

(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. April 2006 (20.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/040003 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)

[DE/AT]; Mariatrosterstrasse 247, A-8044 Graz (AT).
VÖLKER, Achim [DE/DE]; Isenburgring 11, 63069
Offenbach (DE). **WANGO, Jörg** [AT/AT]; Waldweg 16,
A-8142 Wundschuh (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010410

(74) **Anwalt: DECKERS, Hellmuth, Alexander;** Bahnhofstrasse 26 A, 55218 Ingelheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. September 2005 (27.09.2005)

(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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

04023925.3 7. Oktober 2004 (07.10.2004) EP

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

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CYTEC SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH** [AT/AT]; Bundesstrasse 175, A-8402 Werndorf (AT).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **ARZT, Anton** [AT/AT]; Arztlweg 13, A-8430 Neutillmitsch (AT). **BURKL, Julius** [AT/AT]; Peter-Rosegger-Strasse 38A, A-8053 Graz (AT). **GARBER, Gudrun** [AT/AT]; Tobisegg 132, A-8503 St. Josef (AT). **PETRITSCH, Gerlinde** [AT/AT]; Mantscha 79, A-8054 Graz (AT). **SCHAFHEUTLE, Markus**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** ACID GROUPS-CONTAINING POLYURETHANE RESINS

(54) **Bezeichnung:** POLYURETHANHARZE MIT SÄUREGRUPPEN

(57) **Abstract:** The invention relates to acid groups-containing polyurethane resins comprising partially unsaturated oil A derived components, of olefinically unsaturated aliphatic acids B or the anhydrides B' thereof, of compounds C comprising functional groups reactive with the acid groups or acid anhydride groups selected from epoxide, hydroxyl, mercaptan and amino groups which react, when brought into contact with the compounds B or B', with an ester, thioester or an acid amide group formation, wherein the compound C is selected from compounds C" additionally containing sulphonic or carboxylic acid groups activated by electron-attracting substituents and compounds C' additionally containing at least one hydroxyl group which remains intact during the reaction with compounds B and B', at least 25 mass % of compounds C containing the compounds C" and multifunctional isocyanates D. A method for producing said products, the use thereof in the form of catalysts for curing hydroxyl groups-containing binders with aminoplast resins and storable varnishes containing said catalysts are also disclosed.

(57) **Zusammenfassung:** Wasserverdünnbare Polyurethanharze mit Säuregruppen, wobei die Polyurethanharze Bausteine enthalten abgeleitet von Ölen A, die zumindest teilweise ungesättigt sind, von olefinisch ungesättigten aliphatischen Säuren B oder deren Anhydriden B', von Verbindungen C mit gegenüber Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen reaktiven funktionellen Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Mercaptangruppen und Aminogruppen, die beim Umsetzen mit den Verbindungen B oder B' unter Bildung einer Estergruppe, einer Thioestergruppe oder einer Säureamidgruppe reagieren, wobei die Verbindungen C ausgewählt sind aus Verbindungen C", die zusätzlich Sulfonsäuregruppen oder durch elektronenziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppen enthalten, und Verbindungen C, die zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, die bei der Reaktion mit den Verbindungen B oder B' erhalten bleibt, und wobei mindestens ein Massenanteil von 25 % der Verbindungen C aus Verbindungen C" besteht, und multifunktionellen Isocyanaten D, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysatoren bei der Härtung von Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemitteln mit Aminoplastharzen, und Einbrennlacke, die diese Katalysatoren enthalten

WO 2006/040003 A1



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.

Polyurethanharze mit Säuregruppen

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Polyurethanharze mit Säuregruppen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung als Katalysatoren für die Härtung von Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemitteln mit Melamin-Formaldehyd-Harzen.

Die Härtung von Harzen, die Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen enthalten, kann bei Raumtemperatur mit multifunktionellen Verbindungen wie Isocyanaten erfolgen, wobei der Isocyanathärter erst unmittelbar vor der Applikation oder sogar erst bei der Applikation zugesetzt wird (Zwei-Komponenten-Bindemittel). Es ist auch möglich, Härter einzusetzen, die erst bei erhöhter Temperatur aktiv werden (Ein-Komponenten-Bindemittel), wobei dann die Vermischung von Harz und Härter bereits vor der Applikation erfolgen kann und die fertig formulierten Bindemittel eine ausreichende Lagerstabilität besitzen. Zur Beschleunigung der Härtungsreaktion bei erhöhter Temperatur werden meist Katalysatoren zugesetzt. Der Zusatz von Katalysatoren ist stets erforderlich, wenn als Härtungsmittel mit niedrigen aliphatischen linearen und verzweigten Alkoholen mit einem bis vier Kohlenstoffatomen zumindest teilweise verätherte Aminoplastharze, also Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Aminoplastbildnern wie Melamin, Guanaminen, Harnstoffen oder deren Mischungen, eingesetzt werden. Die bei der Härtung ablaufende Umätherungsreaktion wird üblicherweise sauer katalysiert. Als Katalysatoren werden bevorzugt organische Säuren wie para-Toluolsulfonsäure oder deren Derivate eingesetzt. Solche niedermolekularen Verbindungen können jedoch aus dem gehärteten Lackfilm extrahiert werden, sie unterliegen auch als niedermolekulare Verbindungen dem Chemikaliengesetz und der Neustoffverordnung.

Es besteht daher die Aufgabe, Katalysatoren bereitzustellen, die wegen ihres makromolekularen Charakters nicht aus dem gehärteten Lackfilm extrahiert werden können, und die zumindest gleich gute Wirksamkeit wie die bekannten Katalysatoren aufweisen. Ferner sollen sie die mechanischen und chemischen Eigenschaften des gehärteten Lackfilms nicht ungünstig beeinflussen und nicht zu Verfärbungen oder Glanzabfall des Lackfilms führen.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem von pflanzlichen oder tierischen Ölen abgeleitete Ausgangsstoffe zur Synthese von Polyurethanen verwendet werden, wobei diese im Mittel

jeweils mindestens eine Säuregruppe im Molekül aufweisen, die für die Härtung von Aminoplastharzen katalytische Wirksamkeit aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind daher wasserverdünnbare Polyurethanharze **ABCD** mit Säuregruppen, wobei die Polyurethanharze Bausteine enthalten abgeleitet von Ölen **A**, die
5 zumindest teilweise ungesättigt sind, von olefinisch ungesättigten aliphatischen Säuren **B** oder deren Anhydriden **B'**, von Verbindungen **C** mit gegenüber Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen reaktiven funktionellen Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Mercaptangruppen und Aminogruppen, die beim Umsetzen mit den
10 Verbindungen **B** oder **B'** unter Bildung einer Estergruppe, einer Thioestergruppe oder einer Säureamidgruppe reagieren, wobei die Verbindungen **C** ausgewählt sind aus Verbindungen **C''**, die zusätzlich Sulfonsäuregruppen oder durch elektronenanziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppen enthalten, und Verbindungen **C'**, die zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, die bei der Reaktion mit den Verbindungen **B** oder **B'** erhalten
15 bleibt, und wobei mindestens ein Massenanteil von 25 % der Verbindungen **C** aus Verbindungen **C''** besteht, und multifunktionellen Isocyanaten **D**.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wasserverdünnbarer, Säuregruppen enthaltender Polyurethanharze **ABCD** umfassend die Schritte a) Propfen eines
20 Öls **A** mit einer olefinisch ungesättigten aliphatischen Säure **B** oder dem Anhydrid **B'** einer derartigen Säure, b) polymer-analoge Umsetzung des Addukts **AB** aus dem Schritt a) mit einer Verbindung **C** mit gegenüber Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen reaktiven funktionellen Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Mercaptangruppen und Aminogruppen, die beim Umsetzen mit den Verbindungen **B** oder **B'** unter Bildung einer
25 Estergruppe, einer Thioestergruppe oder einer Säureamidgruppe reagieren, wobei die Verbindungen **C** ausgewählt sind aus Verbindungen **C''**, die zusätzlich Sulfonsäuregruppen oder durch elektronenanziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppen enthalten, und Verbindungen **C'**, die zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, die bei der Reaktion mit den Verbindungen **B** oder **B'** erhalten bleibt, wobei mindestens ein Massenanteil
30 von 25 % der Verbindungen **C** aus Verbindungen **C''** besteht, und wobei der Einsatz der Verbindungen **C'** dann bevorzugt ist, wenn das Pflöpfprodukt **AB** selbst frei von Hydroxylgruppen ist oder bei der Reaktion der Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen im

Pfropfprodukt **AB** keine Hydroxylgruppen entstanden sind, und c) Addition der Produkte **ABC** an die multifunktionellen Isocyanate **D** unter Urethanbildung.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung der wasserverdünnbaren Polyurethanharze **ABCD** als Katalysator bei der Härtung von Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemitteln mit Aminoplastharzen, und Einbrennlacke enthaltend Hydroxylgruppen aufweisen Bindemittel, Aminoplastharze und die wasserverdünnbaren Polyurethanharze **ABCD**.

Die Acidität der Säuregruppe wird über ihren pKa-Wert gemessen; ist der pKa-Wert niedriger als der von Essigsäure, so ist deren Acidität größer als die von Essigsäure.

Geeignete Öle **A** sind sämtliche trocknenden und halbtrocknenden Öle mit mindestens einer olefinischen Doppelbindung pro Molekül, insbesondere Öle mit einer Jodzahl von 100 cg/g bis 200 cg/g, beispielsweise Sojaöl, Leinöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Tallöl, Baumwollsaatöl, Safloröl, Perillaöl und Mohnöl. Ebenfalls geeignet sind tierische Öle wie Heringsöl, Menhadenöl oder Sardinenöl. Besonders bevorzugt sind Leinöl, Perillaöl, Holzöl und Tallöl.

Geeignete Säuren **B** sind insbesondere Maleinsäure, deren Anhydrid, Acryl- und Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure, sowie Tetrahydrophthal-säure und deren Anhydrid.

Geeignete Verbindungen **C** enthalten gegenüber Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen reaktive funktionelle Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Mercaptan-gruppen und Aminogruppen, die beim Umsetzen mit den Verbindungen **B** oder **B'** unter Bildung einer Estergruppe, einer Thioestergruppe oder einer Säureamidgruppe reagieren, wobei die Verbindungen **C** ausgewählt sind aus Verbindungen **C''**, die zusätzlich Sulfonsäuregruppen oder durch elektronenanziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppen enthalten, und Verbindungen **C'**, die zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, die bei der Reaktion mit den Verbindungen **B** oder **B'** erhalten bleibt, und wobei mindestens ein Massenanteil von 25 % der Verbindungen **C** aus Verbindungen **C''** besteht.

Geeignet sind daher solche Verbindungen **C1**, die unter Ringöffnung oder unter erneuter Bildung der cyclischen Struktur mit cyclischen Säureanhydriden reagieren, wie beispielsweise

Hydroxy(alkylen)amine mit mindestens einer primären Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe, Verbindungen **C2**, die mit Säureanhydriden unter Addition und Bildung einer Hydroxylgruppe reagieren, wie Epoxidverbindungen, und Verbindungen **C3**, die mit Säuren unter Addition oder Veresterung reagieren und mindestens eine nicht unter den Bedingungen der Umsetzung unter Veresterung mit Säuren reagierende Hydroxylgruppe enthalten, beispielsweise eine sekundäre oder tertiäre Hydroxylgruppe. Verbindungen dieser Klassen **C1**, **C2** und **C3** enthalten zusätzlich entweder mindestens eine Sulfonsäuregruppe oder durch elektronenanziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppe und bilden dann die Klasse **C''**, oder zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe, die bei der Reaktion mit den Verbindungen **B** oder **B'** erhalten bleibt, und fallen dann in die Klasse **C'**. Mindestens ein Massenanteil von 25 %, bevorzugt mindestens 30 %, und insbesondere mindestens 40 % der Verbindungen **C** sind solche Verbindungen **C''**, die mindestens eine Säuregruppe enthalten, die bewirkt, daß die Verbindung **C** eine stärkere Säure als Essigsäure ist, wie durch elektronenabziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppen oder besonders bevorzugt Sulfonsäuregruppen. Geeignete Verbindungen **C'** sind beispielsweise Äthanolamin, 2- und 3-Propanolamin und N,N-Bis-2-hydroxyäthyl-diaminoäthan. Eine geeignete Verbindung **C''** ist insbesondere Taurin.

Geeignete mehrfunktionelle Isocyanate **D** sind aliphatische und aromatische Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, insbesondere Diisocyanate wie aliphatische lineare, verzweigte und cyclische Isocyanate wie 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,2,4,- und 2,4,4-Trimethylhexandiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) und Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan (HMDI), und aromatische Isocyanate wie 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat oder deren Gemisch, Bis-(4-isocyanatophenyl)methan, Tetramethylxylylendiisocyanat sowie die isomeren 1,5-, 1,8- und 2,3-Naphthalindiisocyanate.

Die gemäß der Erfindung erhältlichen sauren wasser verdünnbaren Polyurethanharze lassen sich unter anderem in Mischungen von wasser verdünnbaren Bindemitteln und insbesondere als Katalysatoren bei der Härtung von Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemitteln mit Aminoplastharzen verwenden. Dabei ist es bevorzugt, daß der Quotient der Masse des

wasserverdünnbaren Polyurethanharzes und der Masse des Aminoplastharzes 0,5 % bis 10 % beträgt.

5 Bevorzugt weisen die Polyurethanharze einen Massenanteil an Säuregruppen von 0,5 cg/g bis 5 cg/g, besonders bevorzugt von 1,0 cg/g bis 4,0 cg/g, und insbesondere von 1,5 cg/g bis 3 cg/g. Der Massenanteil an Säuregruppen wird berechnet durch Division der Masse der Säuregruppen (-SO₃H für Sulfonsäuren, -COOH für Carbonsäuregruppen; dabei werden auch die ionisierten Säuregruppen in der protonisierten Form in die Berechnung einbezogen) im Harz durch die Masse des Harz-Festkörpers. Die Angabe erfolgt in "cg/g" oder "%".

10 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert. In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten
15 Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung).

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines Addukts aus Leinöl und Maleinsäureanhydrid

20 880 g Leinöl wurden mit 220 g Maleinsäureanhydrid (MSA) gemischt. Diese Mischung wurde unter Rührung und Stickstoffatmosphäre langsam auf 210 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der Ansatz so lange gehalten, bis durch Titration des wäßrigen Extrakts mit Methylorange als Indikator kein freies MSA mehr nachweisbar war. Anschließend wurde auf Raumtemperatur
25 abgekühlt.

Beispiel 2: Addition von Taurin an das Leinöl-Maleinsäureanhydrid-Addukt

30 9,8 g Taurin wurden in einer Mischung 8,9 g Äthanolamin und 10 g entionisiertem Wasser in der Wärme (ca. 80 °C) gelöst. Nach vollständiger Auflösung wurde diese Lösung mit 30,4 g Triäthylamin (TEA) versetzt. Zu dieser zweiphasigen Mischung wurde bei 80 °C mit langsam steigender Temperatur, wobei das siedende Triäthylamin kondensiert und der Reaktionsmischung wieder zugeführt wurde, 110 g des Produktes aus Beispiel 1 über 90 Minuten

zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde bis auf maximal 180 °C aufgeheizt und das TEA-Wasser-Azeotrop abdestilliert, wobei das TEA im Kreislauf geführt wurde. Nachdem 140 g Wasser aus dem Reaktionsgut entfernt waren, wurde das TEA durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt ein viskoses Harz mit einer Säurezahl von 37,4 mg/g und einer Aminzahl von weniger als 0,4 mg/g, das klar in Wasser löslich war. Eine Lösung von 10 g des Harzes in 100 g der Lösung wies einen pH-Wert von 3,9 auf.

Beispiel 3: Herstellung einer wäßrigen Dispersion eines sauren Polyurethanharzes

30 g des Harzes aus Beispiel 2 und 10 g Rizinusöl wurden mit 6 g N-Methylpyrrolidon gemischt und auf ca. 40 °C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden 6 g Toluylendiisocyanat gegeben. Dabei wurde unter Ausnutzung der Exothermie auf 70 °C bis 72 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde so lange gehalten, bis eine Isocyanatkonzentration von 1,6 % bis 1,65 % erreicht war. Dann wurden 2,3 g Diäthanolamin zugegeben und eingerührt. Dabei war eine Erwärmung bis 82 °C zu beobachten. Nach erneutem Abkühlen auf 70 °C wurde das Harz mit 87,8 g entionisiertem Wasser verdünnt. Man erhielt eine sehr feinteilige Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 34 % und einem pH-Wert, gemessen an einer Lösung von 10 g des Harzes in 100 g der Lösung von 7,2.

Beispiel 4: wäßrige Dispersion eines hochmolekularen kettenverlängerten Polyurethanharzes

30 g des Harzes aus Beispiel 2 und 30 g Rizinusöl wurden in 11 g N-Methylpyrrolidon gemischt und auf 40 °C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden zunächst 4 g Toluylendiisocyanat und sofort danach 8,4 g Isophorondiisocyanat gegeben. Unter Ausnutzung der Exothermie wurde die Mischung auf 70 °C bis 72 °C erwärmt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis die Isocyanatkonzentration zwischen 1,8 % und 1,9 % lag. Bei Erreichen dieser Konzentration wurde das Harz mit 109,7 g erwärmten (70 °C) und entionisiertem Wasser dispergiert. Sofort danach wurde mit einer Lösung aus 2,6 g Isophorondiamin in 12,6 g entionisiertem Wasser kettenverlängert. Nach einer Nachrührzeit von 120 Minuten erhielt man eine feinteilige Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 36 %, einer Viskosität (23 °C, 25 s⁻¹) von 87 mPa·s und einem pH-Wert von 7,6, gemessen an einer Lösung von 10 g des Harzes in 100 g der Lösung. Der Massenanteil an Säuregruppen (Sulfonsäuregruppen) betrug ca. 2,0 cg/g.

Beispiel 5: LackprüfungKlarlack:

5 Aus 75,71g ®Macrynal VSM 2872/70 BAC (Hydroxylgruppen enthaltendes Acrylharz), 42,90 g
®Maprenal VMF 3924/70B (mit Methanol und n-Butanol veräthertes hochreaktives
Melaminharz gelöst in n-Butanol; beide Surface Specialties Germany GmbH & Co KG), 28,50 g
®Setalux 91756 (Acrylatharz; Akzo Nobel Resins NV, Hydroxylzahl 90 mg/g), sowie den
Stabilisatoren 2,50 g ®Tinuvin 384 und 1,20 g ®Tinuvin 123 (Ciba Specialty Chemicals), 45,00 g
10 Methoxypropylacetat, und 0,20 g ®Byk 310 (Untergrundbenetzungsadditiv, Byk Chemie GmbH)
wurde ein Klarlack mit einer Spritzviskosität entsprechend einer Auslaufzeit von 27 s formuliert,
gemessen in einem DIN 4 Becher bei 23 °C (DIN 53 211).

Vergleichs-Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion:

15 VK1: Para-Toluolsulfonsäure ("PTSA", Allied Signal-Riedel de Haën), gelöst zu einer
50 %igen Lösung in iso-Butanol.

VK2: mit einem Amin blockierte Dodecylbenzolsulfonsäure (®Nacure 5225, King Industries)

20 Der Massenanteil w_K des Katalysators ist bezogen auf die Masse des Feststoffs in dem
Aminoplasthärter ®Maprenal VMF 3924. Der Katalysator (VK1, $w_K = 1\%$ und VK2, $w_K =$
0,8 % und die erfindungsgemäßen Dispersion gemäß Beispiel 4, $w_K = 4\%$) wird zu dem fertig
formulierten Klarlack gegeben.

25

Vorbereitung der Prüfbleche

Entfettete Gradientenbleche aus gewalztem Stahl (DIN 1624, 400 mm × 100 mm, Dicke
0,8 mm) wurden mit dem nachstehend beschriebenen lösungsmittelhaltigen Primer besprüht
30 (mit einem Luftdruck von 4 bar = 0,4 MPa), die beschichteten Bleche wurden während
25 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

Der Primer wurde formuliert aus 34,90 g ®Vialkyd AN 951/70SNA (Polyesterharz, Surface Specialties Germany GmbH & Co. KG), 16,30 g Titan Dioxid-Pigment vom Rutiltyp (Kronos Titan), 16,30 g Ruß (®Printex 300, DegussaHüls AG), 16,30 g ®Blanc fixe micro (Sachtleben), 0,25 g ®Aerosil 380 (feinteilige Kieselsäure, DegussaHüls AG), 2,00 g 2-Äthylhexanol, 6,50 g Methoxypropylacetat und 6,10 g ®Solvesso 150 (Aromatengemisch mit einer mittleren Siedetemperatur von 150 °C, Exxon Chemicals), die gemeinsam in einer Perlmühle bei 50 °C und 7000 min⁻¹ während dreißig Minuten gemahlen wurden. Dann wurden 0,20 g ®Additol XL (Surface Specialties Germany GmbH & Co. KG, Verlaufshilfsmittel), 14,80 g ®Maprenal MF 590/55iBX (Melamin-Vernetzerharz, Surface Specialties Germany GmbH & Co. KG), und 2,30 g Isobutanol zugefügt, die Mischung wurde bei 2000 min⁻¹ weitere 20 Minuten bei 25 °C bis 30 °C gerührt. Die Viskosität wurde dann durch Zusatz von weiterem Lösungsmittel auf 27 bis 30 Sekunden Auslaufzeit aus einem 4 mm-Becher (DIN 53211; 23 °C) zum Spritzen eingestellt.

Die Dicke des eingebrannten Lackfilms betrug 40 µm bis 50 µm.

Auf diese Primer/Füller-Schicht wurde eine Grundierung aus einem wäßrigen Schwarzlack ("Smaragdschwarz", DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG) aufgesprüht mit einem Druck von 0,4 MPa bis 0,5 MPa (4 bis 5 bar); man erhielt eine Trockenfilmdicke von 13 µm bis 17 µm nach Trocknen während fünf Minuten bei Raumtemperatur und fünf Minuten bei 80 °C.

Danach wurde der Klarlack gemäß der oben angegebenen Rezeptur bei 0,4 MPa (4 bar) Luftdruck aufgesprüht und 20 Minuten bei 140 °C eingebrannt zu einer Trockenfilmdicke von 35 µm bis 45 µm.

An diesen Blechen wurde das Aussehen ("Wave Scan", langwelliger und kurzwelliger Anteil), der Glanz, die Härte, die Elastizität sowie die Säure- und Lösungsmittelbeständigkeit beurteilt.

Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit (Amtec-Kistler-Test) und der Empfindlichkeit auf Überbrennen wurden galvanisch verzinnte Bleche (180 mm × 105 mm, Dicke 0,24 mm) auf dieselbe Weise mit dem Primer beschichtet und eingebrannt; für den Test auf Überbrennen wurde anschließend weitere 60 Minuten bei 140 °C eingebrannt. Nach Abkühlen der Bleche auf Raumtemperatur wurden der Basislack und der Klarlack aufgebracht, die Beschichtung wurde bei 140 °C während 20 Minuten eingebrannt.

Prüfgrößen und Prüfmittel:

- 5
1. Oberfläche: Ein Gerät "wave scan plus *laboratory*" der Firma BYK-Gardner in D-82534 Geretsried
2. Glanz: Glanzmeßgerät Micro-Tri-Gloss der Fa. Byk-Gardner
3. Haftung: Gitterschnitt mit 1 mm Schnittabstand, gemäß der EN ISO 2409 Methode, auf die Schnittfläche wurden Streifen von ®TESA 4651 Klebeband der Firma Beiersdorf, Hamburg, aufgeklebt und abgezogen, Beurteilung 0: bester Wert, 5 schlechteste Haftung
- 10
4. Säuretest mit wäßriger Schwefelsäurelösung (Massenanteil von H₂SO₄ in der Lösung 10 %) Die beschichteten Gradientenbleche wurden auf einen auf 60 °C vorgeheizten Gradientenofen gelegt (Ofen 2615 der Firma BYK-Gardner), mit einer Eppendorf Multipipette (4780) wurde jede Minute ein 50 µl - Tropfen dieser Säure während einer Testzeit von 30 Minuten auf das geheizte Blech aufgetragen, danach wird das Blech mit entionisiertem Wasser abgewaschen. Die Bewertung wird nach 24 Stunden Ruhe bei Raumtemperatur vorgenommen. Die Einwirkzeit bis zur ersten Schädigung der Klarlackschicht (4.1), bis zur völligen Zerstörung der Klarlackschicht (4.2), bis zur ersten Schädigung der Basislackschicht (4.3) und bis zur völligen Zerstörung des Aufbaus aus Basislack und Klarlack (4.4) wurden als Werte notiert.
- 15
- 20
- 25
5. Chemische Beständigkeit gemäß der DaimlerChrysler Testmethode PBODC 371 A: Ein Gradientenofen Typ 2615 der Firma BYK-Gardner wurde auf 30 °C bis 80 °C aufgeheizt, auf ein lackiertes Prüfblech wurden Lösungen der Chemikalien gemäß der Tabelle 1 aufgebracht, anschließend wurde das Blech für 30 Minuten auf den Gradientenheiztisch gelegt.

Tabelle 1 Prüfchemikalien und Prüfbedingungen

Substanz	Volumen in μl	Temperaturbereich in $^{\circ}\text{C}$	Segmentabstand
H_2SO_4 ¹	25	30 bis 74	1
Pankreatin ²	50	30 bis 74	2
Baumharz ³	25	30 bis 74	2
Wasser ⁴	250	30 bis 74	2

5

10

Temperaturdifferenz : 1 K pro Heizelement.

Zum Entfernen des Baumharzes nach der Einwirkung wurde das beschichtete Blech nach Abkühlen auf 25 $^{\circ}\text{C}$ mit Waschbenzin gereinigt; alle anderen Chemikalien wurden durch Abspülen mit kaltem Wasser (15 $^{\circ}\text{C}$) entfernt.

15

Nach 24 Stunden Ruhe der Bleche wurde ausgewertet, indem die niedrigste Temperatur ermittelt wurde, bei der eine erste Schädigung des Klarlacks durch die betreffende Chemikalie zu sehen war

*1 Schwefelsäure, p. A. , Massenanteil der Säure in der Lösung 1 %

2 Pankreatin (Fa. Merck GmbH, Darmstadt, Art. 7130) verrieben in einem Porzellanmörser mit der gleichen Masse an entionisiertem Wasser

3 Baumharz (DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG, Wuppertal)

20

4 entionisiertes Wasser

6. Elastizität:

wird geprüft mit einer "Erichsen Tiefungsprüfmaschine 202"; Angabe der Eindrucktiefe, bei der der Lackfilm nicht abreißt

25

7. Kratzfestigkeit:

wird bestimmt mit einer Amtec-Kistler Autowaschanlage gemäß DIN 55668.

Die verzinneten Bleche werden eingesetzt für 10 Waschzyklen. Danach werden die Bleche abgespült und der Glanz gemäß Test 2. wird direkt danach und nach Tempern bei 60 $^{\circ}\text{C}$ während 2 Stunden (sogenannte "reflow"-Bedingung) gemessen.

30

Rezeptur des Klarlacks:

75,71 kg eines hydroxyfunktionellen Acrylatharzes (@Viacryl VSC 2872, Surface Specialties Germany GmbH & Co. KG, Hydroxylzahl 145 mg/g, Festkörper-Massenanteil 70 %, gelöst in Butylacetat) und 28,5 kg eines hydroxyfunktionellen Acrylatharzes (@Setalux 91756, Akzo Nobel Resins NV, Hydroxylzahl 90 mg/g) wurden mit Lichtschutzmittel, 35 kg Methoxypropylacetat als weiterem Lösungsmittel, und 42,9 kg von einem mit Methanol und Butanol veräthertem Melamin-Formaldehydharz (@Maprenal VMF 3924, Festkörper-Massenanteil 70 %, gelöst in n-Butanol, mittlerer Polymerisationsgrad 1,5) zu einem Klarlack mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 54 % formuliert. Die Auslaufzeit (DIN-Becher, 4 mm, 23 °C) betrug 36 Sekunden, sie wurde durch Zugabe von weiteren 10 kg Methoxypropylacetat auf 27,5 s eingestellt (Festkörper-Massenanteil 51 %). Dieser Klarlack wurde in vier Portionen geteilt, und als die oberste Schicht auf die gemäß der obenstehenden Beschreibung vorbereiteten Bleche aufgesprüht.

Nach dem Einbrennen wurden die Erichsen-Tiefung (6), die Säurebeständigkeit (4), der Glanz (2), die Oberflächenqualität (1), die Chemikalienbeständigkeit (5), die Kratzfestigkeit (7) und die Haftung (3) bestimmt, vergleichend zu einer nicht katalysierten Klarlack-Zusammensetzung.

Dabei wurden die folgenden Resultate erhalten:

20

Tabelle 2 Ergebnisse der Lackprüfung

	Katalysator	ohne	DDBSA	PTSS	Harz aus Beispiel 4
	Trockenfilmdicke in µm				
5	Primer	40	43	40	47
	Basislack	16	16	16	15
	Klarlack	42	44	34	42
	Ericksentiefung in mm				
10		8,8	5,5	3,4	6,6
	Säurebeständigkeit in min				
	gemäß 4.1	7	10	11	11
	gemäß 4.2	13	13	13	16
15	gemäß 4.3	14	13	13	16
	gemäß 4.4	16	14	14	17
	Wave scan				
	Langwelligkeit horizontal	5,0	7,5	20,9	5
20	Kurzwelligkeit horizontal	9,0	36,1	49,1	8,8
	Glanz				
	Beobachtungswinkel 20°	89,4	90,7	87,5	90
	Beobachtungswinkel 60°	93,6	94,3	93,7	94,6
25	Chemikalien-Beständigkeit auf einem Gradientenofen in °C				
	Schwefelsäure 1% soll 55 °C	36	37	37	44
	Pankreatin soll 55 °C	56	60	59	57
30	Baumharz soll 45 °C	37	49	61	47
	Wasser soll 80 °C	58	>80	>80	>80
	Amtec-Kistler Autowaschanlage				
	Glanz, 20°, Ausgangswert	89,6	90	89,3	88
35	Glanz, 20°, nach 10 Zyklen	61,5	55	75,5	60
	Glanz 20°, nach 10 Zyklen und 2 h Tempern bei 60 °C	60	60	73	74
	Haftung				
	Klarlack auf Basislack	0	0	5	0

40 Aus den Lackprüfungen ergibt sich, daß die mit dem Harz des Beispiels 4 katalysierten Klarlacke durchweg bessere Ergebnisse in den Tests zeigen; lediglich bei der Kratzfestigkeit im Waschanlagentest ohne nachfolgende Erholung "reflow" zeigt sich ein kleiner Vorteil für den mit para-Toluolsulfonsäure katalysierten Klarlack.

45 Das Ziel, einen polymeren Katalysator für die Härtung von Einbrennlacken mit Aminoplastharzen zur Verfügung zu stellen, der den bekannten niedermolekularen Katalysatoren ebenbürtig ist, wurde erreicht.

Patentansprüche:

1. Wasserverdünnbare Polyurethanharze mit Säuregruppen, wobei die Polyurethanharze Bausteine enthalten abgeleitet von Ölen **A**, die zumindest teilweise ungesättigt sind, von olefinisch ungesättigten aliphatischen Säuren **B** oder deren Anhydriden **B'**, von Verbindungen **C** mit gegenüber Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen reaktiven funktionellen Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Mercaptangruppen und Aminogruppen, die beim Umsetzen mit den Verbindungen **B** oder **B'** unter Bildung einer Estergruppe, einer Thioestergruppe oder einer Säureamidgruppe reagieren, wobei die Verbindungen **C** ausgewählt sind aus Verbindungen **C''**, die zusätzlich Sulfonsäuregruppen oder durch elektronenanziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppen enthalten, und Verbindungen **C'**, die zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, die bei der Reaktion mit den Verbindungen **B** oder **B'** erhalten bleibt, und wobei mindestens ein Massenanteil von 25 % der Verbindungen **C** aus Verbindungen **C''** besteht, und multifunktionellen Isocyanaten **D**.
2. Wasserverdünnbare Polyurethanharze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Massenanteil an Säuregruppen von 0,5 cg/g bis 5 cg/g aufweisen.
3. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Polyurethanharze nach Anspruch 1, umfassend die Schritte
- a) Propfen eines Öls **A** mit einer olefinisch ungesättigten aliphatischen Säure **B** oder dem Anhydrid **B'** einer derartigen Säure,
 - b) polymer-analoge Umsetzung des Addukts **AB** aus dem Schritt a) mit einer Verbindung **C** mit gegenüber Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen reaktiven funktionellen Gruppen ausgewählt aus Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, Mercaptangruppen und Aminogruppen, die beim Umsetzen mit den Verbindungen **B** oder **B'** unter Bildung einer Estergruppe, einer Thioestergruppe oder einer Säureamidgruppe reagieren, wobei die Verbindungen **C** ausgewählt sind aus Verbindungen **C''**, die zusätzlich Sulfonsäuregruppen oder durch elektronenanziehende Substituenten aktivierte Carbonsäuregruppen enthalten, und Verbindungen **C'**, die zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, die bei der Reaktion mit den Verbindungen **B** oder **B'**

erhalten bleibt, wobei mindestens ein Massenanteil von 25 % der Verbindungen **C** aus Verbindungen **C''** besteht, und

c) Addition der Produkte **ABC** an die multifunktionellen Isocyanate **D** unter Urethanbildung.

5

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **C'** dann eingesetzt werden, wenn das Pflöpfprodukt **AB** selbst frei von Hydroxylgruppen ist oder bei der Reaktion der Säuregruppen oder Säureanhydridgruppen im Pflöpfprodukt **AB** keine Hydroxylgruppen entstanden sind.

10

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt a) Öle **A** mit einer Jodzahl von 100 cg/g bis 200 cg/g eingesetzt werden.

15

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren **B** Maleinsäure oder deren Anhydrid eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung **C''** Taurin eingesetzt wird.

20

8. Verwendung der wasserverdünnbaren Polyurethanharze gemäß Anspruch 1 als Katalysator bei der Härtung von Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemitteln mit Aminoplastharzen.

25

9. Einbrennlacke enthaltend Hydroxylgruppen aufweisen Bindemittel, Aminoplastharze und die wasserverdünnbaren Polyurethanharze gemäß Anspruch 1.

10. Einbrennlacke nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Quotient der Masse des wasserverdünnbaren Polyurethanharzes und der Masse des Aminoplastharzes 0,5 % bis 10 % beträgt.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/010410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G18/08 C08G18/32 C08G18/36 C08G18/38 C09D175/04
C09D133/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200257 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2002-531980 XP002320917 & JP 2002 128857 A (NIPPON KAYAKU KK) 9 May 2002 (2002-05-09) abstract</p>	1-10
A	<p>EP 0 272 524 A (VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT) 29 June 1988 (1988-06-29) page 2, line 28 - page 3, line 38 example 1</p>	1-10
A	<p>EP 1 026 186 A (SOLUTION AUSTRIA GMBH) 9 August 2000 (2000-08-09) page 2, line 14 - line 54 example 1</p>	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

15 December 2005

Date of mailing of the international search report

23/12/2005

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

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/010410

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2002128857	A	09-05-2002	NONE		
EP 0272524	A	29-06-1988	AT	388382 B	12-06-1989
			AT	341486 A	15-11-1988
			DE	3781537 D1	08-10-1992
			JP	63191865 A	09-08-1988
EP 1026186	A	09-08-2000	AT	409134 B	27-05-2002
			AT	14399 A	15-10-2001
			JP	2000226428 A	15-08-2000
			US	6359060 B1	19-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010410

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C08G18/08 C08G18/32 C08G18/36 C08G18/38 C09D175/04
C09D133/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200257 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2002-531980 XP002320917 & JP 2002 128857 A (NIPPON KAYAKU KK) 9. Mai 2002 (2002-05-09) Zusammenfassung	1-10
A	EP 0 272 524 A (VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT) 29. Juni 1988 (1988-06-29) Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 38 Beispiel 1	1-10
A	EP 1 026 186 A (SOLUTION AUSTRIA GMBH) 9. August 2000 (2000-08-09) Seite 2, Zeile 14 - Zeile 54 Beispiel 1	1-10



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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Dezember 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/2005

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

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010410

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2002128857	A	09-05-2002	KEINE		
EP 0272524	A	29-06-1988	AT	388382 B	12-06-1989
			AT	341486 A	15-11-1988
			DE	3781537 D1	08-10-1992
			JP	63191865 A	09-08-1988
EP 1026186	A	09-08-2000	AT	409134 B	27-05-2002
			AT	14399 A	15-10-2001
			JP	2000226428 A	15-08-2000
			US	6359060 B1	19-03-2002