

(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  
3. April 2014 (03.04.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/048700 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C08G 18/02 (2006.01) C07C 275/46 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/068535
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
9. September 2013 (09.09.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2012 217 552.0  
27. September 2012 (27.09.2012) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (71) **Anmelder (nur für US):** **SPYROU, Emmanouil** [GR/DE]; Zur Obstwiese 58, 46514 Schermbeck (DE). **SCHMIDT, Friedrich Georg** [DE/DE]; Brukterer Straße 46, 45721 Haltern am See (DE). **EBBING-EWALD, Marion** [DE/DE]; Im Beisen 41a, 45768 Marl (DE). **KREISCHER, Susanne** [DE/DE]; Siebenbürgenstr. 62, 45701 Herten (DE). **HENSCHKE, Andrea** [DE/DE]; Am Burdick 25, 48249 Dülmen (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, 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).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2014/048700 A1

(54) **Title:** HYGRIC HARDENING SYSTEMS ON THE BASIS OF CARBODIIMIDES AND ANHYDRIDES

(54) **Bezeichnung :** FEUCHTIGKEITSHÄRTENDE SYSTEME AUF BASIS VON CARBODIIMIDEN UND ANHYDRIDEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a composition comprising components which are selected from A) at least one compound containing at least one carbodiimide group, B) at least one compound containing at least one carboxylic anhydride group, C) optionally solvents and D) optionally excipients and additives. The invention also relates to a method for producing, and also using, same.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung umfassend Komponenten, die ausgewählt sind aus A) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe, B) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe, C) optionalen Lösemittel und D) optionalen Hilfs- und Zusatzstoffe sowie Verfahren zu deren Herstellung als auch deren Verwendung.

## Feuchtigkeitshärtende Systeme auf Basis von Carbodiimiden und Anhydriden

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung umfassend Komponenten, die ausgewählt sind aus A) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe, B) 5 mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe, C) gegebenenfalls Lösemittel und D) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe sowie Verfahren zu deren Herstellung als auch deren Verwendung.

Feuchtigkeitshärtende Polyurethansysteme auf Basis von Isocyanaten sind bekannt (z.B. in 10 US7317051, WO2001070839, US5369208 oder DE4236562). Sie werden z. B. als Lack-, Kleb- oder Dichtstoffe eingesetzt und gelten in der Applikation als anwenderfreundlich, da hier keinerlei Misch- oder Rührvorgänge notwendig sind. Die Aushärtung wird durch die Luftfeuchtigkeit eingeleitet, die direkt mit Isocyanaten zunächst zur Amin- und dann zur Harnstoffbildung führt. Alternativ gibt es auch Systeme bei denen die Wassermoleküle zunächst 15 mit blockierten Aminen reagieren (z. B. Schiffchen Basen oder Oxazolidinen) unter Freisetzung dieser Amine und nachfolgend die Umsetzung dieser Amine mit Isocyanaten unter vernetzenden Harnstoffbildung erfolgt.

Obwohl die Verarbeitung von isocyanathaltigen, feuchtigkeitshärtenden Polyurethansystemen 20 einfach ist, gibt es doch Faktoren, die für den Anwender zu wünschen übrig lassen. Dazu gehört beispielsweise das Verhältnis von Lagerstabilität und Reaktivität. Setzt man keinerlei Katalysatoren zu den Formulierungen, ist die Lagerstabilität ausreichend. D.h. die vorzeitige Reaktion von Luftfeuchtigkeit mit Isocyanaten tritt bei sachgemäßer Lagerung nur unwesentlich auf. Dafür muss aber auch auf die gewünschte Aushärtung auf dem Substrat, z.B. auf 25 Fußböden, länger gewartet werden. Je nach Außentemperatur und Luftfeuchtigkeit verlängert sich die Trocknungszeit mitunter beträchtlich.

Wird die Formulierung dagegen mit Katalysatoren versetzt, so tritt die Aushärtung in 30 akzeptabler Zeit ein, gleichzeitig sinkt aber die Lagerstabilität beträchtlich, so dass es während der Lagerung zu unerwünschten Trübungen und Ausfällungen kommt.

Aus vorgenannten Gründen besteht nachwievor ein Bedarf an neuen feuchtigkeitshärtenden Lack-, Kleb- und Dichtstoffen, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen bzw. ein besseres Verhältnis an Lagerstabilität und Reaktivität bei der Anwendung zeigen. Insbesondere

bestand die Aufgabe neue reaktive Zusammensetzungen aufzufinden, die lagerstabil und dennoch bei der Verwendung eine ausreichende Reaktivität aufweisen. Vorzugsweise sollen die Zusammensetzungen bei einer Lagerung (ohne Wasserzutritt) nach einer Woche maximal 5 % Umsatz der reaktiven Gruppen zeigen, jedoch bei Wasserzutritt sollen innerhalb von 3 Tagen mindestens 50 % der reaktiven Gruppen reagiert haben.

Gelöst werden die Aufgaben mit der Zusammensetzung nach Anspruch 1 sowie mit dem Verfahren nach Anspruch 13.

10 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, umfassend Carbodiimid-Gruppen enthaltende Komponenten und Komponenten enthaltend Anhydrid-Gruppen, insbesondere Anhydrid-Gruppen von Säuren, besonders bevorzugt Carbonsäureanhydrid-Gruppen, erfüllt diese Anforderungen.

15 Somit ist Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung umfassend Carbodiimide, insbesondere eine aktivierbare oder reaktive Zusammensetzung, bevorzugt eine in Gegenwart von Feuchte und/oder Wasser reaktive Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung Komponenten umfasst, die ausgewählt sind aus

- 20 A) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und  
B) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe.

Gemäß einer bevorzugten Alternative umfasst die Zusammensetzung,

- A) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und  
B) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe,  
25 C) ein Lösemittel und  
D) optional Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass sie reaktiv ist bzw. aktivierbar ist. Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung in Gegenwart von Wasser oder 30 Feuchte reaktiv ist oder die Zusammensetzung durch Feuchtigkeit aktivierbar ist, besonders bevorzugt ist die Zusammensetzung zu einem Polyurethan und/oder Polyharnstoff oder einer Zusammensetzung umfassend Urethan- und/oder Harnstoff-Gruppen polymerisierbar.

Bevorzugte Zusammensetzungen weisen bei einer Lagerung (ohne Wasserzutritt) nach einer Woche einen maximalen Umsatz von 5% der reaktiven Gruppen auf, der über den Gehalt an Carbodiimid-Gruppen bestimmt wird. Gleichzeitig sind bei Wasserzutritt innerhalb von 3 Tagen mindestens 50% der Carbodiimid-Gruppen abreagiert. Ermittelt werden kann die Lagerstabilität  
5 mittels GC-Analytik oder ggf. mittels Raman, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie.

Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung umfassend mindestens eine Verbindung A), die mindestens zwei Carbodiimid-Gruppen enthält. Besonders bevorzugt weisen die Verbindungen A) im Mittel mindestens zwei Carbodiimid-Gruppen auf. Gegenstand der  
10 Erfindung sind auch Zusammensetzungen, in denen 10 bis 100 Mol.-% der Verbindungen A) zwei Carbodiimid-Gruppen aufweisen, insbesondere 30 bis 100 Mol.-%, vorzugsweise 45 bis 100 Mol.-% der Verbindungen A weisen zwei Carbodiimid-Gruppen auf.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung umfassend: A) mindestens eine  
15 Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe, wobei die Zusammensetzung ein molares Verhältnis von Carbodiimid-Gruppen der Verbindung A) Anhydrid-Gruppe der Verbindung B) von 10 : 1 bis 1 : 10 aufweist, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3, besonders bevorzugt 2 : 1, jeweils mit plus/minus 0,5  
20 Schwankungsbreite, bevorzugt mit einer Schwankungsbreite von plus/minus 0,2. Gemäß einer besonders bevorzugten Alternative ist ebenso Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung umfassend: A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe, wobei die Zusammensetzung ein molares Verhältnis von  
25 Carbodiimid-Gruppen der Verbindung A) und freisetzbaren Carbonsäure-Gruppen der Verbindung B) von 10 : 1 bis 1 : 10 aufweist, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 1, jeweils mit plus/minus 0,5 Schwankungsbreite, bevorzugt mit einer Schwankungsbreite von plus/minus 0,2. Wobei ein annähernd äquimolares Verhältnis der Carbodiimid-Gruppe zur freigesetzten Carbonsäure-  
30 Gruppe, d.h. von etwa 1 : 1 besonders bevorzugt ist.

Weiter ist Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung, deren Gehalt an Carbodiimid-Gruppen und Anhydrid-Gruppen enthaltenden Verbindungen in der Gesamtzusammensetzung

von 10 bis 100 Gew.-% beträgt, bevorzugt von 40 bis 99,99 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Carbodiimide A) können aus Isocyanaten, bevorzugt aus Diisocyanaten gewonnen werden. Diisocyanate können beliebige aliphatische, cycloaliphatische und/oder (cyclo)aliphatische, oder aromatische Diisocyanate umfassen.

Geeignete aliphatische Diisocyanate besitzen vorteilhafterweise 3 bis 16 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome, im linearen oder verzweigten Alkylen-Rest und geeignete cycloaliphatische oder (cyclo)aliphatische Diisocyanate weisen vorteilhafterweise 4 bis 18 Kohlenstoffatome im Cycloalkylen-Rest auf, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatome. Unter (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten versteht der Fachmann hinlänglich gleichzeitig cyclisch und aliphatisch gebundene NCO-Gruppen, wie es z. B. beim Isophorondiisocyanat der Fall ist. Demgegenüber werden unter cycloaliphatischen Diisocyanaten solche verstanden, die nur direkt am cycloaliphatischen Ring gebundene NCO-Gruppen aufweisen, z. B. H<sub>12</sub>MDI. Beispiele sind Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, Dekandiisocyanat, Undekandiisocyanat, und/oder Dodekandiisocyanat.

Ebenfalls geeignet sind Methyl-diphenyl-diisocyanat (MDI), wie Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen enthaltend die vorgenannten MDIs, 2,4- und/oder 2,6-Toluyl-diisocyanat (TDI), 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat, 2-Butyl-2-ethylpentamethylen-diisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyl-isocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexyl-isocyanat, 2,4'-Methylen-bis(cyclohexyl)diisocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methyl-pentan.

Zur Herstellung der Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Verbindungen A) sind die aliphatischen, (cyclo-)aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanate besonders geeignet. Besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), Diisocyanatodicyclohexylmethan (H<sub>12</sub>MDI), 2-Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat/2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (TMDI), und Norbornandiisocyanat (NBDI). Ganz besonders bevorzugt werden IPDI, HDI und H<sub>12</sub>MDI

verwendet. Gleichfalls bevorzugt können Gemische enthaltend Diisocyanate oder Mischungen der Diisocyanate eingesetzt werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung umfassend Carbodiimid-Gruppen aufweisende Verbindungen, die hergestellt wurden durch Umsetzung eines Isocyanats, insbesondere eines Diisocyanats, bevorzugt sind aliphatische, (cyclo-)aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, insbesondere in Gegenwart eines Katalysators. Geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann an sich bekannt, wobei nachfolgend geeignete Katalysatoren genannt werden.

Die Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Verbindungen können in Gegenwart von hochwirksamen Katalysatoren hergestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Katalysatoren und Herstellmethoden findet sich z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E4, Kohlensäurederivate, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983, S. 897 bis 900 und 910, sowie in Chemical Reviews, Volume 67, Number 2, 1967, S. 107-113, oder in der Angew. Chem., 1962, Nr. 21, 801-806. Carbodiimidisierungskatalysatoren werden auch in US 2,941,966, US 2,853,518, US 2,853,473 oder DE 35 12 918 beschrieben. Bevorzugte Katalysatoren sind Phospholene und Phospholane sowie deren Oxide und Sulfide, besonders bevorzugt vom Phospholenoxid-Typ. Beispiele für häufig eingesetzte Katalysatoren sind 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid, 1-Methyl-3-phospholen-1-oxid, 3-Methyl-1-phenyl-3-phospholen-1-oxid und 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid sowie die entsprechenden Phospholan-Typen. Bevorzugt wird 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholen-1-oxid eingesetzt. Ebenfalls geeignet sind Phosphinoxide.

Besonders bevorzugt ist die Verbindung A) ausgewählt aus Carbodiimid-Gruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Verbindungen und/oder Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Prepolymeren, wobei insbesondere die Prepolymere Urethan-Gruppen oder Harnstoff-Gruppen umfassen. Bevorzugte Carbodiimid-Gruppen enthaltende Prepolymere umfassen Urethan-Gruppen.

Die Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Verbindungen können in Reinform, d. h. NCO-Gruppen enthaltend oder aber bevorzugt in Form von Prepolymeren, d.h. nicht NCO-Gruppen enthaltend als Komponente A eingesetzt werden. Zur Prepolymerbildung werden Carbodiimid- und Isocyanat-Gruppen enthaltende Verbindungen mit monomeren, oligomeren oder polymeren

Polyolen oder Polyaminen umgesetzt. Als monomere Polyole, oligomere Polyole gelten mehrwertige Alkohole wie die monomeren Diole, Triole und Verbindungen mit größer gleich zwei HO-Gruppen (Hydroxy-Gruppen) sowie entsprechende Oligomere. Als Polyamin gelten Verbindungen mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Amin-Gruppen, bspw. NH- und/oder NH<sub>2</sub>-Gruppen. Zum Kettenabbruch ist der zusätzliche Einsatz von Monoalkoholen oder Monoaminen möglich.

Als monomere Diole können beispielsweise die Folgenden eingesetzt werden, ohne die Polyole drauf zu beschränken: Ethylenglykol, Triethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 3-Methylpentandiol-1,5, Neopentylglykol, 2,2,4 (2,4,4)-Trimethylhexandiol sowie Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester.

Weitere verwendbare monomere Tri- und Polyolen können beispielsweise die Folgenden eingesetzt werden, ohne die Polyole darauf zu beschränken: Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Tris(β-Hydroxyethyl)-isocyanurat, Pentaerythrit, Mannit oder Sorbit.

Bevorzugte polymere Polyole oder Polyamine können aus den folgenden ausgewählt sein, wobei weitere, dem Fachmann geläufige Polyole ebenfalls eingesetzt werden können, wie beispielsweise Polyester, Polycaprolactone, Polyether, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe oder Poly(meth)acrylate mit endständigen OH- oder/und Amin-Gruppen.

Die Umsetzung und Reaktion der Carbodiimid-Gruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Verbindungen mit den Polyolen und/oder Polyaminen zur Bildung der Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Prepolymere der Komponente A erfolgt in geeigneten Aggregaten, wie zum Beispiel Rührkesseln, Strömungsrohren oder Extrudern, jeweils mit oder ohne Lösemittel bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20 - 25 °C) und 200 °C, bevorzugt bei 40 bis 80 °C. Das molare Verhältnis zwischen den NCO-Gruppen und den NCO-reaktiven Gruppen, d.h. OH- oder NH-Gruppen, liegt dabei zwischen 5 : 1 und 1 : 5, insbesondere zwischen 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt zwischen 2 : 1 bis 1 : 3, besonders bevorzugt ist das molare Verhältnis etwa stöchiometrisch, also um 1 : 1, d. h. ungefähr stöchiometrisch. Wobei eine Abweichung von plus/minus 0,5, insbesondere plus/minus 0,2, bevorzugt plus/minus 0,1 akzeptabel ist.

Ferner sind Zusammensetzungen Gegenstand der Erfindung, deren Verbindung(en) A) ein Molekulargewicht  $M_n$  von 300 bis 5000 g/mol ( $M_n$ , zahlenmittleres Molekulargewicht) aufweisen, insbesondere weisen die Verbindungen A) ein durchschnittliches Molekulargewicht  $M_n$  von 300 bis 5000 g/Mol auf. Ebenso bevorzugt werden als Verbindung A) Carbodiimide  
5 eingesetzt, die im Mittel mindestens zwei Carbodiimid-Gruppen pro Molekül tragen. Zusätzlich oder alternativ weisen diese Verbindungen A) ein durchschnittliches Molekulargewicht  $M_n$  von 300-5000 g/Mol auf.

Als Komponente B) gilt eine Verbindung umfassend mindestens eine Anhydrid-Gruppe einer  
10 Säure, vorzugsweise eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn mindestens eine Verbindung B) eine intramolekulare Carbonsäureanhydrid-Gruppe aufweist, wobei es bevorzugt ist, wenn alle Verbindungen der Komponente B) mindestens eine intramolekulare Carbonsäureanhydrid-Gruppe aufweisen. Geeignete Komponenten der  
15 Verbindung B) liegen daher vorzugsweise vor der Zugabe zur Zusammensetzung als feste Reinsubstanz vor, wobei vorzugsweise die Carbonsäureanhydrid-Gruppen unhydrolysiert sind. Vorzugsweise liegen bis zu 100 Mol.-% der Carbonsäureanhydrid-Gruppen intakt vor, weiter bevorzugt zwischen 80 bis 99,999 Mol.-%.

Die vorgenannten Komponenten der Verbindung B) sind vorzugsweise ausgewählt aus den  
20 folgenden Verbindungen, ohne die Verbindungen auf die genannten zu begrenzen: Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, 1,2-Cyclohexandisäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Pyrrromellitsäuredianhydrid, Mellitsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid sowie deren organofunktionell substituierten Derivate oder Mischungen  
25 enthaltend mindestens zwei der genannten Verbindungen. Gleichfalls können als substituierte Derivate der Verbindungen B) Alkyl substituierte Derivate der Verbindung mit mindestens einer Carbonsäureanhydrid-Gruppe, vorzugsweise mit 1 bis 20 C-Atomen, oder weitere Carboxy-Gruppen enthaltende Verbindungen mit mindestens einer Carbonsäureanhydrid-Gruppe eingesetzt werden, bevorzugt Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid,  
30 Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, oder 4-Methacryloxyethyl-Derivat des Trimellitsäureanhydrids (4-META).

Als Komponente B können alle Verbindungen eingesetzt werden, die über mindestens eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe verfügen. In einfachen Fällen einfache intramolekulare Carbonsäureanhydride mit 2 bis 8 C-Atomen. Bevorzugte Verbindungen weisen eine

intramolekular gebildete Carbonsäureanhydrid-Gruppe auf. Dies sind insbesondere Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäureanhydrid, Maleinsäure-anhydrid, 1,2-Cyclohexandisäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Pyrromellitsäuredi-anhydrid und Trimellitsäureanhydrid. Ebenfalls möglich sind intermolekular gebildete Carbonsäureanhydride.

5

Die in der Zusammensetzung optional vorliegenden Lösemittel liegen vorzugsweise wasserfrei vor und sind insbesondere inert gegenüber den Carbodiimid-, Anhydrid- und/oder NCO-Gruppen. Bevorzugte Lösemittel C) sind in Gegenwart der Verbindungen A) und B) inerte Lösemittel, insbesondere sind die Lösemittel auch unter den Reaktionsbedingungen inert, wie bei der späteren Polymerisation oder Polyaddition. Bevorzugt wird eine organische oder anorganische inerte Flüssigkeit oder Mischung enthaltend mindestens zwei inerte Flüssigkeiten als Lösemittel C) eingesetzt. Besonders bevorzugt ist das Lösemittel wasserfrei, d.h. das Lösemittel enthält kleiner gleich 10 Gew.-ppm, insbesondere kleiner gleich 5 Gew.-ppm, bevorzugt kleiner gleich 1 Gew.-ppm Wasser. Der Wassergehalt kann nach dem Fachmann bekannten Methoden bestimmt werden, wie beispielsweise nach der Karl-Fischer Methode.

15

Nachfolgend werden einige bevorzugte Lösemittel genannt, die jeweils einzeln oder als Mischung mindesten zweier Lösemittel eingesetzt werden können. Vorzugsweise ist Lösemittel C) ausgewählt aus aromatischen oder aprotischen Lösemitteln, bevorzugt Aceton, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol, aromatischen Lösemitteln mit Siedepunkten oberhalb von Xylole, insbesondere aromatischen Lösemitteln mit Siedepunkten von 145 bis 250 °C, Methoxypropylacetat, Dibasicester oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Verbindungen. Generell kommen als Lösemittel C) alle unter den Reaktionsbedingungen flüssige und unter den Reaktionsbedingungen inerte organische und anorganische Flüssigkeiten bzw. Lösemittel in Frage. Dies können insbesondere die folgenden Produkte sein: Solvesso 100, Solvesso 150, Methoxypropylacetat und Dibasicester (DBE, du Pont Sdp. 103 °C,  $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$ , n=2 zu 25-25 %, n=3 zu 55 bis 65 %, n=4 zu 10 bis 25%). Dabei kann Solvesso 100, 95-100% aromatische Leichtsieder, aromatische Lösemittel Naphtha (\*64742-95-6), 0 - 5% mixed Xylenes (1330-20-7)[215-535-7], 35 - 45% 1,2,4-Trimethylbenzol (95-63-6, 0- 5% Cumen (98-82-8), ausgewählt werden, das ein aromatisches Lösemittel ist. Solvesso 100 hat einen Gehalt an Aromaten von 99 Gew.-% (Siedepunkt 164-180 °C); Solvesso 150 (aromatisches Lösemittel, Gehalt an Aromaten 99 Gew.-% Siedepunkt 181 - 207 °C).

25

20

30

Weiter kann die Zusammensetzung zusätzlich zu den Komponenten A) und B) sowie gegebenenfalls C) auch Hilfs- und Zusatzstoffe D) enthalten. Die Hilfs- und Zusatzstoffe können ausgewählt sein aus:

- 5 (i) 0,05 bis 5 Gew.-% Verlaufsmittel und/oder Lichtschutzmittel, wobei beispielsweise als Verlaufsmittel Polysilicone oder Acrylate eingesetzt werden und/oder beispielsweise als Lichtschutzmittel sterisch gehinderte Amine und/oder übliche Hilfsmittel eingesetzt werden können,
- (ii) 0 bis 50 Gew.-% Füllstoffe und/oder Pigmente, insbesondere Titandioxid
- 10 (iii) 0,001 bis 1 Gew.-% Katalysator, insbesondere Dibutylzinndilaurat, oder tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, sowie  
ad. 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung die Komponente A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und die Komponente B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe, insbesondere eine intramolekulare Carbonsäureanhydrid-Gruppe, und optional C)
- 15 Lösemittel.

Bevorzugt kann die Zusammensetzung umfassen:

- 20 (i) 0,1 bis 2,5 Gew.-% Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, wobei beispielsweise als Verlaufsmittel Polysilicone oder Acrylate eingesetzt werden und/oder beispielsweise als Lichtschutzmittel sterisch gehinderte Amine und/oder als Hilfsmittel die in der EP 669 353 genannten,
- (ii) 5 bis 25 Gew.-% Füllstoffe und/oder Pigmente,
- 25 (iii) 0,01 bis 0,5 Gew.-% Katalysator, insbesondere metallorganische Verbindungen, Dibutylzinndilaurat, oder tertiäre Amine, wie z. B. 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, sowie ad. 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung die Komponente A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und die Komponente B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe und optional C) Lösemittel.

Die Verbindungen A) und B) optional in Gegenwart von einem Lösemittel oder  
30 Lösemittelgemisch C) und optional in Gegenwart von Hilfs- und Zusatzstoffen D), werden in Formulierungen der Zusammensetzung im molaren Verhältnis der reaktiven Gruppen Carbodiimid zu Anhydrid mit 10 : 1 bis 1 : 5 eingesetzt, insbesondere mit 5 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt aber etwa 2 : 1, d. h. stöchiometrisch. In Abwesenheit von Feuchtigkeit oder Wasser reagieren die Carbodiimid-Gruppe und die Carbonsäureanhydrid-Gruppe nicht miteinander. In

Gegenwart von H<sub>2</sub>O oder Zutritt von H<sub>2</sub>O wird die Carbonsäureanhydrid-Gruppe zu zwei Carbonsäure-Gruppen hydrolysiert. Zur Hydrolyse kann Luftfeuchtigkeit ausreichend sein. Dann reagieren die Carbonsäuren innerhalb von kurzer Zeit mit der Carbodiimid-Gruppe unter Vernetzung.

5

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, insbesondere einer mit Feuchtigkeit aktivierbaren oder in Gegenwart von Feuchtigkeit reaktiven Zusammensetzung, sowie eine Zusammensetzung erhältlich nach diesem Verfahren, wobei die folgenden Komponenten

10

- A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe,
- B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe,
- C) gegebenenfalls Lösemittel und
- D) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe miteinander gemischt werden.

15

Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn in dem Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Zusammensetzung die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei hergestellt wird und, insbesondere unter Ausschluss von Feuchtigkeit in ein hermetisch verschließbares Behältnis abgefüllt wird, und vorzugsweise das Behältnis im Wesentlichen derart verschlossen wird, dass die Zusammensetzung nicht mit Feuchtigkeit in Kontakt kommt.

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Komponente A) vorzugsweise ausgewählt aus Carbodiimid-Gruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Verbindungen und/oder Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Prepolymeren, wobei die Prepolymere hergestellt werden, indem Carbodiimid- und Isocyanat-Gruppen enthaltende Verbindungen mit monomeren, oligomeren oder polymeren Polyolen und/oder Polyaminen umgesetzt werden, wobei ggf. zu einem Zeitpunkt der Umsetzung Monoalkohole und/oder Monoamine zugesetzt werden. Als Polyole gelten insbesondere die vorgenannten mehrwertigen monomeren oder oligomeren Alkohole sowie polymere Polyole. Ferner können als Polyole oder Polyamine beispielsweise Polyester, Polycaprolactone, Polyether, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe oder Poly(meth)acrylate mit endständigen OH- oder/und Amin-Gruppen eingesetzt werden. Als polymere Amine können beispielhaft die folgenden eingesetzt werden, wie Polyetheramine, Polyetherglycolamin oder Polypropylenglycolamin.

30

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, indem die Prepolymere, insbesondere die Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Prepolymere, hergestellt werden, indem ein molares Verhältnis der NCO-Gruppen der Isocyanate und NCO-reaktiven Gruppen, wie Hydroxy-Gruppen oder NH-Gruppen der Polyole oder Polyamine von 5 5 : 1 bis 1 : 5 eingestellt wird, vorzugsweise wird ein Verhältnis von 1 : 1 eingestellt, und optional bei einer Temperatur von 10 bis 200 °C umgesetzt. Bevorzugt wird bei 40 bis 120 °C umgesetzt.

Ein zusätzlicher Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Zusammensetzung, indem 10 die Zusammensetzung mit einer definierten Menge Feuchtigkeit, Wasser oder Wasser enthaltenden Lösemitteln versetzt wird, insbesondere zur Aktivierung der Zusammensetzung oder zur Reaktion, vorzugsweise zur Vernetzung einer aktivierten Zusammensetzung. Die Aktivierung der Zusammensetzung erfolgt durch die Reaktion von H<sub>2</sub>O mit einem 15 Carbonsäureanhydrid unter Bildung von zwei Carbonsäure-Gruppen, die dann mit einer oder zwei Carbodiimid-Gruppen reagieren. Somit ist Gegenstand der Erfindung eine durch Feuchtigkeit aktivierbare Zusammensetzung umfassend Carbodiimid-Gruppen enthaltende Verbindungen und Carbonsäureanhydrid-Gruppen enthaltende Verbindungen, die optional Lösemittel, und optional Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

20 Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung einer Zusammensetzung, indem die Zusammensetzung mit einer definierten Menge mindestens einer, mindestens eine NH-Gruppe und/oder mindestens eine HO-Gruppe enthaltende organischen Verbindung sowie optional einer definierten Menge Feuchtigkeit, Wasser oder Wasser enthaltenden Lösemitteln versetzt wird. Ferner kann die Zusammensetzung zur Herstellung von Lack, Klebstoff, Dichtmitteln, 25 Dämmstoffen und/oder Formkörpern verwendet werden.

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist eine Formulierung enthaltend eine Zusammensetzung umfassend A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe in einem 30 molaren Verhältnis von etwa 2 : 1 sowie Hilfsstoffe und Zusatzstoffe.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger Beispiele erläutert, ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu begrenzen. Jedoch können die Merkmale in den Beispielen zur generellen Erläuterung der Erfindung dienen und sind somit generalisierbar.

**Experimenteller Teil:**

Nachfolgend wird in Modellversuchen die Reaktivität und Lagerstabilität von Formulierungen aus Carbodiimiden und Anhydriden aufgezeigt.

- 5 a) Dazu wurden 11,8 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, Aldrich) mit 4,5 g Hexahydro-phthalsäureanhydrid (Aldrich), im molaren Verhältnis 2 : 1, in 50 ml DMF gelöst und mit 2 g Hexadecan als Standard versetzt.

- 10 In weiteren Versuchen wurden zu a) 0,5 g Wasser zugegeben (b) und zusätzlich noch 0,1 g 1,4-Diazabicyclooctan, DABCO (c) als Katalysator. Daraufhin wurden die drei Proben bei Raumtemperatur stehen gelassen, und mittels GC der Restgehalt an DCC in Abhängigkeit von der Zeit untersucht.

Tabelle 1: GC (Flächenprozent)

Zeit	0 h	50 h	100 h	168 h
a)	100%	100%	100%	100%
b) +H <sub>2</sub> O	100%	51%	39%	28%
c) + H <sub>2</sub> O + DABCO	100%	33%	16%	9%

- 15 Aus den Untersuchungsergebnissen kann man ableiten, dass sich eine Zusammensetzung bzw. Formulierung aus Carbodiimiden und Anhydriden unter Lagerbedingungen stabil verhält, insbesondere unter Ausschluss von Feuchtigkeit, und unter Einfluss von Wasser jedoch spontan reagiert. Diese Reaktion kann durch Zugabe von geeigneten Katalysatoren deutlich  
20 beschleunigt werden.

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzung umfassend Carbodiimide, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Komponenten umfasst, die ausgewählt sind aus
  - 5 A) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe,
  - B) mindestens einer Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe,
  - C) optional Lösemittel,
  - D) optional Hilfs- und Zusatzstoffe.
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung aktivierbar oder reaktiv ist, insbesondere in Gegenwart von Wasser oder Feuchte.
- 15 3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Carbodiimid-Gruppe aufweisende Verbindung hergestellt wurde durch Umsetzung eines Isocyanats, insbesondere eines Diisocyanats, in Gegenwart eines Katalysators.
- 20 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A) ausgewählt ist aus Carbodiimid-Gruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Verbindungen und/oder Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Prepolymeren, wobei die Prepolymere Urethan-Gruppen und/oder Harnstoff-Gruppen umfassen.
- 25 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung A) mindestens zwei Carbodiimid-Gruppen enthält, insbesondere weisen die Verbindungen A) im Mittel mindestens zwei Carbodiimid-Gruppen auf.
- 30 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, dass  
die Verbindungen A) ein Molekulargewicht  $M_n$  von 300 bis 5000 g/mol aufweisen,  
insbesondere weisen die Verbindungen A) ein durchschnittliches Molekulargewicht  $M_n$  von  
300 bis 5000 g/mol auf.

5

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Verbindung B) mindestens eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe aufweist, insbesondere  
weist mindestens eine Verbindung B) eine intramolekulare Carbonsäureanhydrid-Gruppe  
auf.

10

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Verbindung B) ausgewählt ist aus Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäureanhydrid,  
Maleinsäureanhydrid, 1,2-Cyclohexandisäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und  
Pyromellitsäuredianhydrid, Mellitsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid sowie deren  
organofunktionell substituierten Derivate oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der  
genannten Verbindungen.

15

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Lösemittel C) ein in Gegenwart der Verbindungen A und B inertes Lösemittel ist,  
bevorzugt eine organische oder anorganische inerte Flüssigkeit oder eine Mischung  
enthaltend mindestens zwei inerte Flüssigkeiten.

20

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Lösemittel C) ausgewählt ist aus aromatischen oder aprotischen Lösemitteln,  
bevorzugt Aceton, Ethylacetat, Butylacetat, Xylol, Gemischen aromatischer Lösemittel mit  
Siedepunkten oberhalb von 145 °C, Methoxypropylacetat, Dibaicester oder Mischungen  
enthaltend mindestens zwei der genannten Verbindungen.

25

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass

- sie Hilfs- und Zusatzstoffe D) enthält, die ausgewählt sind aus
- (i) 0,05 bis 5 Gew.-% Verlaufsmittel und/oder Lichtschutzmittel,
  - (ii) 0 bis 50 Gew.-% Füllstoffe und/oder Pigmente,
  - (iii) 0,001 bis 1 Gew.-% Katalysator, sowie
- 5 ad. 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe und optional C) Lösemittel.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass sie
- A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und B) die mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe in einem molaren Verhältnis von Carbodiimid-Gruppen der Verbindung
  - A) und freisetzbaren Carbonsäure-Gruppen der Verbindung B) von 10 : 1 bis 1 : 10
- 15 aufweist, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 1, jeweils mit plus/minus 0,5 Schwankungsbreite.
13. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten
- 20 A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe,  
B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe,  
C) gegebenenfalls Lösemittel und  
D) gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe miteinander gemischt werden.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei hergestellt wird und, insbesondere unter Ausschluss von Feuchtigkeit in ein hermetisch verschließbares Behältnis abgefüllt wird und, insbesondere im Wesentlichen das Behältnis derart verschlossen wird, dass die
- 30 Zusammensetzung nicht mit Feuchtigkeit in Kontakt kommt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass

- die Komponente A) ausgewählt ist aus Carbodiimid-Gruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Verbindungen und/oder Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Prepolymeren, wobei die Prepolymere hergestellt werden, indem Carbodiimid- und Isocyanat-Gruppen enthaltende Verbindungen mit monomeren, oligomeren oder polymeren Polyolen und/oder Polyaminen umgesetzt werden, wobei ggf. zu einem Zeitpunkt der Umsetzung Monoalkohole und/oder Monoamine zugesetzt werden.
- 5
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 die Prepolymere hergestellt werden, indem ein molares Verhältnis der NCO-Gruppen der Isocyanate und NCO-reaktiven Gruppen, wie Hydroxy-Gruppen der Polyole oder NH-Gruppen der Amine von 5 : 1 bis 1 : 5 eingestellt wird, vorzugsweise wird ein Verhältnis von 1 : 1 eingestellt, und optional bei einer Temperatur von 10 bis 200 °C umgesetzt, wobei zur Herstellung der Prepolymere Isocyanate oder Diisocyanaten eingesetzt werden, wobei die
- 15 Diisocyanate aliphatische, cycloaliphatische und/oder (cyclo)aliphatische, oder aromatische Diisocyanate mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen umfassen.
17. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 13 bis 16, mit einer definierten Menge Feuchtigkeit, Wasser
- 20 oder mit Wasser enthaltenden Lösemitteln oder mit Feuchtigkeit, Wasser oder mit Wasser enthaltenden Lösemitteln zur Aktivierung der Zusammensetzung.
18. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 13 bis 16 zur Herstellung von Lack, Klebstoff, Dichtmitteln,
- 25 Dämmstoffen und/oder Formkörpern.
19. Formulierung enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass
- 30 sie A) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Carbodiimid-Gruppe und B) mindestens eine Verbindung enthaltend mindestens eine Anhydrid-Gruppe in einem molaren Verhältnis von etwa 2 : 1 sowie Hilfsstoffe und Zusatzstoffe enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/068535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08G18/02 C07C275/46  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G C07C C09D C09J

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 practicable, 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.
X	N. LEO BENOITON ET AL: "Reaction of N-t-butoxycarbonylamino acid anhydrides with tertiary amines and carbodi-imides. New precursors for 2-t-butoxyoxazol-5(4H)-one and N-acylureas", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 23, 1 January 1981 (1981-01-01), page 1225, XP055092778, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/c39810001225 page 1226; table 1 ----- -/--	1,2,12, 13,17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 December 2013	Date of mailing of the international search report 20/12/2013
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/068535

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IWASAWA T ET AL: "Reaction of an inverted carboxylic acid with carbodiimide", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 63, no. 28, 9 July 2007 (2007-07-09), pages 6506-6511, XP025320917, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/J.TET.2007.03.075 [retrieved on 2007-05-30] scheme 2	1,2
X	----- US 5 578 675 A (MORMILE PATRICK J [US] ET AL) 26 November 1996 (1996-11-26) column 17, line 25 - column 19, line 65	1-3,5-19
X	----- EP 0 461 500 A2 (BAYER AG [DE]) 18 December 1991 (1991-12-18) example 1	1-19
X	----- US 4 332 925 A (LEE YUE-GUEY L) 1 June 1982 (1982-06-01) column 2, line 45 - column 3, line 65; claim 1	1-19
A	----- WO 2010/149406 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SPYROU EMMANOUIL [DE]; ALBRECHT EVELYN [DE];) 29 December 2010 (2010-12-29) claims 1-17	1-19
A	----- DE 198 04 911 A1 (BASF AG [DE]) 12 August 1999 (1999-08-12) claim 1; example 5	1-19
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/068535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5578675	A	26-11-1996	NONE
-----			
EP 0461500	A2	18-12-1991	BR 9102442 A 14-01-1992
			CA 2044231 A1 15-12-1991
			DE 4019026 A1 19-12-1991
			EP 0461500 A2 18-12-1991
			JP H04226179 A 14-08-1992
			US 5126422 A 30-06-1992
-----			
US 4332925	A	01-06-1982	CA 1177597 A1 06-11-1984
			US 4332925 A 01-06-1982
-----			
WO 2010149406	A1	29-12-2010	AU 2010265038 A1 15-12-2011
			CN 102803326 A 28-11-2012
			DE 102009027246 A1 30-12-2010
			EP 2445945 A1 02-05-2012
			JP 2012530743 A 06-12-2012
			US 2012065424 A1 15-03-2012
			WO 2010149406 A1 29-12-2010
-----			
DE 19804911	A1	12-08-1999	AU 2830099 A 23-08-1999
			DE 19804911 A1 12-08-1999
			EP 1053269 A1 22-11-2000
			WO 9940138 A1 12-08-1999
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/02 C07C275/46  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G C07C C09D C09J

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	N. LEO BENOITON ET AL: "Reaction of N-t-butoxycarbonylamino acid anhydrides with tertiary amines and carbodi-imides. New precursors for 2-t-butoxyoxazol-5(4H)-one and N-acylureas", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, Nr. 23, 1. Januar 1981 (1981-01-01), Seite 1225, XP055092778, ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/c39810001225 Seite 1226; Tabelle 1 ----- -/--	1,2,12, 13,17

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

11. Dezember 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/12/2013

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

Scheuer, Sylvie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	IWASAWA T ET AL: "Reaction of an introverted carboxylic acid with carbodiimide", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 63, Nr. 28, 9. Juli 2007 (2007-07-09), Seiten 6506-6511, XP025320917, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/J.TET.2007.03.075 [gefunden am 2007-05-30] scheme 2	1,2
X	----- US 5 578 675 A (MORMILE PATRICK J [US] ET AL) 26. November 1996 (1996-11-26) Spalte 17, Zeile 25 - Spalte 19, Zeile 65 -----	1-3,5-19
X	EP 0 461 500 A2 (BAYER AG [DE]) 18. Dezember 1991 (1991-12-18) Beispiel 1 -----	1-19
X	US 4 332 925 A (LEE YUE-GUEY L) 1. Juni 1982 (1982-06-01) Spalte 2, Zeile 45 - Spalte 3, Zeile 65; Anspruch 1 -----	1-19
A	WO 2010/149406 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SPYROU EMMANOUIL [DE]; ALBRECHT EVELYN [DE];) 29. Dezember 2010 (2010-12-29) Ansprüche 1-17 -----	1-19
A	DE 198 04 911 A1 (BASF AG [DE]) 12. August 1999 (1999-08-12) Anspruch 1; Beispiel 5 -----	1-19

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/068535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5578675	A	26-11-1996	KEINE
EP 0461500	A2	18-12-1991	BR 9102442 A 14-01-1992 CA 2044231 A1 15-12-1991 DE 4019026 A1 19-12-1991 EP 0461500 A2 18-12-1991 JP H04226179 A 14-08-1992 US 5126422 A 30-06-1992
US 4332925	A	01-06-1982	CA 1177597 A1 06-11-1984 US 4332925 A 01-06-1982
WO 2010149406	A1	29-12-2010	AU 2010265038 A1 15-12-2011 CN 102803326 A 28-11-2012 DE 102009027246 A1 30-12-2010 EP 2445945 A1 02-05-2012 JP 2012530743 A 06-12-2012 US 2012065424 A1 15-03-2012 WO 2010149406 A1 29-12-2010
DE 19804911	A1	12-08-1999	AU 2830099 A 23-08-1999 DE 19804911 A1 12-08-1999 EP 1053269 A1 22-11-2000 WO 9940138 A1 12-08-1999