

(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  
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/097737 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 273/18, 275/60, C08G 18/78
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002955
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
19. März 2005 (19.03.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 015 983.1 1. April 2004 (01.04.2004) 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): MAGER, Michael [DE/DE]; Franz-Marc-Str. 54, 51375 Leverkusen (DE). SIMON, Joachim [DE/DE]; Am Broichgraben 62 D, 40589 Düsseldorf (DE). HOMANN, Malte [DE/DE]; Forststr. 22, 51519 Odenthal (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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.



WO 2005/097737 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHER ALLOPHANATES USING ZINC COMPOUNDS AS CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALLOPHANATEN UNTER VERWENDUNG VON ZINK-VERBINDUNGEN ALS KATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyisocyanate prepolymers comprising allophanate structural units, using zinc compounds as catalysts and to the use of said prepolymers for producing polyurethanes and polycarbamides.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten durch Verwendung von Zink-Verbindungen als Katalysatoren sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen.

### Verfahren zur Herstellung von Polyetherallophanaten unter Verwendung von Zink-Verbindungen als Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten durch Verwendung von Zink-Verbindungen als Katalysatoren sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen und Polyharnstoffen.

Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten sind insbesondere deshalb interessant, weil sie bei vergleichsweise niedriger Viskosität einen hohen NCO-Gehalt aufweisen. Sie stellen wertvolle Vernetzer für zweikomponentige Polyurethansysteme dar, mit blockierten NCO-Gruppen können sie darüber hinaus auch in Einkomponenten-Polyurethansystemen eingesetzt werden. Derartige Polyurethansysteme werden in der Regel zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt.

Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten sind prinzipiell bekannt.

In EP-A 303 150 wurde z.B. ein Verfahren zur Herstellung aliphatischer Allophanate beschrieben, welches bei hohen Temperaturen ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) ohne die Verwendung von Katalysatoren durchgeführt wird. Die notwendige rasche Erwärmung und das Abkühlen sind jedoch in der Praxis, d.h. bei großen Ansätzen, kaum umsetzbar.

In EP-A 712 840 wird die Verwendung von Zink-Verbindungen wie Zinkstearat, Zinkoctoat, Zinknaphtenat und Zinkacetylacetonat als Katalysatoren für die Allophanatisierung beschrieben. Bei diesem Verfahren werden allerdings NCO- und OH-gruppenfreie Urethane für die Allophanatisierung eingesetzt. Darüber hinaus muss das für die Herstellung der Urethane eingesetzte Polyisocyanat stets verschieden zu dem für die (nachfolgende) Allophanatisierung eingesetzten sein. Die Herstellung von Allophanaten auf Basis von Polyhydroxyverbindungen wie Polyetherpolyolen als alleiniger organischer Hydroxylverbindung ist nach diesem Verfahren nicht möglich.

In EP-A 0 682 012 sind u.a. Prepolymere auf Basis von 1 - 4 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyethern und Diisocyanaten beschrieben, welche unter Verwendung von Zinn(II)-Verbindungen mit einem Überschuss der Diisocyanate zu den entsprechenden Allophanaten umgesetzt werden können. Allerdings können Zinn(II)-Verbindungen nur unzureichend deaktiviert werden, so dass die erhaltenen Produkte bei Lagerung eine Zunahme der Viskosität und eine Abnahme des NCO-Gehaltes zeigen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von (cyclo)aliphatischen Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten, welches

zu Produkten mit deutlich verbesserter Lagerstabilität, insbesondere verbesserter Viskositätsstabilität führt.

Überraschend wurde nun gefunden, dass (cyclo)aliphatische Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten hergestellt werden können, indem man die Allophanatisierung mit  
5 Zink(II)-Verbindungen, bevorzugt Zinkalkanoaten, als Katalysatoren durchführt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten, bei dem

- a) ein oder mehrere aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate mit
- b) einer oder mehreren Polyhydroxyverbindungen

10 zu einem NCO-funktionellen Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden und dessen so gebildete Urethangruppen unter weiterer Umsetzung mit

- c) Polyisocyanaten, welche verschieden von denen aus a) sein können und
- d) Zink(II)-Verbindungen als Katalysatoren

teilweise oder vollständig allophanatisiert werden.

15 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) sowie  $\omega,\omega'$ -Diisocyanato-1,3-dimethyl-  
20 cyclohexan ( $H_6$ XDI).

Bevorzugt werden in den Komponenten a) und c) Hexandiisocyanat (Hexamethylendiisocyanat, HDI), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) und/oder 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) als Polyisocyanate eingesetzt. Ein ganz besonders bevorzugtes Polyisocyanat ist HDI.

25 Bevorzugt werden in a) und c) die gleichen Polyisocyanate eingesetzt.

Als Polyhydroxyverbindungen der Komponente b) können alle dem Fachmann bekannten Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, welche bevorzugt eine mittlere OH-Funktionalität > 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), Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole sowie Polythioetherpolyole sein. Bevorzugte Polyhydroxyverbindungen sind Substanzen der vorstehend genannten Art auf Polyetherbasis.

- 5 Bevorzugt weisen diese Polyetherpolyole zahlenmittlere Molekulargewichte  $M_n$  von 300 bis 2000 g/mol, besonders bevorzugt 1000 bis 12000, ganz besonders bevorzugt 2000 bis 6000 g/mol auf.

Ferner besitzen sie bevorzugt eine mittlere OH-Funktionalität von  $\geq 1,9$ , besonders bevorzugt  $\geq 1,95$ .

Die OH-Funktionalität dieser Polyether ist dabei bevorzugt  $< 6$ , besonders bevorzugt  $< 4$ .

- 10 Solche Polyetherpolyole sind in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Starter-Molekülen unter Basenkatalyse oder durch Einsatz von Doppelmetallcyanidverbindungen (DMC-Verbindungen) zugänglich.

- Besonders geeignete Polyetherpolyole der Komponente b) 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).
- 15

- Solche Polyetherpolyole haben dabei eine besonders enge Molekulargewichtsverteilung, d.h. eine Polydispersität ( $PD = M_w/M_n$ ) von 1,0 bis 1,5 und/oder eine OH-Funktionalität  $\geq 1,9$ . Bevorzugt weisen die genannten Polyetherpolyole eine Polydispersität von 1,0 bis 1,5 und eine OH-Funktionalität von größer 1,9 auf, besonders bevorzugt größer oder gleich 1,95 auf.
- 20

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.

- 25 Geeignete Starter-Moleküle für die Herstellung von Polyetherpolyolen sind beispielsweise einfache, niedermolekulare Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen 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.

Bevorzugte Starter-Moleküle zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Alkoxylierung, insbesondere nach dem DMC-Verfahren, sind einfache Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3- und Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethylhexandiol-1,3, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren oder niedermolekulare Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger Polyhydroxyverbindungen.

Die Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Polyurethan-Prepolymere erfolgt durch Umsetzung der Polyhydroxyverbindungen der Komponente b) mit überschüssigen Mengen der Polyisocyanate aus a). Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 140°C, bevorzugt bei 40 bis 100°C, gegebenenfalls unter der Verwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie beispielsweise Zinn-Seifen, z.B. Dibutylzinndilaurat, oder tertiären Aminen, z.B. Triethylamin oder Diazabicyclooctan.

Die Allophanatisierung erfolgt dann anschließend durch Umsetzung der isocyanatgruppenhaltigen Polyurethan-Prepolymere mit Polyisocyanaten c), welche gleich oder verschieden zu denen der Komponente a) sein können, wobei geeignete Katalysatoren d) zur Allophanatisierung zugesetzt werden. Anschließend können zur Stabilisierung noch saure Additive zugesetzt werden, bevor überschüssiges Polyisocyanat z.B. durch Dünnschichtdestillation oder Extraktion aus dem Produkt entfernt wird.

Das Molverhältnis der OH-Gruppen der Verbindungen der Komponente b) zu den NCO-Gruppen der Polyisocyanate aus a) und c) beträgt bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 20, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 15, ganz besonders bevorzugt 1 : 5 bis 1 : 15.

Bevorzugt werden in d) als Katalysatoren Zink(II)-alkanoate eingesetzt. Bevorzugte Zink(II)-alkanoate sind solche auf Basis von 2-Ethylhexansäure sowie den linearen, aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Carbonsäuren. Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Komponente d) sind Zn(II)bis(2-ethylhexanoat), Zn(II)bis(n-oktoat), Zn(II)bis(stearat) oder deren Mischungen.

Diese Allophanatisierungskatalysatoren werden typischerweise in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, eingesetzt. Bevorzugt werden 5 bis 500 ppm des Katalysators, besonders bevorzugt 20 bis 200 ppm, eingesetzt.

Die optional eingesetzten sauren Additive sind Lewis-Säuren (Elektronenmangelverbindungen) oder Brønstedt-Säuren (Protonensäuren) oder solche Verbindungen sein, welche unter Reaktion mit Wasser derartige Säuren freisetzen.

Dies können beispielsweise anorganische oder organische Säuren oder auch neutrale Verbindungen wie Säurehalogenide oder Ester sein, welche mit Wasser zu den entsprechenden Säuren reagieren. Genannt seien hier insbesondere Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphorsäureester, Benzoylchlorid, Isophthalsäuredichlorid, p-Toluolsulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Dichloressigsäure und 2-Chlorpropionsäure.

Sofern überhaupt saure Additive verwendet werden sind dies bevorzugt organische Säuren wie Carbonsäuren oder Säurehalogenide wie Benzoylchlorid oder Isophthalyldichlorid.

Die vorgenannten sauren Additive können auch zur Deaktivierung des Allophanatisierungskatalysators eingesetzt werden. Sie verbessern darüber hinaus die Stabilität der erfindungsgemäß hergestellten Allophanate, z.B. bei thermischer Belastung während der Dünnschichtdestillation oder auch nach der Herstellung bei Lagerung der Produkte.

Die sauren Additive werden in der Regel mindestens in einer solchen Menge zugegeben, dass das Molverhältnis der sauren Zentren des sauren Additivs zu den aktiven Zentren des Katalysators mindestens 1:1 beträgt. Vorzugsweise wird jedoch ein Überschuss des sauren Additivs zugesetzt.

Die Dünnschichtdestillation ist das bevorzugte Verfahren zur Abtrennung von überschüssigem Diisocyanat, und sie 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).

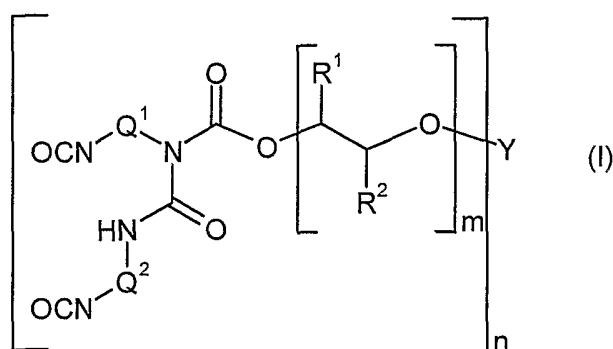
Die gesamten Verfahrensschritte können gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel durchgeführt werden. Als inerte Lösungsmittel sind dabei solche zu verstehen, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mit den Edukten reagieren. Beispiele sind Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Toluol, Xylol, aromatische oder (cyclo-)aliphatische Kohlenwasserstoffgemische oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Umsetzungen jedoch lösemittelfrei durchgeführt.

Die Zugabe der beteiligten Komponenten kann sowohl bei der Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Prepolymere als auch bei Allophanatisierung in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die Zugabe des Polyetherpolyols b) zum vorgelegten Polyisocyanat der Komponenten a) und c) und schließlich die Zugabe des Allophanatisierungs-Katalysators d).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Polyisocyanate der Komponenten a) und c) in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und, gegebenenfalls unter Rühren, auf 40 bis 100°C erwärmt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden unter Rühren dann

die Polyhydroxyverbindungen der Komponente b) zugegeben und solange gerührt, bis der theoretische NCO-Gehalt des nach der gewählten Stöchiometrie zu erwartenden Polyurethan-Prepolymers erreicht oder geringfügig unterschritten ist. Jetzt wird der Allophanatisierungs-Katalysator d) zugegeben und die Reaktionsmischung solange auf 50 und 100°C erwärmt, bis der gewünschte NCO-Gehalt erreicht oder geringfügig unterschritten ist. Nach Zugabe von sauren Additiven als Stabilisatoren wird das Reaktionsgemisch abgekühlt oder direkt der Dünnschichtdestillation zugeführt. Dabei wird das überschüssige Polyisocyanat bei Temperaturen von 100 bis 160°C und einem Druck von 0,01 bis 3 mbar bis auf einen Restmonomergehalt von weniger als 1 %, bevorzugt weniger als 0,5 %, abgetrennt. Nach der Dünnschichtdestillation kann gegebenenfalls weiterer Stabilisator zugegeben werden.

Die in dem beanspruchten Verfahren gebildeten Allophanate entsprechen typischerweise der allgemeinen Formel (I),



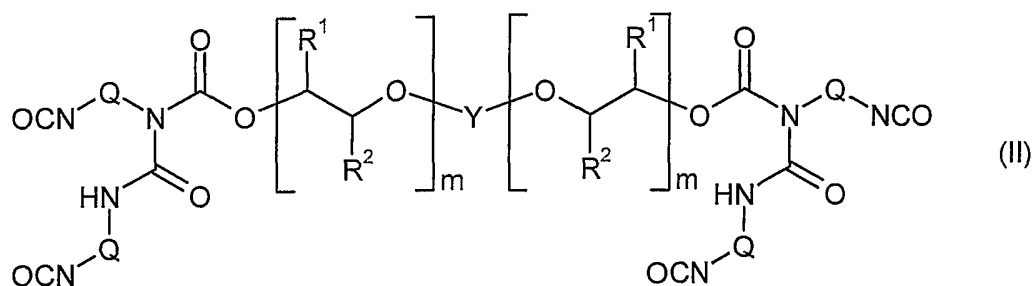
worin

- 15  $Q^1$  und  $Q^2$  unabhängig voneinander für den Rest eines linearen und/oder cyclischen aliphatischen Diisocyanats der genannten Art, bevorzugt  $-(CH_2)_6-$ , stehen,
- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest stehen, wobei  $R^1$  und  $R^2$  bevorzugt Wasserstoff und/oder Methylgruppen sind,
- 20  $Y$  der Rest eines Starter-Moleküls der genannten Art mit einer Funktionalität von 2 bis 6 ist, und somit

n für einen Wert von 2 bis 6 steht, welche durch Verwendung von verschiedenen Starter-Molekülen selbstverständlich auch keine ganze Zahl sein muss, sowie

m bevorzugt so vielen Monomereinheiten entspricht, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des der Struktur zugrunde liegenden Polyethers 300 bis 20000 g/mol beträgt.

Vorzugsweise werden Allophanate erhalten, welche der allgemeinen Formel (II) entsprechen,



worin

10 Q für den Rest eines linearen und/oder cyclischen aliphatischen Diisocyanats der genannten Art, bevorzugt  $-(CH_2)_6-$ , steht,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest stehen, wobei  $R^1$  und  $R^2$  bevorzugt Wasserstoff und/oder Methylgruppen sind,

15 Y für den Rest eines difunktionellen Starter-Moleküls der genannten Art steht und

m so vielen Monomereinheiten entspricht, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des der Struktur zugrunde liegenden Polyethers 300 bis 20000 g/mol beträgt.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Allophanate haben typischerweise zahlenmittlere Molekulargewichte von 700 bis 50000 g/mol, bevorzugt 1500 bis 15000 g/mol und besonders bevorzugt 1500 bis 8000 g/mol.

Die erfindungsgemäß hergestellten Allophanate haben typischerweise Viskositäten bei 23°C von 500 bis 100000 mPas, bevorzugt 500 bis 50000 mPas, besonders bevorzugt von 1000 bis 7500 mPas und ganz besonders bevorzugt von 1000 bis 3500 mPas.



Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte zeichnen sich insbesondere durch ihre Viskositätsstabilität aus. Die Viskositätszunahme nach 7 Tagen Lagerung bei 50°C beträgt bevorzugt weniger als 10 %.

Die erfindungsgemäßen Allophanate können beispielsweise zur Herstellung von Polyurethanen, Polyharnstoffen oder Polyurethanharnstoffen eingesetzt werden, indem man sie mit geeigneten Polyolen bzw. Polyaminen oder auch einer Mischung aus beidem zur Reaktion bringt. Die Umsetzung kann dabei bei Raumtemperatur oder darunter, aber auch bei erhöhten Temperaturen erfolgen (Einbrennen). Die so erhaltenen Polyurethane bzw. Polyharnstoffe sind ihrerseits wieder besonders geeignet als Beschichtung.

10 Daher sind Beschichtungsmittel ein weiterer Gegenstand der Erfindung, welche

A) ein oder mehrere der erfindungsgemäßen Allophanate und

B) mindestens ein Di- oder Polyol und/oder

C) mindestens ein lineares und/oder cyclisches, aliphatisches, araliphatisches und/oder aromatisches Di- oder Polyamin

15 enthalten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Allophanate zeichnen sich durch eine sehr gute Verträglichkeit mit den zuvor genannten Komponenten B) und C) aus. Insbesondere führt die Kombination von A) und C) zu homogenen (Polyharnstoff-) Beschichtungen.

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

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

25

### Beispiele

Sofern nicht abweichend erwähnt sind alle Prozentangaben als Gewichtsprozent zu verstehen.

Die Bestimmung der NCO-Gehalte erfolgte durch Rücktitration von im Überschuss zugesetztem Di-n-butylamin mit Salzsäure.

- 5 Die Viskositäten wurden mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Haake bei 23°C bestimmt.

Die Farbzahl wurde nach DIN EN 1557 (Hazen) ermittelt.

### Vergleichsbeispiel 1

- 10 Zu 275,5 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden zunächst 120 mg einer 10 %igen Lösung von Isophthalsäuredichlorid in n-Butylacetat gegeben, danach wurde die Mischung unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 324,3 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt worden war (Gehalt ungesättigter Gruppen < 0,01 meq/g, Molgewicht 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, theoretische Funktionalität 2). Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 20,7 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach  
15 Zugabe von 50 mg Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat) gerührt, um die Allophanatisierung vollständig, d.h. bis zu einem NCO-Gehalt von 18,4 %, durchzuführen.

Unter Verwendung dieses Katalysators verlief die Allophanatisierung jedoch nur unvollständig und auch nach fortgesetztem Rühren (ca. 8 Stunden) wurde nur ein NCO-Gehalt von 19,7 % erreicht.

20 Vergleichsbeispiel 2

- 275,5 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden unter Rühren auf 100°C erwärmt. Danach wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 324,4 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt worden war (Gehalt ungesättigter Gruppen < 0,01 meq/g, Molgewicht 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, theoretische Funktionalität 2). Die Reaktionsmischung wurde  
25 danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 20,7 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 50 mg Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der NCO-Gehalt bei 18,4 % lag (ca. 6 Stunden). Nach Zugabe von 50 mg Isophthalsäuredichlorid wurde das überschüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei ca. 0,5 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Die Allophanatisierung verlief nahezu vollständig und es wurde ein klares, farbloses Produkt mit einem NCO-Gehalt von 5,47 % und einer Viskosität von 3725 mPas (23°C) erhalten.

### **Beispiel 1**

Zu 275,5 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden zunächst 120 mg einer 10 %igen Lösung von Isophthalsäuredichlorid in n-Butylacetat gegeben, danach wurde die Mischung unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 324,3 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt worden war (Gehalt ungesättigter Gruppen < 0,01 meq/g, Molgewicht 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, theoretische Funktionalität 2). Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 20,7 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 50 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der NCO-Gehalt bei 18,4 % lag (ca. 6 Stunden). Nach Zugabe von 50 mg Isophthalsäuredichlorid wurde das überschüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei ca. 0,5 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Die Allophanatisierung verlief nahezu vollständig und es wurde ein klares, farbloses Produkt mit einem NCO-Gehalt von 5,75 % und einer Viskosität von 3360 mPas (23°C) erhalten.

### **Beispiel 2**

Analog Beispiel 1, wurden 275,5 g 1,6-Hexandiisocyanat und 324,3 g eines Polypropylenglycols in Gegenwart von 50 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) umgesetzt und vor der Dünnschichtdestillation mit 50 mg Isophthalsäuredichlorid stabilisiert, allerdings mit dem Unterschied, dass auf die Zugabe von Isophthalsäuredichlorid zum 1,6-Hexandiisocyanat verzichtet wurde.

Es wurde ein klares, farbloses Produkt mit einem NCO-Gehalt von 5,75 % und einer Viskosität von 4230 mPas (23°C) erhalten.

### **Beispiel 3**

502,4 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 297,5 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt worden war (Molgewicht 1000 g/mol, OH-Zahl 112 mg/KOH/g, theoretische Funktionalität 2). Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 28,2 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 70 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der

NCO-Gehalt bei 25,1 % lag. Nach Zugabe von 40 mg Dibutylphosphat wurde das überschüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei ca. 0,5 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Es wurde ein farbloses Produkt mit einer Hazen-Farbzahl von 0, einem NCO-Gehalt von 8,95 % und einer Viskosität von 3500 mPas (23°C) erhalten.

5 **Beispiel 4:**

Zu 336,0 g 1,6-Hexandiisocyanat wurden zunächst 120 mg einer 10 %igen Lösung von Isophthalsäuredichlorid in n-Butylacetat gegeben, danach wurde die Mischung unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nun wurden innerhalb von ca. 3 Stunden 263,8 g eines Polypropylenglycols zugegeben, welcher mittels DMC-Katalyse (Basen-frei) hergestellt worden war (Gehalt ungesättigter  
10 Gruppen < 0,01 meq/g, Molgewicht 2000 g/mol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, theoretische Funktionalität 2) aufwies. Die Reaktionsmischung wurde danach solange auf 100°C erwärmt, bis ein NCO-Gehalt von 26,1 % erreicht war. Nun wurde die Temperatur auf 90°C vermindert und die Reaktionsmischung nach Zugabe von 50 mg Zink(II)bis(2-ethylhexanoat) solange gerührt, bis der NCO-Gehalt bei 24,3 % lag. Nach Zugabe von 50 mg Isophthalsäuredichlorid wurde das über-  
15 schüssige 1,6-Hexandiisocyanat bei 0,6 mbar und 140°C mittels Dünnschichtdestillation entfernt.

Es wurde ein farbloses, klares Produkt mit einem NCO-Gehalt von 6,45 % und einer Viskosität von 2860 mPas (23°C) erhalten.

**Beispiel 5:**

Je 50 g der nach Vergleichsbeispiel 2 bzw. Beispiel 1 hergestellten Allophanate wurden in einer  
20 fest verschlossenen Glasflasche bei 50°C in einem Trockenschrank gelagert. Wie den nachstehenden Werten zu entnehmen ist, stieg die Viskosität des erfindungsgemäß hergestellten Allophanats dabei nur geringfügig (< 8 %) und der NCO-Gehalt nahm kaum ab (< 2,1 %), während die mit dem Zinn-Katalysator hergestellte Probe einen großen Viskositätsanstieg (~ 50 %) zeigte:

## Allophanat aus Beispiel 1:

	0 Tage	7 Tage	14 Tage
NCO-Gehalt [%]	5,75	5,71	5,63
Viskosität (23°C) [mPas]:	3360	3440	3620

5

## Allophanat aus Vergleichsbeispiel 2:

	0 Tage	7 Tage	14 Tage
NCO-Gehalt [%]	5,47	5,31	5,29
Viskosität (23°C) [mPas]:	3725	4400	5570

10

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten, bei dem
  - a) ein oder mehrere aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate mit
  - 5 b) einer oder mehreren Polyhydroxyverbindungenzu einem NCO-funktionellen Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden, dessen so gebildete Urethangruppen unter weiterer Umsetzung mit
  - c) Polyisocyanaten, welche verschieden von denen aus a) sein können und
  - d) Zink(II)-Verbindungen als Katalysatoren10 teilweise oder vollständig allophanatisiert werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Komponenten a) und c) Polyisocyanate vom selben Typ verwendet werden.
3. Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Komponenten a) und c) Hexamethylendiisocyanat als Polyisocyanat verwendet wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Komponente b) Polyetherpolyole eingesetzt werden.
- 20 5. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Komponente d) als Zink-Katalysatoren für die Allophanatisierung Zink(II)-Alkanoate auf Basis von 2-Ethylhexansäure und/oder den linearen, aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Carbonsäuren eingesetzt werden.
- 25 6. Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten erhältlich nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verwendung der Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten nach Anspruch 6 zur Herstellung von Beschichtungen, Verklebungen und/oder Dichtungen.

8. Beschichtungsmittel enthaltend
  - A) ein oder mehrere Polyisocyanat-Prepolymere mit Allophanat-Struktureinheiten gemäß Anspruch 6 und
  - B) mindestens ein Di- oder Polyol und/oder
  - 5 C) mindestens ein lineares und/oder cyclisches, aliphatisches, araliphatisches und/oder aromatisches Di- oder Polyamin.
9. Substrate beschichtet mit Beschichtungen erhältlich aus Polyisocyanat-Prepolymeren mit Allophanat-Struktureinheiten gemäß Anspruch 6.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002955

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C273/18 C07C275/60 C08G18/78				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C08G				
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				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	EP 0 000 194 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BAYER AG) 10 January 1979 (1979-01-10) examples 1b,1e -----	1-9		
X	GB 994 890 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 10 June 1965 (1965-06-10) example 5 page 2, line 73 - line 87 -----	1-9		
X	EP 0 712 840 A (BAYER AG) 22 May 1996 (1996-05-22) cited in the application claim 1 column 2, line 37 - line 41 column 3, line 39 - line 55 column 5, line 32 - line 34 examples 1,2 ----- -/--	1,3-9		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.                 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                 </td> </tr> </table>			<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.
<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 :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *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.                      *&amp;* document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			*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
*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  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">3 June 2005</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">14/06/2005</p>			
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  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Fitz, W</p>			



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002955

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 738 991 A (NARAYAN ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) examples 1-3,9,10; table 1 column 1, line 55 column 9, line 2 - line 3 -----	1-9
A	EP 0 682 012 A (BAYER AG) 15 November 1995 (1995-11-15) cited in the application claim 1 -----	1,6-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002955

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0000194	A	10-01-1979	DE 2729990 A1	18-01-1979
			AT 355558 B	10-03-1980
			AT 476578 A	15-08-1979
			BR 7804138 A	20-03-1979
			DD 138315 A5	24-10-1979
			DE 2860048 D1	13-11-1980
			EP 0000194 A1	10-01-1979
			ES 471337 A1	16-01-1979
			IT 1105225 B	28-10-1985
			JP 1369609 C	25-03-1987
			JP 54014921 A	03-02-1979
			JP 61036508 B	19-08-1986
			US 4160080 A	03-07-1979
GB 994890	A	10-06-1965	NONE	
EP 0712840	A	22-05-1996	DE 4441176 A1	23-05-1996
			CA 2162832 A1	19-05-1996
			DE 59505189 D1	08-04-1999
			EP 0712840 A1	22-05-1996
			ES 2129731 T3	16-06-1999
			JP 8245544 A	24-09-1996
			US 5672736 A	30-09-1997
US 4738991	A	19-04-1988	CA 1319208 C	15-06-1993
			EP 0277487 A2	10-08-1988
EP 0682012	A	15-11-1995	DE 4416321 A1	16-11-1995
			AT 172714 T	15-11-1998
			CA 2148783 A1	10-11-1995
			DE 59504030 D1	03-12-1998
			EP 0682012 A1	15-11-1995
			ES 2123176 T3	01-01-1999
			JP 7304724 A	21-11-1995
			US 6392001 B1	21-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002955

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C07C273/18 C07C275/60 C08G18/78

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C07C C08G

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	EP 0 000 194 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BAYER AG) 10. Januar 1979 (1979-01-10) Beispiele 1b,1e	1-9
X	GB 994 890 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 10. Juni 1965 (1965-06-10) Beispiel 5 Seite 2, Zeile 73 - Zeile 87	1-9
X	EP 0 712 840 A (BAYER AG) 22. Mai 1996 (1996-05-22) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 41 Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 55 Spalte 5, Zeile 32 - Zeile 34 Beispiele 1,2	1, 3-9
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

3. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/002955

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 738 991 A (NARAYAN ET AL) 19. April 1988 (1988-04-19) Beispiele 1-3,9,10; Tabelle 1 Spalte 1, Zeile 55 Spalte 9, Zeile 2 - Zeile 3 -----	1-9
A	EP 0 682 012 A (BAYER AG) 15. November 1995 (1995-11-15) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1,6-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002955

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0000194	A	10-01-1979	DE 2729990 A1	18-01-1979
			AT 355558 B	10-03-1980
			AT 476578 A	15-08-1979
			BR 7804138 A	20-03-1979
			DD 138315 A5	24-10-1979
			DE 2860048 D1	13-11-1980
			EP 0000194 A1	10-01-1979
			ES 471337 A1	16-01-1979
			IT 1105225 B	28-10-1985
			JP 1369609 C	25-03-1987
			JP 54014921 A	03-02-1979
			JP 61036508 B	19-08-1986
			US 4160080 A	03-07-1979
			GB 994890	A
EP 0712840	A	22-05-1996	DE 4441176 A1	23-05-1996
			CA 2162832 A1	19-05-1996
			DE 59505189 D1	08-04-1999
			EP 0712840 A1	22-05-1996
			ES 2129731 T3	16-06-1999
			JP 8245544 A	24-09-1996
			US 5672736 A	30-09-1997
US 4738991	A	19-04-1988	CA 1319208 C	15-06-1993
			EP 0277487 A2	10-08-1988
EP 0682012	A	15-11-1995	DE 4416321 A1	16-11-1995
			AT 172714 T	15-11-1998
			CA 2148783 A1	10-11-1995
			DE 59504030 D1	03-12-1998
			EP 0682012 A1	15-11-1995
			ES 2123176 T3	01-01-1999
			JP 7304724 A	21-11-1995
			US 6392001 B1	21-05-2002