



**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C08G 18/78, 18/08, 18/32, 18/30, C07C 275/62</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/07771</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Februar 1998 (26.02.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04505</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1997 (18.08.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:          196 33 404.7      19. August 1996 (19.08.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und          (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, D-67251 Freinsheim (DE). REIF, Martin [DE/DE]; Schanzstrasse 25, D-67063 Ludwigshafen (DE). HOFSCHEUER, Werner [DE/DE]; Rehbachstrasse 40, D-67141 Neuhofen (DE). JÄHME, Joachim [DE/DE]; L.-v.-Heyl-Strasse 4h, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). LANGER, Werner [DE/DE]; Wittelsbachstrasse 41, D-67061 Ludwigshafen (DE). RENZ, Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Meckenheim (DE). MOHRHARDT, Günter [DE/DE]; Verdistrasse 19, D-67346 Speyer (DE). SCHIESSL, Michael [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 11b, D-67454 Hassloch (DE).</p>	<p>(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYISOCYANATES CONTAINING BIURET GROUPS FROM (CYCLO) ALIPHATIC DIISOCYANATES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIURETGRUPPEN ENTHALTENDEN POLYISOCYANATEN AUS (CYCLO)ALIPHATISCHEN DIISOCYANATEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process is disclosed for producing a polyisocyanate containing biuret groups from at least one aliphatic, cycloaliphatic or araliphatic diisocyanate or a mixture of two or more such substances, and from at least one amine or water or a mixture of water and at least one amine as reactants. The reactants are mixed together and made to react in a mixing element with a high shearing effect.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung eines Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanats aus mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und mindestens einem Amin oder Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem Amin als Reaktanden, wobei die Reaktanden in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander vermischt und zur Reaktion gebracht werden.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

---

5                   **Verfahren zur Herstellung von Biuretgruppen enthaltenden**  
                          **Polyisocyanaten aus (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten**

---

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanaten aus (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten und mindestens einem Amin oder Wasser oder einem Gemisch davon, ggf. zusammen mit mindestens einem Alkohol, als Reaktanden, die in einem  
15 Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander vermischt werden. Biuretgruppen aufweisende (cyclo)aliphatische Polyisocyanate werden u.a. in hochwertigen licht- und wetterbeständigen Zweikomponenten-PUR-Lacken, in Klebstoffen und Dispersionen eingesetzt. Zur Biuretherstellung werden die Diisocyanate mit einer definierten Menge eines Biuretisierungsmittels, z.B.  
20 Wasser, wasserabspaltenden Substanzen, Aminen oder Harnstoffen, versetzt und üblicherweise bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C umgesetzt. Anschließend wird das überschüssige Isocyanat-Monomer durch ein- oder mehrstufige Destillation abgetrennt. Eine gute Übersicht über die verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten von Biureten geben u.a. die DE-A 34 03 277,  
25 die EP-A 0 716 080, die DE-A 195 25 474 sowie ein Übersichtsartikel in J. prakt. Chem. 336 (1994), S. 185-200.

Aus der Literatur sind Verfahren zur Direktherstellung von Biureten aus Isocyanaten und Aminen bereits bekannt.

30

So beschreibt beispielsweise die DE-A 22 61 065 u.a. (Beispiel 16) die Umsetzung von überschüssigen Mengen an 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI) mit 1,6-Hexamethyldiamin (HDA). Gemäß dieses Beispiels werden

die Reaktionspartner 12 Stunden lang bei 180 °C gerührt. Dieses lange Nachheizen bei hoher Temperatur ist nicht nur in höchstem Maße unwirtschaftlich, sondern führt insbesondere unter großtechnischen Produktionsbedingungen zu einer Verfärbung des Reaktionsprodukts, so daß dessen  
5 Verwendung in lichtechten Lacken enge Grenzen gesetzt sind. Die Nacharbeitung des oben genannten Beispiels 16 ergab ein hochviskoses Biuret mit einem erheblichen Anteil an Feststoff. Es ist also nicht möglich, gemäß des dort beschriebenen Verfahrens ein von monomerem Ausgangsdiisocyanat freies Biuretpolyisocyanat zu erhalten, welches völlig frei von unlöslichen,  
10 gelartigen Nebenprodukten ist.

Die DE-A 26 09 995 versucht die Nachteile der Feststoffbildung gemäß der DE-A 22 61 065 zu umgehen, indem die Amine gasförmig bei Temperaturen von 100 bis 250 °C in das vorgelegte Diisocyanat eingebracht  
15 werden. Durch die stets starke Verdünnung der gasförmig eingeleiteten Diamine treten Polyharnstoff-Ausfällungen in wesentlich geringerem Maße auf, jedoch kann auch dort die Bildung von Harnstoffagglomeraten nicht vollständig vermieden werden, da sich diese durch lokale Überkonzentration der Reaktanden an der Düse selbst bilden und damit diese verstopfen.  
20 Ferner benötigt man für die Ausführung dieses Verfahren in technischem Maßstab, bedingt durch die Verwendung von gasförmigen Diaminen, große Volumina, was die Kontrolle der Reaktionsbedingungen schwierig macht.

Die EP-B 0 003 505 versucht das Problem der Verstopfung von Düsen zu  
25 umgehen, indem das Amin mittels einer Glattstrahldüse unter hohem Druck ( $2 \cdot 10^5$  bis  $1 \cdot 10^8$  Pa) bei Temperaturen von -20 bis 250 °C in das vorgelegte Isocyanat eingedüst wird.

In dem in der EP-B 0 277 353 beschriebenen Verfahren werden zur Vermeidung der Feststoffbildung die Amine, ggf. unter Zusatz von Wasser oder  
30

Alkoholen, bei Temperaturen oberhalb 250 °C unter Drücken von bis zu  $1 \cdot 10^7$  Pa mittels Düsen in einer Mischkammer mit dem Isocyanat vereinigt. Die Nachreaktion zur Einstellung der Molekulargewichtsverteilung erfolgt anschließend in einem Rührkessel bei Temperaturen von 80 bis 220 °C. Ein  
5 solches Verfahren erfordert aufgrund der hohen Drücke und der Düsentechnologie einen großen technologischen Aufwand. Die Feststoffbildung kann in den nachgeschalteten Reaktoren jedoch immer noch ein Problem darstellen. Die hohen Temperaturen von oberhalb 250 °C reichen bereits an die Zersetzungstemperatur von z.B. HDI heran, so daß eine thermische Schädigung  
10 des Produktes, die sich in einer dunklen Färbung manifestiert, nicht ausgeschlossen werden kann.

Wie sich aus obigem ergibt, ist es mit den bislang beschriebenen Verfahren nur ausgesprochen schwierig möglich, nahezu farblose Biuretgruppen enthal-  
15 tende Polyisocyanate herzustellen, ohne daß dabei gleichzeitig hohe Mengen an störenden Feststoffen gebildet werden. Da Biuretgruppen enthaltende Polyisocyanate bevorzugt im Klarlack-Sektor eingesetzt werden, sind Verfärbungen sowie ein hoher Feststoffgehalt dieser Isocyanate nachteilig. Viele der oben beschriebenen Verfahren können darüber hinaus nur mit einem  
20 hohen technologischen Aufwand unter großtechnischen Produktionsbedingungen betrieben werden.

Der vorliegenden Erfindung lag demnach die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanaten zur  
25 Verfügung zu stellen, das frei von den oben beschriebenen Nachteilen ist.

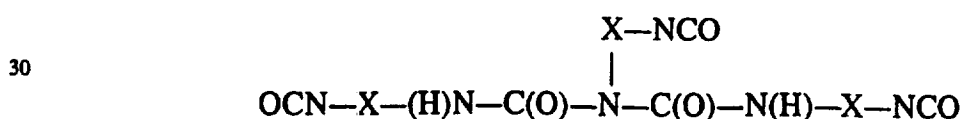
Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß sich Biuretgruppen enthaltende Polyisocyanate mit marktüblichen Viskositäten zwischen 3.000 und 10.000 mPas und guten Farbzahlen von 500 Hz oder weniger, vorzugs-  
30 weise 300 Hz oder weniger, insbesondere 100 oder weniger, auch bei

## 4

moderaten Bedingungen erzeugen lassen, indem man ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder araliphatisches Diisocyanat und mindestens ein Amin oder Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem Amin und ggf. einen Alkohol vermischt und in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander in Kontakt bringt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanats aus mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und mindestens einem Amin oder Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem Amin als Reaktanden, wobei die Reaktanden in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander vermischt werden. Ferner betrifft sie ein Biuretgruppen enthaltendes Polyisocyanat herstellbar durch ein Verfahren zur Herstellung eines Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanats aus mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und mindestens einem Amin oder Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem Amin als Reaktanden, wobei die Reaktanden in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander vermischt und zur Reaktion gebracht werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Bezeichnung "Biuretgruppen enthaltendes Polyisocyanat" betrifft Polyisocyanate, wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung definiert, die als Hauptkomponente Moleküle der allgemeinen Formel



sowie deren homologe Isomeren enthalten, wobei X für eine aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Alkylengruppe steht.

5 Als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanate kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanate allein oder in Gemischen von zwei oder mehr davon in Betracht. Vorzugsweise sind dies Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. 1,4-Tetramethylen-  
10 diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 1,12-Dodecamethylen-diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat-1,6, 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat-1,6, Lysinalkylesterdiisocyanate; cycloaliphatische Diisocyanate, wie z.B. Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI) und Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 2,5- und 2,6-Diisocyanatomethylnorbornan, oder araliphatische Diisocyanate wie Xylylendiisocyanat und Tetramethylxylylendiisocyanat, wobei besonders bevorzugt 2-Butyl-2-ethyl-pentamethylen-diisocyanat, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat, IPDI, HDI und Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eingesetzt werden.

20

Weitere Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren sind organische Mono- und Diamine mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen primären oder sekundären Aminogruppen. Dabei sind beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Monoamine der Formel  $R-NH_2$ , in  
25 welcher R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wie z.B. Methylamin, n-Butylamin, n-Dodecylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin oder Cycloheptylamin zu nennen. Weiterhin kann auch Ammoniak in die Betrachtungen einbezogen werden.

30

Ferner sind primäre Aminogruppen aufweisende Diamine der Formel  $R'(NH_2)_2$ , in welcher  $R'$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 17 Kohlenstoffatomen steht. Beispielhaft zu nennen sind hier

5 Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 2,2-Dimethylpropandiamin-(1,3), 1,6-Hexamethylendiamin, 2,5-Dimethylhexandiamin-(2,5), 2,2,4-Trimethylhexandiamin-(1,6), 1,8-Diaminooctan, 1,10-Diaminodecan, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, 1-Methyl-4-aminoisopropyl-cyclohexylamin-1, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin-(1), 1,2-Bis-(aminomethyl)-cyclobutan, 1,2- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2- und 1,4-, 1,5- und 1,8-Diaminodecalin, 1-Methyl-4-aminoisopropyl-cyclohexylamin-1, 4,4'-Diamino-dicyclohexyl, Bis(4-amino-cyclohexyl)methan, 2,2'-Bis(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 1,2-Bis-(4-aminocyclohexyl)-ethan, 3,3'-5,5'-Tetramethyl-bis-(4-aminocyclohexyl)-methan

10 und -propan und Isophorondiamin sowie Gemische aus zwei oder mehr davon.

Besonders bevorzugt werden als Amine Hexamethylendiamin, Isophorondiamin sowie Bis(4-aminocyclohexyl)-methan eingesetzt.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Diisocyanat Hexamethylendiisocyanat und als Amin Hexamethylendiamin eingesetzt.

25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können die Amine auch in Abmischung mit Wasser und/oder aliphatischen Alkoholen eingesetzt werden, wobei insbesondere tertiäre Alkohole eingesetzt werden. Beispielhaft zu nennen sind 1,4-Dihydroxybutan, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, tert.-Butanol, wobei tert.-Butanol besonders bevorzugt ist. Ebenso kann Wasser allein

30 eingesetzt werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsdiisocyanate und die Amine, Wasser sowie deren Gemische, ggf. mit einem Alkohol, in einem solchen Mengenverhältnis zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu den mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen von mindestens 2:1, vorzugsweise von 4:1 bis 5 25:1 und insbesondere von 7:1 bis 20:1, entsprechen, wobei die primären Aminogruppen als difunktionelle Gruppen in die Berechnung eingehen. Dabei werden die Reaktanden vorzugsweise kontinuierlich in dem oben erwähnten Mischungsverhältnis in den Reaktor eingebracht.

10

Erfindungswesentlich ist, daß die im Rahmen des vorliegenden Verfahrens verwendeten Reaktanden in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander in Kontakt gebracht werden.

15 Der Begriff "hohe Scherwirkung" steht hier für Scherkräfte, die durch Schergeschwindigkeiten in einem Bereich von ungefähr 100 bis ungefähr 200.000 s<sup>-1</sup>, vorzugsweise ungefähr 1.000 bis ungefähr 100.000 s<sup>-1</sup>, und insbesondere ungefähr 3.000 bis ungefähr 30.000 s<sup>-1</sup>, hervorgerufen werden.

20 Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  wird dabei folgendermaßen definiert:

$$\dot{\gamma} = \frac{r \cdot \Omega}{b}$$

25

r = Radius des Rotors (mm);  $\Omega$  = Winkelgeschwindigkeit (s<sup>-1</sup>); b = Spaltbreite zwischen Rotor und Stator (mm).

Zur Erzeugung der oben beschriebenen Scherkräfte bzw. des Scherfeldes können prinzipiell alle dazu geeigneten Mischelemente verwendet werden. 30 Beispielhaft zu nennen sind Suspensier- oder Dispergierwerkzeuge bestehend aus Rotor/Stator- und ggf. Förderelementen, wobei insbesondere ULTRA-

TURRAX-Dispergiervorrichtungen, Intensivmischer, Scherscheibenmischer, Extruder, Mühlen, usw. zu nennen sind. Weiterhin sind auch Ultraschall-Mischvorrichtungen zu nennen.

- 5 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reaktanden bei Temperaturen von ungefähr 20 bis ungefähr 280 °C, vorzugsweise ungefähr 80 bis ungefähr 250 °C und insbesondere ungefähr 100 bis ungefähr 220 °C, in einem wie oben dargestellt erzeugten Scherfeld zusammengegeben und anschließend in an sich bekannter Weise umgesetzt.

10

Dabei wird in der Regel das Diisocyanat vorgelegt, das entsprechende Scherfeld eingestellt und der Reaktor auf eine geeignete Temperatur aufgeheizt. Anschließend wird Wasser, das ggf. erwärmte Mono- oder Diamin oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon, ggf. mit einem Alkohol  
15 vermischt, zugegeben, wobei ebenfalls ein Katalysator vorhanden sein kann, und vermischt.

Nach dem Vermischen bzw. dem Durchlaufen der Vermischkammer und der dieser ggf. nachgeschalteten Verweilzeitstrecke wird das Reaktionsgemisch  
20 anschließend, vorzugsweise in einem Zeitraum von weniger als ungefähr 20 Minuten, weiter bevorzugt in einem Zeitraum von ungefähr 10 Minuten, stetig oder stufenweise auf Reaktionstemperatur gebracht, die im allgemeinen zwischen ungefähr 80 bis ungefähr 250 °C, vorzugsweise bei ungefähr 100 °C bis ungefähr 220 °C, liegt, und bei dieser Temperatur über einen  
25 Zeitraum von höchstens ungefähr 5 Stunden, vorzugsweise höchstens ungefähr 2 Stunden, einer thermischen Nachbehandlung unterzogen.

Die thermische Nachbehandlung kann beispielsweise in einem Reaktor, in kaskadenförmig angeordneten Reaktoren, in kontinuierlich durchflossenen  
30 Rührkesseln oder in einem Rohrreaktor durchgeführt werden.

Im Anschluß an die thermische Nachbehandlung liegt als Reaktionsprodukt eine Lösung von Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanaten in überschüssigem Ausgangsdiisocyanat vor, die unmittelbar nach der thermischen Nachbehandlung oder zu einem späteren Zeitpunkt destillativ oder auch durch  
5 Extraktion mit beispielsweise n-Hexan von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat befreit werden kann.

Vorzugsweise wird das gesamte oben beschriebene Herstellungsverfahren kontinuierlich betrieben.

10

Auf diese Weise sind hochwertige Polyisocyanate mit Biuretstruktur erhältlich, die einen Gehalt an überschüssigem Ausgangsdiisocyanat von maximal 0,5 Gew.-% aufweisen.

15 Die erfindungsgemäß hergestellten Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanate zeichnen sich durch gute Farbzahlen, eine gute Lagerstabilität und eine gute Verdünnbarkeit mit aprotischen Lösungsmitteln aus.

Sie können als Vernetzerkomponente in licht- und wetterbeständigen Zwei-  
20 komponenten-PUR-Lacken sowie bei der Herstellung von PUR-Weich- und Hartschaumstoffen, in Klebstoffen und (Anstrich)dispersionen verwendet werden.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von einigen Beispielen  
25 erläutert werden.

30

**BEISPIELE**Beispiel 1

- 5 In einem 2 l-Rührreaktor wurde unter Stickstoffbedeckung Hexamethylen-  
diisocyanat (HDI) (1000 g) vorgelegt, der Ultra-Turrax eingetaucht, auf 9000  
U/min eingestellt und das Isocyanat auf 80 °C aufgeheizt. Innerhalb von 10  
min wurde auf 80 °C erwärmtes Hexamethylendiamin (HDA) zugegeben.
- 10 Anschließend wurde auf die in Tabelle 1 angegebene Reaktionstemperatur  
aufgeheizt und während der angegebenen Reaktionsdauer mit dem Turrax  
weitergerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung zum Entfernen  
des nicht umgesetzten HDI am Dünnschichtverdampfer bei 165 °C Öltempe-  
ratur und einem Druck von  $2,5 \cdot 10^2$  Pa destilliert.

15

**Tabelle 1**  
**Reaktionen von HDI mit HDA**

HDA [g]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- zeit [min]	Visk. 25 °C [mPas]	NCO [Gew.-%]
30	180	180	3250	22,4
40	210	30	4650	22,2
40	230	15	12000	19,9

30

Beispiel 2

In einem 2 l-Rührreaktor wurde unter Stickstoffbedeckung HDI (1000 g) vorgelegt, der Ultra-Turrax eingetaucht, auf 9000 U/min eingestellt und das Isocyanat auf 80 °C aufgeheizt. Innerhalb von 10 min wurde auf 80 °C erwärmtes Hexamethyldiamin, Wasser, deren Gemische oder die tert.-Butanol-/HDA-Mischung und ggf. Katalysator zugegeben (siehe Tabellen 2 und 3).

Anschließend wurde der Turrax entfernt und durch einen konventionellen Ankerrührer ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde danach auf die in den Tabellen 2 und 3 angegebenen Reaktionstemperaturen aufgeheizt und während der angegebenen Reaktionsdauer mit dem Ankerrührer weitergerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch zum Entfernen des nicht umgesetzten HDI am Dünnschichtverdampfer bei 165 °C Öltemperatur und einem Druck von  $2,5 \cdot 10^2$  Pa destilliert.

Tabelle 2

## Reaktionen von HDI mit HDA, Wasser oder HDA/Wasser-Gemischen

20

HDA [g]	Wasser [g]	Katalysator [mol-% bez. auf HDI]	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	Visk. 25 °C [mPas]	NCO [Gew.-%]
30	-	-	180	300	5310	21,9
20	-	-	190	300	4650	22,0
-	10	DBP (0,2)	150	60	3220	22,6
7	7	DEHP (1,0)	210	60	6430	21,2
15	5	DEHP (1,0)	210	60	8410	20,9

25

30

35

Tabelle 3

## Reaktion von HDI mit HDA/tert.-Butanol-Mischung

HDA [g]	tert.- Butanol [g]	Katalysator [mol-% bez. auf HDI]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- zeit [min]	Visk. 25 °C [mPas]	NCO [Gew.-%]
7	27	DEHP (1,0)	180	300	3480	22,6

DBP = Dibutylphosphat

DEHP = Di(2-ethylhexyl)phosphat

10

Beispiel 3

In einen Intensivmischer 1, bestehend aus vier separat beheizbaren, hinter-  
einandergeschalteten Mischelementen 1a - 1d (siehe Fig. 1) wurde bei einer  
15 Rotorgeschwindigkeit von 4000 U/min kontinuierlich auf 80 °C erwärmtes  
HDI 2 gegeben. Im zweiten Mischelement 1b wurde auf 80 °C erwärmtes  
HDA, Wasser oder das Gemisch aus HDA und Wasser 3 eindosiert. Die  
Verweilzeit der Reaktionsmischung kann durch den Volumenstrom beeinflusst  
werden, sie betrug etwa 0,5 - 2 min. Anschließend gelangte das Reaktions-  
20 gemisch in einen beheizten Rührreaktor 4, in dem die Reaktion vervoll-  
ständigt wurde. Die Verweilzeit betrug hier 0,5 - 2 h. Zur Abtrennung des  
nicht umgesetzten, monomeren HDI erfolgte eine Destillation im Dünnschichtverdampfer bei einer Öltemperatur von 165 °C und einem Druck von  
2,5 · 10<sup>2</sup> Pa. Die Reaktionsdaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

25

Tabelle 4

## Daten der Intensivmischer-Versuche

HDI [g/h]	HDA [g/h]	Wasser [g/h]	Temperatur I-Mischer [°C]	Temperatur Kessel [°C]	NCO Biuret [%]	Visk. 25 °C [mPas]
1000	20	-	180	190	21,9	4250
2000	40	-	180	210	21,8	5230
2000	-	20	150	150	22,2	4350
1000	7	7	180	190	22,0	4130

15

Vergleichsbeispiel 1 (nach DE-OS 22 61 065)

In einem 2 l-Rührreaktor wurde unter Stickstoffbedeckung HDI (1000 g) bei 25 °C vorgelegt und unter schnellem Rühren mittels Ankerrührer innerhalb von 25 min 86.3 g auf 70 °C erwärmtes Hexamethylendiamin zugegeben. Sofort nach der Zugabe fiel polymerer Harnstoff als Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde auf 180 °C erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung war dunkel gefärbt und enthielt noch erhebliche Mengen an Feststoff. Nach der Filtration wurde ein gelbbraun gefärbtes Biuret mit einer Viskosität > 25000 mPas (25 °C) erhalten, was nicht im Dünnschichtverdampfer zur Entfernung von monomerem HDI destilliert werden konnte.

30

Vergleichsbeispiel 2

(mit verringertem HDA-Anteil, analog zu den erfindungsgemäßen Beispielen in Tabelle 2, jedoch ohne Verwendung eines Mischelements mit hoher Scherwirkung)

5

In einem 2 l-Rührreaktor wurde unter Stickstoffbedeckung HDI (1000 g) bei 80 °C vorgelegt und unter schnellem Rühren mittels Ankerrührer innerhalb von 10 min 20 g auf 80 °C erwärmtes Hexamethyldiamin zugegeben. Sofort nach der Zugabe fiel polymerer Harnstoff als Feststoff aus. Die  
10 Reaktionsmischung wurde auf 190 °C erwärmt und 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung war gelb gefärbt und enthielt noch erhebliche Mengen an Feststoff. Nach der Filtration und Destillation wurde in 10% Ausbeute ein Biuret mit einer Viskosität von 1190 mPas (25 °C) und einem NCO-Gehalt von 24,1 Gew.-% erhalten.

15

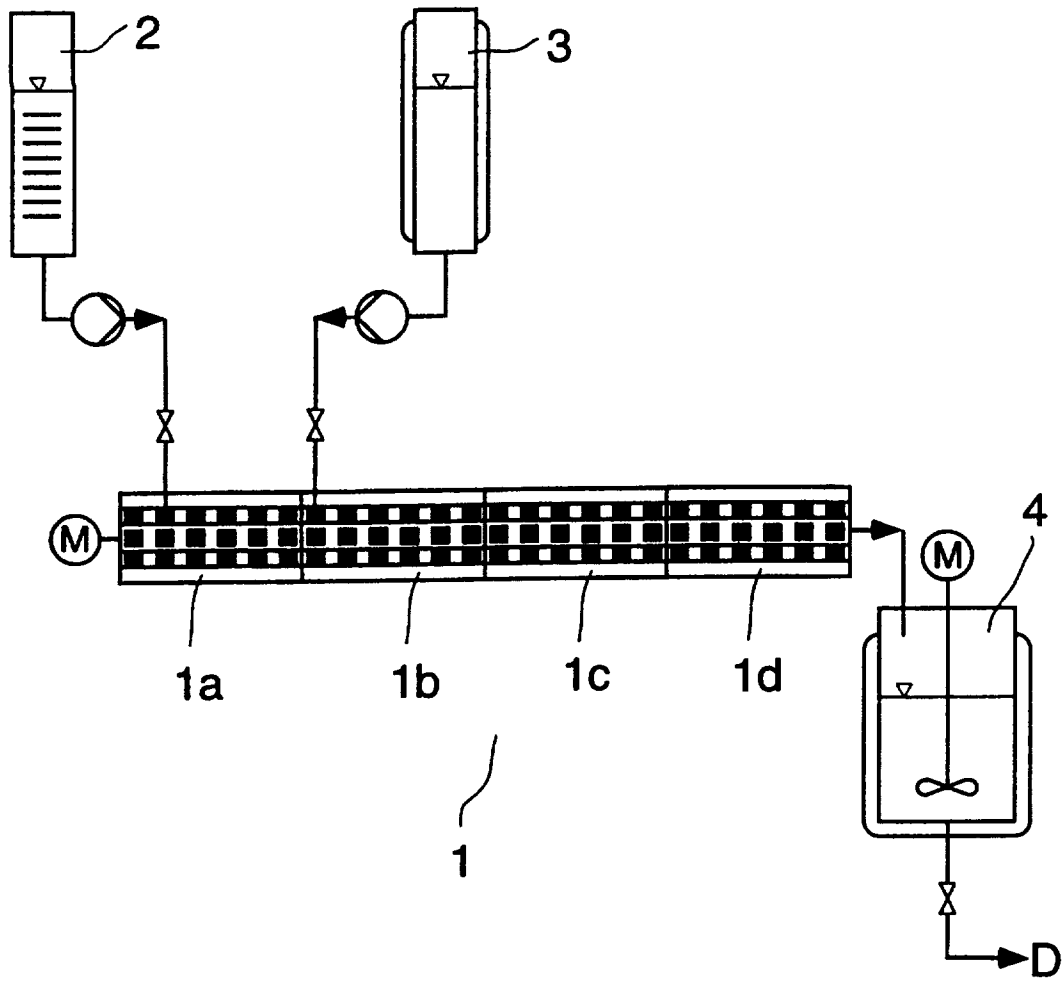
## PATENTANSPRÜCHE

5

1. Verfahren zur Herstellung eines Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanats aus mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und mindestens einem Amin oder Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem Amin als Reaktanden, wobei die Reaktanden in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander vermischt und zur Reaktion gebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Diisocyanat ein Alkylendiisocyanat mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Amin, Wasser oder das Gemisch aus Wasser und mindestens einem Amin zusätzlich mit mindestens einem Alkohol vermischt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Alkohol ein tertiärer Alkohol ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Amin Hexamethyldiamin, Isophorondiamin oder Bis(4-aminocyclohexyl)methan ist.

30

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Diisocyanat Hexamethylendiisocyanat und als das mindestens eine Amin Hexamethyldiamin eingesetzt werden.
- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanden in einem Scherfeld, hervorgerufen durch eine Schergeschwindigkeit von 100 bis 200.000 s<sup>-1</sup>, miteinander vermischt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich betrieben wird.
9. Biuretgruppen enthaltendes Polyisocyanat, herstellbar durch ein Verfahren zur Herstellung einer Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanats aus  
15 mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und mindestens einem Amin oder Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem Amin als Reaktanden, wobei die Reaktanden in einem Mischelement mit hoher Scherwirkung miteinander vermischt und  
20 zur Reaktion gebracht werden.
10. Verwendung eines Polyisocyanats gemäß Anspruch 9 oder eines Polyisocyanats hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in licht- und wetterbeständigen Zweikomponenten-PUR-Lacken  
25 sowie bei der Herstellung von PUR-Weich- und Hartschaumstoffen, in Klebstoffen und (Anstrich)dispersionen.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/04505

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08G18/78 C08G18/08 C08G18/32 C08G18/30 C07C275/62

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G C07C

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 277 353 A (BAYER AG) 10 August 1988 cited in the application see page 4, line 34 - line 39; claims 1,5-7	1-3,5,6, 8-10
A	---	
A	US 3 903 126 A (F.P.WOERNER ET AL.) 2 September 1975 see column 4, line 47 - line 55; claims 1-3; examples 1,4	1,2,5,6, 9,10
A	---	
A	DE 15 43 178 A (MOBAY CHEMICAL COMPANY) 10 July 1969 see page 5, line 3 - line 6; claims 1,4	1-4,10
A	---	
A	DE 26 09 995 B (BAYER AG) 23 March 1978 cited in the application see column 3, line 34 - line 61; claim 1 -----	1,2,5,6, 9,10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 1997

Date of mailing of the international search report

29.01.98

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 97/04505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 277353 A	10-08-88	DE 3700209 A AU 593707 B AU 1011988 A CA 1315799 A JP 63174961 A US 4837359 A	21-07-88 15-02-90 14-07-88 06-04-93 19-07-88 06-06-89
-----			
US 3903126 A	02-09-75	NONE	
-----			
DE 1543178 A	10-07-69	FR 1475617 A GB 1044932 A US 3358010 A	14-06-67  12-12-67
-----			
DE 2609995 B	22-09-77	DE 2609995 A AT 346832 B AU 506589 B AU 2307777 A BE 852265 A BR 7701381 A CA 1077956 A CH 627739 A DD 130041 A FR 2357589 A GB 1550521 A JP 1425440 C JP 52108927 A JP 62029426 B NL 7702438 A US 4147714 A	22-09-77 27-11-78 10-01-80 14-09-78 09-09-77 02-05-78 20-05-80 29-01-82 01-03-78 03-02-78 15-08-79 15-02-88 12-09-77 25-06-87 13-09-77 03-04-79
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/04505

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C08G18/78 C08G18/08 C08G18/32 C08G18/30 C07C275/62				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 6 C08G C07C				
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)				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	EP 0 277 353 A (BAYER AG) 10. August 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 34 - Zeile 39; Ansprüche 1,5-7 ---	1-3,5,6, 8-10		
A	US 3 903 126 A (F.P.WOERNER ET AL.) 2. September 1975 siehe Spalte 4, Zeile 47 - Zeile 55; Ansprüche 1-3; Beispiele 1,4 ---	1,2,5,6, 9,10		
A	DE 15 43 178 A (MOBAY CHEMICAL COMPANY) 10. Juli 1969 siehe Seite 5, Zeile 3 - Zeile 6; Ansprüche 1,4 ---	1-4,10		
--- / ---				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen                 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie                 </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :                      *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist                      *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist                      *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)                      *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht                      *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist                 </td> <td style="width: 50%; border: none;">                     *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist                      *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden                      *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist                      *&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist                 </td> </tr> </table>			<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">12. Dezember 1997</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">29. 01. 98</div>		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Angiolini, D</div>		

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04505

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 26 09 995 B (BAYER AG) 23.März 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 61; Anspruch 1 -----	1,2,5,6, 9,10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/04505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 277353 A	10-08-88	DE 3700209 A	21-07-88
		AU 593707 B	15-02-90
		AU 1011988 A	14-07-88
		CA 1315799 A	06-04-93
		JP 63174961 A	19-07-88
		US 4837359 A	06-06-89
-----			
US 3903126 A	02-09-75	KEINE	
-----			
DE 1543178 A	10-07-69	FR 1475617 A	14-06-67
		GB 1044932 A	
		US 3358010 A	12-12-67
-----			
DE 2609995 B	22-09-77	DE 2609995 A	22-09-77
		AT 346832 B	27-11-78
		AU 506589 B	10-01-80
		AU 2307777 A	14-09-78
		BE 852265 A	09-09-77
		BR 7701381 A	02-05-78
		CA 1077956 A	20-05-80
		CH 627739 A	29-01-82
		DD 130041 A	01-03-78
		FR 2357589 A	03-02-78
		GB 1550521 A	15-08-79
		JP 1425440 C	15-02-88
		JP 52108927 A	12-09-77
		JP 62029426 B	25-06-87
		NL 7702438 A	13-09-77
US 4147714 A	03-04-79		
-----			