) durch die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente aus Stufe a₅) oder Stufe a₆) mit einer Vernetzer-Komponente (H) im Verhältnis 3 : 1 bis 5 : 1, wobei als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten können.
- 5
- 10 2. Beschichtungssystem nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass als höhermolekulare Polyol-Komponente (A)(i) Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, α,ω -Polymethacrylatdiole, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane, hydroxyfunktionelle Makromonomere, hydroxyfunktionelle Telechele, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton oder geeignete Gemische daraus eingesetzt werden.
- 15
- 20 3. Beschichtungssystem nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass als Komponente (A)(i) lineare bzw. difunktionelle hydrophob modifizierte Polyether-Polyole, bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder (AB)_n-Struktur, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid darstellt, mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton eingesetzt werden.
- 25
- 30 4. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass als Komponente (A)(ii) 1,4-Butandiol eingesetzt wird.

- 34 -

5. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente (A)(iii) eine Bishydroxyalkancarbonsäure
und/oder Bishydroxysulfonsäure bzw. deren Alkalisalze mit einer
5 Molekularmasse von 100 bis 499 Dalton eingesetzt wird.
6. Beschichtungssystem nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Bishydroxyalkancarbonsäure 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-
10 hydroxypropionsäure bzw. Dimethylolpropionsäure eingesetzt wird.
7. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente (A)(iv) Umsetzungsprodukte aus Poly-
15 (ethylenoxid[-*co/block/ran*-propylenoxid])-monoalkylethern, einem
Diisocyanat und Diethanolamin eingesetzt werden.
8. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass als multifunktionelle Kettenstopper-Komponente (D)
aliphatische oder cycloaliphatische Polyole und/oder Polyamine
und/oder Aminoalkohole eingesetzt werden.
9. Beschichtungssystem nach Anspruch 8,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass als multifunktionelle Kettenstopper-Komponente (D)
Diethanolamin und/oder Trimethylolpropan eingesetzt werden.
10. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass als Formulierungs-Komponente (F) Entschäumer, Entlüfter,
Gleit- und Verlaufadditive, strahlenhärtende Additive,

- 35 -

Dispergieradditive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel, Rheologieadditive wie Polyurethan-Verdicker, Koaleszenzhilfsmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere und/oder Polymer-Dispersionen sowie Füllstoffe, Pigmente, Mattierungsmittel oder geeignete Kombination daraus eingesetzt werden.

11. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten.

12. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Äquivalentverhältnis der Komponenten (A) und (B) auf einen Wert von 1,25 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,25, eingestellt wird.

13. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufen a_1) und a_2) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanate üblichen Katalysators durchgeführt werden.

14. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Kettenstopper-Komponente (D) in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass der Kettenstoppungsgrad bezogen auf die

- 36 -

freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus den Komponenten (A) und (B) bei 80 bis 100 Äquivalent-% liegt.

15. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Neutralisations-Komponente (E) in einer solchen Menge zugegeben wird, dass der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-Oligomers- oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B) und (D) bei
10 70 bis 100 Äquivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 90 Äquivalent-% liegt.
16. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
 dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Kettenverlängerungs-Komponente (G) in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B), (D) und (E) bei 0 bis 20 Äquivalent-% liegt.
- 20 17. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
 dadurch gekennzeichnet,
dass der Festkörper-Gehalt an Polyurethan-Oligomer oder -Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) auf 35 bis
25 70 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) eingestellt wird.
- 30 18. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
 dadurch gekennzeichnet,

dass die mittlere Partikelgröße der Mizellen der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) 10 bis 300 nm beträgt.

- 5 19. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyurethan-Oligomer oder -Polymer bestehend aus den
Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) eine mittlere Molekularmasse
von 1 000 bis 20 000 Dalton aufweist.
- 10 20. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass das NCO/(OH+NH₍₂₎)-Äquivalentverhältnis der Isocyanat-
Gruppen der Vernetzer-Komponente und der Hydroxyl- und/oder
15 Amino-Gruppen der Bindemittel-Komponente auf 1,1 bis 1,6,
vorzugsweise 1,2 bis 1,4 eingestellt wird.
21. Verfahren zur Herstellung des wässrigen Zweikomponenten-
Polyurethan-Beschichtungssystems nach den Ansprüchen 1 bis 20,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass man in der Reaktionsstufe
- a₁) die Komponenten (A)(i), (A)(ii), (B) und (C) gegebenenfalls in
Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-
Preaddukt zur Reaktion bringt, wobei die Hydroxyl-Gruppen
25 der Komponenten (A)(i) und (A)(ii) teilweise oder vollständig
mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B) umgesetzt
werden,
- a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Reaktionsstufe a₁) mit den
Komponenten (A)(iii) und (A)(iv) zur Reaktion bringt,
- 30 a₃) das anionisch modifizierbare Polyurethan-Prepolymer aus
Reaktionsstufe a₂) mit der Komponente (D) zur Reaktion
bringt, wobei jeweils nur eine reaktive Gruppe der

- 38 -

Komponente (D) mit einer Isocyanat-Gruppe des Polyurethan-Preaddukts abreagiert,

5 a₄) das funktionalisierte und anionisch modifizierbare Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe a₃), das zwei oder mehrere reaktive Gruppen pro Kettenende und eine Gesamtfunktionalität von ≥ 4 aufweist, zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation mit der Komponente (E) zur Reaktion bringt und anschließend

10 a₅) das funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe a₄) in Wasser, welches gegebenenfalls noch die Komponente (F) enthält, dispergiert,

15 a₆) ggf. das nur teilweise kettengestoppte, funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₅) mit der Komponente (G) zur Reaktion bringt und schließlich

20 b) die Bindemittel-Komponente aus Reaktionstufe a₅) oder Reaktionsstufe a₆) mit der gegebenenfalls hydrophil modifizierten Vernetzer-Komponente (H) zur Reaktion bringt, wobei die Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-Komponente gegeben wird und nach der Applikation ein hochvernetztes Polyurethan-Beschichtungssystem mit verringerter Hydrophilie und verbesserter Chemikalienbeständigkeit erhalten wird.

25

22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Stufen a₄) und a₅) so zusammengefasst werden, dass die Komponente (E) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

30

23. Verfahren nach Anspruche 21,

- 39 -

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Stufen a₅) und a₆) so zusammengefasst werden, dass die
Komponente (G) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man die Reaktionstufen a₁) bis a₃) bei einer Temperatur bei 60
bis 120 °C, vorzugsweise bei 80 bis 100 °C durchführt.

10 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man die Reaktionstufe a₄) bei einer Temperatur von 40 bis 65
°C, vorzugsweise bei ca. 50 °C durchführt.

15 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man die Reaktionsstufen a₅) und a₆) bei 30 bis 50 °C,
vorzugsweise bei ca. 40 °C durchführt.

20 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 26,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass man die Reaktionsstufe b) bei einer Temperatur von 20 bis 40
°C, vorzugsweise bei ca. 20 °C durchführt.

25 28. Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen hochvernetzten
Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssysteme nach den
Ansprüchen 1 bis 20 im Bau- oder im Industrie-Bereich als
formulierte oder unformulierte chemikalienstabile und lichtechte
Lack- und/oder Beschichtungssysteme für die Oberflächen von
30 mineralischen Baustoffen wie z.B. Beton, Gips, Keramik, Ton,
Zement sowie für die Oberflächen von Glas, Gummi, Holz und
Holzwerkstoffen, Kunststoff, Metall, Papier, Verbundwerkstoffen,

- 40 -

Leder oder als Bindemittel für die Vergütung von hydraulischen Bindemitteln.

- 5 29. Verwendung des unformulierten oder formulierten wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystems nach den Ansprüchen 1 bis 20 einzeln oder in Kombination zum Systemaufbau von
- 10 α) Bodenbelägen für den Innenbereich,
 - β) Balkonbeschichtungen oder
 - γ) Parkdeck- und Parkhausbelägen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: ional Application No
PCT/EP 02/11870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/08 C09D175/04 C08G18/66 C08G18/42 C08G18/44 C08G18/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 19 545 A (BAYER AG) 20 November 1997 (1997-11-20) page 2, line 35 -page 3, line 24 page 5, line 2 -page 8, line 31	1, 2, 4-6, 8-17, 19, 20, 28
Y	--- examples 1-3	18
A	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17 December 1986 (1986-12-17) page 2, line 3 -page 14, line 5 examples 1, 20	1, 2, 5, 9, 11, 15-17, 19-28
A	--- DE 41 01 527 A (BAYER AG) 23 July 1992 (1992-07-23) page 2, line 14 -page 6, line 7 example 3 --- -/--	1-29
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 January 2003		Date of mailing of the international search report 31/03/2003
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 Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/11870

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 29 784 A (BAYER AG) 4 January 2001 (2001-01-04) page 2, line 28 -page 6, line 28 example D1 -----	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/11870

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19619545	A	20-11-1997	DE 19619545 A1	20-11-1997
			CA 2205108 A1	15-11-1997
			EP 0807650 A1	19-11-1997
			JP 10081850 A	31-03-1998
			US 5852106 A	22-12-1998
EP 0204938	A	17-12-1986	DE 3516806 A1	13-11-1986
			DE 3661019 D1	01-12-1988
			EP 0204938 A1	17-12-1986
DE 4101527	A	23-07-1992	DE 4101527 A1	23-07-1992
			AT 123040 T	15-06-1995
			BR 9200155 A	06-10-1992
			CA 2059420 A1	20-07-1992
			DE 4111392 A1	15-10-1992
			DE 59202272 D1	29-06-1995
			EP 0496205 A1	29-07-1992
			ES 2073786 T3	16-08-1995
			JP 2909939 B2	23-06-1999
			JP 4337310 A	25-11-1992
			KR 189475 B1	01-06-1999
			US 5387642 A	07-02-1995
			DE 19929784	A
CA 2312163 A1	29-12-2000			
EP 1065228 A2	03-01-2001			
US 6420478 B1	16-07-2002			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11870

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/08 C09D175/04 C08G18/66 C08G18/42 C08G18/44
 C08G18/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G C09D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 19 545 A (BAYER AG) 20. November 1997 (1997-11-20) Seite 2, Zeile 35 -Seite 3, Zeile 24 Seite 5, Zeile 2 -Seite 8, Zeile 31	1, 2, 4-6, 8-17, 19, 20, 28
Y	Beispiele 1-3	18
A	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17. Dezember 1986 (1986-12-17) Seite 2, Zeile 3 -Seite 14, Zeile 5 Beispiele 1, 20	1, 2, 5, 9, 11, 15-17, 19-28
A	DE 41 01 527 A (BAYER AG) 23. Juli 1992 (1992-07-23) Seite 2, Zeile 14 -Seite 6, Zeile 7 Beispiel 3	1-29
	-/--	

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

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Januar 2003	31/03/2003

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 Neugebauer, U
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11870

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 29 784 A (BAYER AG) 4. Januar 2001 (2001-01-04) Seite 2, Zeile 28 -Seite 6, Zeile 28 Beispiel D1 -----	18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19619545	A	20-11-1997	DE 19619545 A1	20-11-1997
			CA 2205108 A1	15-11-1997
			EP 0807650 A1	19-11-1997
			JP 10081850 A	31-03-1998
			US 5852106 A	22-12-1998
EP 0204938	A	17-12-1986	DE 3516806 A1	13-11-1986
			DE 3661019 D1	01-12-1988
			EP 0204938 A1	17-12-1986
DE 4101527	A	23-07-1992	DE 4101527 A1	23-07-1992
			AT 123040 T	15-06-1995
			BR 9200155 A	06-10-1992
			CA 2059420 A1	20-07-1992
			DE 4111392 A1	15-10-1992
			DE 59202272 D1	29-06-1995
			EP 0496205 A1	29-07-1992
			ES 2073786 T3	16-08-1995
			JP 2909939 B2	23-06-1999
			JP 4337310 A	25-11-1992
			KR 189475 B1	01-06-1999
			US 5387642 A	07-02-1995
DE 19929784	A	04-01-2001	DE 19929784 A1	04-01-2001
			CA 2312163 A1	29-12-2000
			EP 1065228 A2	03-01-2001
			US 6420478 B1	16-07-2002