

(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  
29. Januar 2015 (29.01.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/011071 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/02 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01)  
C08G 18/16 (2006.01) C07D 273/04 (2006.01)  
C08G 18/78 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/065578

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Juli 2014 (21.07.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
13177981.1 25. Juli 2013 (25.07.2013) EP

(71) Anmelder: BAYER MATERIALSCIENCE AG  
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: RICHTER, Frank; Heymannstr. 40, 51373  
Leverkusen (DE). HALPAAP, Reinhard; In der  
Hildscheid 6, 51519 Odenthal (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property  
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYISOCYANATES CONTAINING IMINOXADIAZINEDIONE GROUPS AND  
USE OF THESE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IMINOXADIAZINDIONGRUPPEN ENTHALTENDEN  
POLYISOCYANATEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing polyisocyanates containing iminoxadiazinedione groups, by  
oligomerizing at least one monomeric di- and/or triisocyanate in the presence of a) at least one catalyst, b) at least one additive (A)  
with relative permittivity less than 4.0 at from 18°C to 30°C, c) optionally other additives differing from A. The invention further  
relates to a reaction system for producing polyisocyanates containing iminoxadiazinedione groups, and also to the use of an  
additive (A) with relative permittivity less than 4.0 at from 18°C to 30°C for producing polyisocyanates containing  
iminoxadiazinedione groups via catalyzed modification of monomeric di- and/or triisocyanates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen  
enthaltenden Polyisocyanaten, bei dem mindestens ein monomeres Di- und/oder Triisocyanat, in Gegenwart von a) mindestens  
einem Katalysator, b) mindestens einem Additiv (A) mit einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von weniger als 4,0, c)  
gegebenenfalls weiteren, von A verschiedenen Additiven oligomerisiert wird. Die Erfindung betrifft ferner ein Reaktionssystem zur  
Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten sowie die Verwendung eines Additivs (A) mit einer  
relativen Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von weniger als 4,0 zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden  
Polyisocyanaten durch katalysierte Modifizierung monomerer Di- und/oder Triisocyanate.



WO 2015/011071 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IMINOXADIAZINDIONGRUPPEN ENTHALTENDEN POLYISOCYANATEN UND DEREN VERWENDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten, bei dem mindestens ein monomeres Di- und/oder Triisocyanat, in Gegenwart von

- a) mindestens einem Katalysator,
- b) mindestens einem Additiv (A) mit einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30°C von weniger als 4,0,
- c) gegebenenfalls weiteren, von A verschiedenen Additiven

oligomerisiert wird. Die Erfindung betrifft ferner ein Reaktionssystem zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten sowie die Verwendung eines Additivs (A) mit einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von weniger als 4,0 zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten durch katalysierte Modifizierung monomerer Di- und/oder Triisocyanate.

Die Oligo- bzw. Polymerisierung von Isocyanaten, hier zusammenfassend Modifizierung genannt, ist seit langem bekannt. Enthalten die modifizierten Polyisocyanate freie NCO-Gruppen, die ggf. auch mit Blockierungsmitteln vorübergehend deaktiviert worden sein können, sind sie außerordentlich hochwertige Ausgangsstoffe für die Herstellung einer Vielzahl von Polyurethan-Kunststoffen und Beschichtungsmitteln.

Es haben sich eine Reihe technischer Verfahren zur Isocyanatmodifizierung etabliert, wobei man in der Regel das zu modifizierende Isocyanat, meist ein Diisocyanat, durch Zusatz von Katalysatoren umsetzt und diese anschließend, wenn der gewünschte Umsatzgrad des zu modifizierenden Isocyanates erreicht ist, durch geeignete Maßnahmen unwirksam macht (deaktiviert oder abtrennt) und das erhaltene Polyisocyanat in der Regel vom nicht umgesetzten Monomer separiert. Eine Zusammenstellung dieser Verfahren des Standes der Technik findet sich in H. J. Laas et al., *J. Prakt. Chem.* **1994**, 336, 185 ff.

Eine spezielle Form der Isocyanatmodifizierung die zu Produkten mit einem hohen Anteil an Iminooxadiazindiongruppen (asymmetrischen Isocyanat-Trimeren), neben den lange bekannten Isocyanuratstrukturen (symmetrischen Isocyanat-Trimeren, bisher vereinfachend häufig nur als „Trimere“ bezeichnet) in den Verfahrensprodukten führt, wird u.a. in

EP 962 455 A1, EP 962 454 A1, EP 896 009 A1, EP 798 299 A1, EP 447 074 A1, EP 379 914 A1, EP 339 396 A1, EP 315 692 A1, EP 295 926 A1 sowie EP 235 388 A1 beschrieben. Als Katalysatoren hierfür haben sich u.a. (Hydrogenpoly)fluoride bewährt.

Ein Nachteil der bekannten Verfahren des Standes der Technik ist, dass der Iminooxadiazindionanteil in den Verfahrensprodukten nur etwa 50%, bezogen auf die Summe aus symmetrischem (Isocyanurat) und asymmetrischem Trimer (Iminooxadiazindion) beträgt und dieser Anteil bei höherem Umsatz an Monomer weiter abnimmt.

Zwar lässt sich durch Erhöhung des „HF-Anteils“ im Katalysator, d.h. bei Übergang von einfachen Fluoriden (die in der Regel nicht langzeitstabil sind und allmählich auch ohne externe HF-Zugabe in die Difluoridform übergehen) zu Difluoriden, Trifluoriden etc. der Iminooxadiazindionanteil in den Verfahrensprodukten in der gewünschten Richtung beeinflussen, jedoch hat diese Herangehensweise Nachteile (höherer HF-Anteil im Prozeßabgas, das aufwendig neutralisiert werden muss, höhere Korrosivität der Katalysatorlösungen etc.), die die Vorteile nicht aufwiegen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hoch Iminooxadiazindiongruppen enthaltender Polyisocyanate zur Verfügung zu stellen, das nicht mit den vorgenannten Nachteilen behaftet ist: die Verfahrensprodukte sollten auch ohne Erhöhung des „HF-Anteils“ im Katalysator einen höheren Anteil an Iminooxadiazindionstrukturen aufweisen, als die Produkte, die nach bekannten Verfahren des Standes der Technik zugänglich sind.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten, bei dem mindestens ein monomeres Di- und/oder Triisocyanat, in Gegenwart von

- a) mindestens einem Katalysator,
- b) mindestens einem Additiv (A) mit einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von weniger als 4,0,
- c) gegebenenfalls weiteren, von A verschiedenen Additiven

oligomerisiert wird.

Die relative Permittivität bei 18 °C bis 30 °C wird im Sinne der vorliegenden Erfindung bestimmt durch das Verhältnis der Kapazitäten eines Kondensators mit der Substanz

einerseits und Vakuum andererseits als Dielektrikum bei einer Messfrequenz von 50 Hz. Dies lässt sich durch den allgemein bekannten folgenden Zusammenhang ausdrücken:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

mit der relative Permittivität  $\epsilon_r$ , gemessene Permittivität der Substanz  $\epsilon$  und zu der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ . Hierbei bedeutet der genannte Temperaturbereich von 18 °C bis 30 °C, dass die Substanz bei einer beliebigen Temperatur in diesem Bereich die angegebene relative Permittivität aufweist. Besitzt ein Additiv also beispielsweise bei 30 °C eine relative Permittivität von 3,0, bei 20 °C hingegen ein höhere relative Permittivität als beispielsweise 4,0, so erfüllt dieses Additiv dennoch die erfindungsgemäße Definition einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von weniger als 4,0. Selbiges gilt analog für die weiter unten definierten Vorzugsbereiche hinsichtlich der relativen Permittivität.

Die folgende Tabelle vermittelt einen Überblick über typische Werte der relativen Permittivitäten verschiedener Stoffe, jeweils gemessen bei 50 Hz:

Lösungsmittel	relative Permittivität bei	
		°C
n-Hexan	1,9	25
n-Heptan	2,0	25
Cyclohexan	2,0	20
Isoeicosan	2,1	25
1,4-Dioxan	2,2	25
Tetrachlorkohlenstoff	2,2	20
Benzol	2,3	25
Tetrachlorethen	2,3	25
Toluol	2,4	25
Triethylamin	2,4	25
Schwefelkohlenstoff	2,6	20
Trichlorethen	3,4	16
Anisol	4,3	25
Dibutylether	4,3	20
Diethylether	4,3	20
Chloroform	4,8	20
Brombenzol	5,4	25
Chlorbenzol	5,6	25
Piperidin	5,8	20
Essigsäureethylester	6,0	25
Eisessig	6,2	20
Anilin	6,9	20
Ethylenglycoldimethylether	7,2	25
Triethylenglycoldimethylether (Triglyme)	7,5	25

1,1,1-Trichlorethan	7,5	20
Tetrahydrofuran	7,6	25
Diethylenglycol	7,7	25
Methylenchlorid	8,9	25
Chinolin	9,0	25
Ethylendichlorid	10,4	25
Pyridin	12,4	21
2-Methyl-2-propanol (tert-Butanol)	12,5	25
3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)	14,7	25
1-Butanol	17,5	25
Methylethylketon (Butanon)	18,5	20
2-Propanol (Isopropylalkohol)	19,9	25
Propanol	20,3	25
Essigsäureanhydrid	20,7	19
Aceton	20,7	25
Triethylenglycol	23,7	20
Ethanol	24,6	25
Benzonitril	25,2	25
Adiponitril	30,0	18
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	32,2	25
Methanol	32,7	25
Nitrobenzol	34,8	25
Nitromethan	35,9	30
Gamma-Valerolacton	36,9	20
Dimethylformamid	37,0	25
Acetonitril	37,5	20
Ethylenglycol	37,7	25
Dimethylacetamid	37,8	25
$\gamma$ -Butyrolacton	39,1	25
Sulfolan	43,3	30
Dimethylsulfoxid	46,7	25
Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxol-2-on)	65,1	25
Wasser	78,4	25
Formamid	111,0	20
N-Methylformamid	182,4	25

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Additiv (A) ein lineares oder verzweigtes, aliphatisches, cycloaliphatisches und/oder araliphatisches C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkan, insbesondere C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Alkan, oder Mischungen davon eingesetzt werden. So ist das Additiv (A) insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend lineares, verzweigtes oder cyclisches Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan, Nonadecan, Eicosan, Heneicosan, Docosan, Tricosan, -Tetracosan, Pentacosan, Hexacosan, Heptacosan, Octacosan, Nonacosan, Tricontan, sowie deren Mischungen.

Keiner der eingangs genannten Schriften des Standes der Technik ist zu entnehmen, dass die zur Iminooxadiazindionbildung bevorzugten Katalysatoren des Standes der Technik in Gegenwart der vorgenannten Additive eine signifikante Erhöhung des Iminooxadiazindionanteils in den Verfahrensprodukten, insbesondere bei Erhöhung des Monomerumsatzes, bewirken.

In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Additiv (A) eine relative Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von höchstens 3,5 auf, bevorzugt von höchstens 3,0, besonders bevorzugt von höchstens 2,8 oder gar höchstens 2,5.

Die Menge an einzusetzendem Additiv kann im erfindungsgemäßen Verfahren in breiten Grenzen variieren. Bevorzugt liegt sie von 1 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Masse des zu modifizierenden monomeren Di- und/oder Triisocyanats, besonders bevorzugt von 2 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-%. Technisch vorteilhaft ist natürlich eine möglichst niedrige Additivmenge um einerseits die Raum-Zeit-Ausbeute an Polyisocyanatharz hoch und den Katalysatorbedarf niedrig zu gestalten. Aber selbst bei Zusatz von 20% Isoeicosan liegt der Mehrbedarf an Katalysator noch durchaus im technisch akzeptablen Bereich bei deutlich erhöhtem - und vor allem auch bei höherem Monomerumsatz nicht so stark wie ohne Additiv abfallenden - Iminooxadiazindionanteil in den resultierenden Polyisocyanatharzen.

Mit dem erfindungsgemäßen Modifizierverfahren ist daher eine verbesserte Methode zur Herstellung hoch Iminooxadiazindiongruppen enthaltender Polyisocyanate in einfacher Weise zugänglich geworden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Additiv (A) dem/den zu modifizierenden Monomeren beigemischt. In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem monomeren Di- und/oder Triisocyanat das Additiv (A) vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator zugesetzt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Prinzip alle bekannten Isocyanate eingesetzt werden. Bevorzugt werden Di- und/oder Triisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen einzeln oder in beliebigen Abmischungen untereinander eingesetzt. Hierbei ist es belanglos, nach

welchen Verfahren die vorstehend genannten (Poly)isocyanate generiert werden, d.h. mit oder ohne Verwendung von Phosgen. Insbesondere seien genannt: Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentan-1,5-diisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat (IMCI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 1,3- sowie 1,4-Bis(isocyanatomethyl)benzen (XDI), 1,3- sowie 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (H6XDI), 2,4- sowie 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Bis(4-isocyanatophenyl)methan (4,4'MDI), 4-Isocyanatophenyl-2-isocyanatophenylmethan (2,4'MDI) sowie mehrkernige Produkte, die durch Formaldehyd-Anilin-Polykondensation und anschließende Überführung der resultierenden (Poly)amine in die entsprechenden (Poly)isocyanate zugänglich sind (Polymer-MDI). Bevorzugt werden aliphatische Di- und/oder Triisocyanate, besonders bevorzugt aliphatische Diisocyanate eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentan-1,5-diisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiisocyanat und/oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat eingesetzt, noch mehr bevorzugt ist HDI.

Als Katalysatoren kommen prinzipiell alle für diesen Zweck vorbeschriebenen Verbindungen des Standes der Technik als solche oder in Lösung in Frage. Besonders geeignet sind salzartig aufgebaute Substanzen mit Kationen, die für eine gute Löslichkeit im Isocyanatmedium sorgen, besonders Tetraorganyl-ammoniumsalze und -phosphoniumsalze, mit Anionen, ausgewählt aus der Gruppe  $R_fCR_1R_2COOH$ , wobei  $R_f$  für einen geradkettigen oder verzweigten Perfluoralkylrest und  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für H oder geradkettige oder verzweigte Organylreste stehen, Fluorid ( $F^-$ ), Di- und/oder Poly(hydrogen)fluoride ( $[F^- \times HF]_m$ ), wobei m einen Zahlenwert von 0,001 bis 20 besitzt, bevorzugt 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 20, ganz besonders bevorzugt für 0,5 bis 5.

Bei dem Di- und/oder Poly(hydrogen)fluorid ( $[F^- \times HF]_m$ ) kann es sich insbesondere um ein quaternäres Ammoniumfluorid, Ammoniumdifluorid, Ammoniumtrifluorid, ein höheres Ammoniumpolyfluorid, ein Phosphoniumfluorid, ein Phosphoniumdifluorid, ein Phosphoniumtrifluorid und/oder um ein höheres Phosphoniumpolyfluorid handeln, vorzugsweise um solche, wie sie durch Abmischen von quaternären Ammonium- sowie Phosphonium-fluoriden oder -hydroxiden mit entsprechenden Mengen, optional in Alkoholen oder Wasser vorgelöstem Fluorwasserstoff bereit werden können.

Als Lösungsmittel für den/die Katalysatoren kommen alle Verbindungen in Frage, die nicht mit dem Katalysator reagieren und ihn in ausreichendem Maße zu lösen vermögen. Dies sind z.B. für die o.g. Tetraorganyl-ammoniumsalze und -phosphoniumsalze aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester sowie Ether. Bevorzugt werden Alkohole verwendet.

Der Katalysatorbedarf im erfindungsgemäßen Verfahren unterscheidet sich dabei nicht signifikant von dem in der Bulk-Modifizierung des Standes der Technik beobachteten. Der Katalysator kann beispielweise in einem Anteil von 1 mol-ppm bis 1 mol-%, bevorzugt 5 mol-ppm und 0,1 mol-%, bezogen auf die Monomermenge, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise im Temperaturbereich von 0 °C bis + 250 °C durchgeführt werden, bevorzugt 20 bis 180 °C, besonders bevorzugt 40 bis 150 °C.

In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Oligomerisierung abgebrochen werden, nachdem 5 bis 80 Gew.-% des eingesetzten monomeren Di- und/oder Triisocyanates umgesetzt sind, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%. Die Oligomerisierung kann beispielsweise abgebrochen werden, indem der Katalysator desaktiviert wird. Zur Katalysatordeaktivierung bieten sich prinzipiell eine ganze Reihe vorbeschriebener Methoden des Standes der Technik an, wie z.B. die Zugabe (unter- oder über-) stöchiometrischer Mengen an Säuren oder Säurederivaten (z.B. Benzoylchlorid, saure Ester Phosphor oder Schwefel enthaltender Säuren, diese Säuren selbst etc., nicht jedoch HF), adsorptive Bindung des Katalysators und anschließende Abtrennung durch Filtration oder Kombinationen hiervon.

Im Anschluss an die Katalysatordeaktivierung kann das nicht umgesetzte Monomer sowie gegebenenfalls mitverwendetes Lösungsmittel mit Hilfe aller bekannten Separationstechniken wie z.B. Destillation, gegebenenfalls in der speziellen Ausführungsform der Dünnschichtdestillation Extraktion oder Kristallisation/Filtration abgetrennt werden. Selbstverständlich können auch Kombinationen zweier oder mehrerer dieser Techniken angewendet werden.

Soll das erfindungsgemäß hergestellte Polyisocyanat noch freies, nicht umgesetztes Monomer enthalten, wie es z.B. für die Weiterverarbeitung zu NCO-blockierten Produkten von Interesse ist, so kann nach Katalysatordeaktivierung auf die Monomerenabtrennung verzichtet werden.

Bevorzugt wird das nicht umgesetzte Monomer abgetrennt, insbesondere destillativ. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Produkte nach der Abtrennung einen Restmonomergehalt  $< 0,5$  Gew.-% auf, bevorzugt  $< 0,25$  Gew.-%, besonders bevorzugt  $< 0,1$  Gew.-%.

Verglichen mit der Katalyse z.B. durch quaternäre Phosphoniumsalze ohne Verwendung von Additiven (Bulk-Modifizierung, s. Vergleichsbeispiel 1), beobachtet man im erfindungsgemäßen Verfahren bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine deutliche Erhöhung des Iminooxadiazindionanteils in den Verfahrensprodukten, insbesondere bei höherem Monomerumsatz.

Nach einer weiter bevorzugten, kontinuierlich arbeitenden Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Oligomerisierung in einem Rohrreaktor vorgenommen werden. Dies ist deshalb vorteilhaft, da sich hierbei eine signifikant geringere Neigung der erfindungsgemäßen Katalysatoren spontan Gelteilchen im Produkt zu bilden im Vergleich zu den bekannten Katalysatoren des Standes der Technik ergibt, selbst bei Applikation in hochkonzentrierter Lösung bzw. als reiner Wirkstoff.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Reaktionssystem zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten, umfassend mindestens ein monomeres Di- und/oder Triisocyanat, sowie

- a) mindestens einem Katalysator,
- b) mindestens ein Additiv (A) mit einer relativen Permittivität bei  $18\text{ °C}$  bis  $30\text{ °C}$  von weniger als  $4,0$ , insbesondere von höchstens  $3,5$ , bevorzugt von höchstens  $3,0$ , besonders bevorzugt von höchstens  $2,8$  oder gar höchstens  $2,5$ ,
- c) gegebenenfalls weitere, von (A) verschiedene Additive.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen mit einer relativen Permittivität bei  $18\text{ °C}$  bis  $30\text{ °C}$  von weniger als  $4,0$ , insbesondere von höchstens  $3,5$ , bevorzugt von höchstens  $3,0$ , besonders bevorzugt von höchstens  $2,8$  oder gar höchstens  $2,5$  als Additiv (A) zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten durch katalysierte Modifizierung monomerer Di- und/oder Triisocyanate.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte bzw. Produktgemische stellen mithin vielseitig verwendbare Ausgangsmaterialien zur Herstellung von, ggf. geschäumte(n), Kunststoffe(n) sowie Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Zuschlagstoffen dar. Insbesondere zur Herstellung von, ggf. wasserdipergierbaren Ein- und Zweikomponenten-Polyurethanlacken eignen sie sich, ggf. in NCO-blockierter Form, aufgrund ihrer im Vergleich zu (überwiegend) Isocyanurat-Polyisocyanat basierenden Produkten verringerten Lösungs- sowie Schmelzviskosität bei ansonsten gleich hohem bzw. verbessertem Eigenschaftsprofil. So sind die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte auf HDI-Basis auch in hoher Verdünnung in Lacklösungsmitteln stabiler gegen das Auftreten von Ausflockungen bzw. Trübungen, als entsprechende Produkte auf Isocyanuratbasis.

Sie können rein oder in Verbindung mit anderen Isocyanatderivaten des Standes der Technik, wie z.B. Uretidion-, Biuret-, Allophanat-, Isocyanurat- und/oder Urethan-Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten, deren freie NCO-Gruppen ggf. mit Blockierungsmitteln desaktiviert wurden, eingesetzt werden.

## Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Alle Mengenangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf die Masse.

Die Ermittlung des NCO-Gehaltes der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Harze erfolgte durch Titration gemäß DIN 53 185.

Der Phosphorgehalt aller Proben wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt.

Mol-% Angaben wurden NMR-spektroskopisch ermittelt und beziehen sich immer, so nicht anders ausgewiesen, auf die Summe der NCO-Folgeprodukte. Die Messungen erfolgten auf den Geräten DPX 400 bzw. DRX 700 der Fa. Bruker an ca. 5 %igen ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. ca. 50 %igen ( $^{13}\text{C}$ -NMR) Proben in trockenem  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei einer Frequenz von 400 bzw. 700 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) oder 100 bzw. 176 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR). Als Referenz für die ppm-Skala wurden geringe Mengen von Tetramethylsilan im Lösungsmittel mit 0 ppm  $^1\text{H}$ -NMR-chem. Verschiebung heran gezogen. Alternativ wurde auf das Signal des im Lösungsmittel enthaltenen  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  referenziert: 7,15 ppm  $^1\text{H}$ -NMR-chem. Verschiebung, 128,02 ppm  $^{13}\text{C}$ -NMR-chem. Verschiebung.. Daten für die chemische Verschiebung der in Frage kommenden Verbindungen wurden der Literatur entnommen (vgl. D. Wendisch, H. Reiff und D. Dieterich, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986, 173-183 und darin zit. Lit sowie EP-A 896 009.

Die Bestimmung der Restmonomergehalte erfolgte gaschromatographisch.

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die verwendeten Diisocyanate sind Produkte der Bayer MaterialScience AG, D-51368 Leverkusen, alle anderen kommerziell zugänglichen Chemikalien wurden von der Fa. Aldrich, D-82018 Taufkirchen, bezogen. Die Herstellung der Hydrogenpolyfluoridkatalysatoren ist literaturbekannt und wird u.a. in EP 962 454

beschrieben. Das verwendete Isoeicosan ist ein Isomerengemisch verschiedener C20-Alkane und wurde von der Fa. Ineos, D-50769, Köln bezogen.

### **Beispiel 1 Vergleichsbeispiel**

In einem doppelwandigen, durch einen externen Kreislauf auf 60°C temperierten Planschliffgefäß mit Rührer, an eine Inertgasanlage (Stickstoff/Vakuum) angeschlossenem Rückflusskühler und Thermometer wurden 1000 g HDI vorgelegt und durch einstündiges Rühren im Vakuum (0,1 mbar) von gelösten Gasen befreit. Nach Belüften mit Stickstoff wurde bei 20°C der Brechungsindex bei der Frequenz des Lichtes der D-Linie des Na-Emissionsspektrums (im weiteren Text  $n_D^{20}$ ) gemessen und anschließend die in Tabelle 1 angegebene Katalysatormenge (bezogen auf die Masse an eingesetztem HDI, als 70%ige Lösung in Isopropanol) portionsweise so dosiert, dass die Innentemperatur 65°C nicht überstieg. Nachdem ca. 1 mol NCO Gruppen umgesetzt waren, wurde der Katalysator durch Zugabe einer zum Katalysator äquivalenten Menge an p-Toluolsulfonsäure (als 40%ige Lösung in Isopropanol) deaktiviert, weitere 30 min bei Reaktionstemperatur nachgerührt und anschließend aufgearbeitet.

Die Aufarbeitung der Rohlösung, deren  $n_D^{20}$  1,4610 betrug, erfolgte durch Vakuumdestillation in einem Dünnschichtverdampfer, Typ Kurzwegverdampfer (KWV), mit vorgeschaltetem Vorverdampfer (VV) (Destillationsbedingungen: Druck: 0,08 +/- 0,04 mbar, VV-Temperatur: 120°C, KWV-Temp.: 140°C), wobei nicht umgesetztes Monomer als Destillat und das monomerenarme Polyisocyanatharz als Sumpfprodukt separiert wurden (Startdurchlauf: Beispiel 1-A). Das Polyisocyanatharz wurde separiert und das Destillat in einer zweiten Planschliff-Rührapparatur, die identisch zur ersten aufgebaut ist, gesammelt und mit frisch entgastem HDI auf die Ausgangsmenge (1000 g) aufgefüllt. Anschließend wurde verfahren wie eingangs beschrieben, mit dem Unterschied, dass der Isocyanatumsatz (indiziert durch den Brechungsindex der Rohware) von Durchlauf zu Durchlauf stufenweise angehoben wurde. Diese Verfahrensweise wurde mehrmals wiederholt. Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Bsp. 1-	Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup> [HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> Lösung. <sup>(a)</sup> [mg]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sup>(b)</sup>	Delta-n <sub>D</sub> <sup>20</sup> <sup>(c)</sup>	Harzmenge [g]	Harz-NCO-Gehalt [%]	Imino-oxa-diazindione <sup>(d)</sup>	Iso-cyanurate <sup>(d)</sup>	Uretdione <sup>(d)</sup>
A	507	1,4610	0,0087	195	23,6	44,3%	50,5%	5,0%
B	340	1,4604	0,0081	198	23,5	49,4%	47,1%	3,3%
C	402	1,4647	0,0124	251	23,7	43,0%	51,0%	5,7%
D	379	1,4650	0,0127	261	23,1	44,6%	51,4%	3,8%
E	402	1,4665	0,0142	290	22,9	42,9%	51,8%	5,0%
F	424	1,4668	0,0145	296	23,1	43,0%	52,6%	4,0%
G	469	1,4678	0,0155	310	23,0	40,0%	53,2%	4,8%
H	491	1,4680	0,0157	317	22,9	42,5%	50,1%	4,7%
I	580	1,4740	0,0217	434	22,3	39,5%	55,3%	4,7%
J	670	1,4745	0,0222	443	21,4	38,9%	55,6%	4,1%
K	804	1,4805	0,0282	535	21,0	37,9%	57,9%	4,1%
L	1216	1,4852	0,0329	608	20,5	36,2%	57,6%	3,9%
M	1183	1,4920	0,0397	696	19,2	31,5%	63,8%	2,8%

<sup>(a)</sup> 70%ig in iPrOH; <sup>(b)</sup> Brechungsindex der Reaktionsmischung nach Einwirkung des Stoppers vor der Destillation, <sup>(c)</sup> Anstieg des Brechungsindex gg. Ausgangswert vor erster Katalysatorzugabe, <sup>(d)</sup> mol-% lt. NMR, bezogen auf die Summe der in der Modifizierungsreaktion gebildeten NCO-Folgeprodukte, Differenz zu 100%: Urethane/Allophanate

## Beispiel 2 erfindungsgemäß

Additiv: Isoeicosan (relative Permittivität bei 25 °C/ 50 Hz: 2,1)

Es wurde verfahren wie in Bsp. 1 beschrieben, mit dem Unterschied, dass dem entgasten HDI 20 % Isoeicosan zugesetzt wurden. Da Isoeicosan eine dem HDI vergleichbare Flüchtigkeit aufweist, wurde bei der Aufarbeitung verfahren wie in Bsp. 1 beschrieben.

Bsp. 2	Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup> [HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> -Lösung <sup>(a)</sup> [mg]	Delta-n <sub>D</sub> <sup>(b)</sup>	Harzmenge [g]	Harz-NCO [%]	Iminooxadiazindione <sup>(c)</sup>	Iso-cyanurate <sup>(c)</sup>	Uretdione <sup>(c)</sup>
A	720	0,0080	209	23,4	54,6%	41,7%	3,2%
B	670	0,0078	220	23,2	56,6%	38,9%	3,6%
C	692	0,0077	228	23,3	53,7%	39,6%	3,1%
D	692	0,0162	377	22,0	53,6%	43,2%	3,1%
E	714	0,0173	391	21,7	51,3%	44,0%	3,6%
F	714	0,0218	513	21,3	50,5%	46,3%	3,1%
G	893	0,0217	498	21,0	49,2%	47,3%	3,1%
H	982	0,0258	621	20,3	47,7%	49,5%	2,6%
I	1004	0,0264	611	20,2	45,4%	51,0%	2,9%
J	1071	0,0296	657	19,5	45,5%	52,3%	2,0%
K	1071	0,0286	658	20,0	45,1%	51,9%	2,4%
L	1116	0,0290	696	18,9	42,6%	54,3%	2,1%
M	1205	0,0299	694	18,4	42,9%	54,0%	2,2%
N	1272	0,0325	732	17,9	40,1%	54,5%	2,2%
O	1272	0,0386	902	15,9	31,5%	60,4%	1,3%

<sup>(a)</sup> 70%ig in iPrOH; <sup>(b)</sup> Anstieg des Brechungsindex gg. Ausgangswert vor erster Katalysatorzugabe, hier wurde bei 60°C gemessen, da die Reaktionsmischungen ab einem gewissen Umsatz bei 20°C heterogen wurden und eine Bestimmung des n<sub>D</sub><sup>20</sup> entweder nicht möglich war oder irreführende Werte lieferte <sup>(d)</sup> mol-% lt. NMR, bezogen auf die Summe der in der Modifizierungsreaktion gebildeten NCO-Folgeprodukte, Differenz zu 100%: Urethane/Allophanate

### Beispiel 3 erfindungsgemäß

Additiv: n-Hexan (relative Permittivität bei 25 °C/ 50 Hz: 1,9)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, dass dem entgasten HDI 20 % n-Hexan zugesetzt wurden und dass das n-Hexan nach der jeweiligen Reaktion und vor der Vakuumdestillation durch Passage durch den auf 120°C (VV) und 140°C (KWV) geheizten Destillationsapparat bei Normaldruck abgetrennt und in den nächsten Ansatz dosiert wurde. Anschließend erfolgte die destillative Auftrennung von Recyclatmonomer und Polyisocyanatharz durch Vakuumdestillation wie in Bsp. 1 beschrieben.

Bsp. 3	Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup> [HF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> -Lösung <sup>(a)</sup> [mg]	Delta-n <sub>D</sub> <sup>(b)</sup>	Harzmenge [g]	Harz-NCO [%]	Imino-oxa-diazindione <sup>(c)</sup>	Iso-cyanurate <sup>(c)</sup>	Uretdione <sup>(c)</sup>
A	660	0,0075	205	23,7	57,2%	39,5%	3,2%
B	650	0,0072	198	23,4	58,4%	38,5%	2,8%
C	682	0,0158	390	21,8	50,8%	43,8%	4,2%
D	698	0,0210	502	20,8	49,3%	47,5%	2,9%
E	915	0,0260	600	19,8	46,5%	48,9%	3,0%
F	950	0,0285	668	19,8	44,2%	52,3%	2,9%
G	1180	0,0315	730	18,1	39,5%	54,9%	2,4%
H	1302	0,0392	915	15,4	33,3%	62,3%	1,8%

<sup>(a)</sup> 70%ig in iPrOH; <sup>(b)</sup> Anstieg des Brechungsindex gg. Ausgangswert vor erster Katalysatorzugabe, hier wurde bei 60°C gemessen, da die Reaktionsmischungen ab einem gewissen Umsatz bei 20°C heterogen wurden und eine Bestimmung des n<sub>D</sub><sup>20</sup> entweder nicht möglich war oder irreführende Werte lieferte <sup>(d)</sup> mol-% lt. NMR, bezogen auf die Summe der in der Modifizierungsreaktion gebildeten NCO-Folgeprodukte, Differenz zu 100%: Urethane/Allophanate

Bei einem Vergleich der in Tabellen 2 und 3 aufgeführten Daten mit denjenigen aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei vergleichbarem Monomerumsatz durch Einsatz der unpolaren Additive Isoeicosan oder auch n-Hexan eine deutliche Erhöhung des Imino-oxa-diazindiongruppenanteils in der Polyisocyanatharzen erzielt wird.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten, bei dem mindestens ein monomeres Di- und/oder Triisocyanat, in Gegenwart von
  - a) mindestens einem Katalysator,
  - b) mindestens einem Additiv (A) mit einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30°C von weniger als 4,0,
  - c) gegebenenfalls weiteren, von A verschiedenen Additivenoligomerisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem monomeren Di- und/oder Triisocyanat das Additiv (A) vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Additiv (A) ein lineares oder verzweigtes, aliphatisches, cycloaliphatisches und/oder araliphatisches C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkan, insbesondere C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Alkan, oder Mischungen davon eingesetzt werden, wobei das Additiv (A) bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend lineares, verzweigtes oder cyclisches Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan, Nonadecan, Eicosan, Heneicosan, Docosan, Tricosan, -Tetracosan, Pentacosan, Hexacosan, Heptacosan, Octacosan, Nonacosan, Tricontan, sowie deren Mischungen.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% an Additiv (A), bezogen auf die Masse des monomeren Di- und/oder Triisocyanats eingesetzt werden .
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv (A) eine relative Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von höchstens 3,5 aufweist,

bevorzugt von höchstens 3,0, besonders bevorzugt von höchstens 2,8 oder gar höchstens 2,5.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als monomeres Di- und/oder Triisocyanat ein aliphatisches Diisocyanat eingesetzt wird, insbesondere Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentan-1,5-diisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiisocyanat und/oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, bevorzugt HDI.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Tetraorganyl-ammoniumsalz und/oder -phosphoniumsalz eingesetzt wird, wobei die Anionen des Tetraorganyl-ammoniumsalzes und/oder -phosphoniumsalzes insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe:  $R_fCR_1R_2COO^-$ , wobei  $R_f$  für einen geradkettigen oder verzweigten Perfluoralkylrest und  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für H, geradkettige oder verzweigte Organylreste stehen, Fluorid ( $F^-$ ), Di- und/oder Poly(hydrogen)fluoride ( $[F^- \times HF]_m$ ), wobei  $m$  einen Zahlenwert von 0,001 bis 20 besitzt, bevorzugt 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 20, ganz besonders bevorzugt für 0,5 bis 5.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Di- und/oder Poly(hydrogen)fluorid ( $[F^- \times HF]_m$ ) um ein quaternäres Ammoniumfluorid, Ammoniumdifluorid, Ammoniumtrifluorid, ein höheres Ammoniumpolyfluorid, ein Phosphoniumfluorid, ein Phosphoniumdifluorid, ein Phosphoniumtrifluorid und/oder um ein höheres Phosphoniumpolyfluorid handelt, vorzugsweise um solche, wie sie durch Abmischen von quaternären Ammonium- sowie Phosphonium-fluoriden oder -hydroxiden mit entsprechenden Mengen, optional in Alkoholen oder Wasser vorgelöstem Fluorwasserstoff bereitete werden können.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator/die Katalysatormischung in einem Anteil von 1 mol-ppm bis 1 mol-%, bevorzugt 5 mol-ppm bis 0,1 mol-%, jeweils bezogen auf die Menge an monomerem Di- und/oder Triisocyanat eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren im Temperaturbereich von 0 °C bis + 250 °C durchgeführt wird, bevorzugt 20 bis 180 °C, besonders bevorzugt 40 bis 150 °C.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomerisierung abgebrochen wird, nachdem 5 bis 80 Gew.-% des eingesetzten monomeren Di- und/oder Triisocyanates umgesetzt sind, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomerisierung abgebrochen wird, indem der Katalysator deaktiviert wird, insbesondere durch Zugabe einer Säure oder eines Säurederivates wie Benzoylchlorid, eines sauren Esters Phosphor oder Schwefel enthaltender Säuren, diese Säuren selbst, adsorptive Bindung des Katalysators und anschließende Abtrennung durch Filtration oder Kombinationen hiervon.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass nicht umgesetztes Monomer aus der Reaktionsmischung abgetrennt wird.
14. Reaktionssystem zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten, umfassend mindestens ein monomeres Di- und/oder Triisocyanat, sowie
  - a) mindestens einem Katalysator,
  - b) mindestens ein Additiv (A) mit einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von weniger als 4,0,
  - c) gegebenenfalls weitere, von A verschiedene Additive.
15. Verwendung von Verbindungen mit einer relativen Permittivität bei 18 °C bis 30 °C von weniger als 4,0 als Additiv (A) zur Herstellung von Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanaten durch katalysierte Modifizierung monomerer Di- und/oder Triisocyanate.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/065578

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2004 048871 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13 April 2006 (2006-04-13) paragraphs [0005] - [0014] paragraphs [0045] - [0047]; example 1 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/065578
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005002867 A1	27-07-2006	CA 2533080 A1 CN 1817935 A DE 102005002867 A1 EP 1683818 A2 JP 2006199965 A KR 20060085194 A US 2006173152 A1	21-07-2006 16-08-2006 27-07-2006 26-07-2006 03-08-2006 26-07-2006 03-08-2006
-----			
EP 0962455 A1	08-12-1999	AT 225777 T BR 9901691 A BR 9902634 A CA 2272755 A1 CA 2272761 A1 CN 1243124 A DK 0962454 T3 EP 0962454 A1 EP 0962455 A1 ES 2185265 T3 ES 2187097 T3 HK 1025331 A1 JP 4519217 B2 JP 4538112 B2 JP 2000034284 A JP 2000086640 A KR 20000005770 A PT 962454 E US 6090939 A US 6107484 A	15-10-2002 21-03-2000 21-03-2000 02-12-1999 02-12-1999 02-02-2000 28-10-2002 08-12-1999 08-12-1999 16-04-2003 16-05-2003 24-12-2004 04-08-2010 08-09-2010 02-02-2000 28-03-2000 25-01-2000 31-12-2002 18-07-2000 22-08-2000
-----			
DE 102004048871 A1	13-04-2006	CN 1757639 A DE 102004048871 A1 EP 1645577 A1 ES 2311914 T3 JP 5054300 B2 JP 2006104475 A US 2006079694 A1	12-04-2006 13-04-2006 12-04-2006 16-02-2009 24-10-2012 20-04-2006 13-04-2006
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/065578

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/02 C08G18/16 C08G18/78 C08G18/79 C07D273/04  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 002867 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27. Juli 2006 (2006-07-27)	1-6,9-15
A	Absätze [0008] - [0011], [0030] - [0038], [0069] Absätze [0070] - [0073], [0081] - [0084]; Beispiele 10,18,41,48; Tabellen 3,4,7,8	7,8
A	EP 0 962 455 A1 (BAYER AG [DE]) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0009] - [0011] Beispiele 1,3	1-15
A	DE 10 2004 048871 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 13. April 2006 (2006-04-13) Absätze [0005] - [0014] Absätze [0045] - [0047]; Beispiel 1	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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 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

3. September 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2014

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, Ute

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/065578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005002867 A1	27-07-2006	CA 2533080 A1	21-07-2006
		CN 1817935 A	16-08-2006
		DE 102005002867 A1	27-07-2006
		EP 1683818 A2	26-07-2006
		JP 2006199965 A	03-08-2006
		KR 20060085194 A	26-07-2006
		US 2006173152 A1	03-08-2006
		-----	
EP 0962455 A1	08-12-1999	AT 225777 T	15-10-2002
		BR 9901691 A	21-03-2000
		BR 9902634 A	21-03-2000
		CA 2272755 A1	02-12-1999
		CA 2272761 A1	02-12-1999
		CN 1243124 A	02-02-2000
		DK 0962454 T3	28-10-2002
		EP 0962454 A1	08-12-1999
		EP 0962455 A1	08-12-1999
		ES 2185265 T3	16-04-2003
		ES 2187097 T3	16-05-2003
		HK 1025331 A1	24-12-2004
		JP 4519217 B2	04-08-2010
		JP 4538112 B2	08-09-2010
		JP 2000034284 A	02-02-2000
		JP 2000086640 A	28-03-2000
		KR 20000005770 A	25-01-2000
		PT 962454 E	31-12-2002
		US 6090939 A	18-07-2000
		US 6107484 A	22-08-2000
-----			
DE 102004048871 A1	13-04-2006	CN 1757639 A	12-04-2006
		DE 102004048871 A1	13-04-2006
		EP 1645577 A1	12-04-2006
		ES 2311914 T3	16-02-2009
		JP 5054300 B2	24-10-2012
		JP 2006104475 A	20-04-2006
		US 2006079694 A1	13-04-2006
-----			