

(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
23. Februar 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/018341 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 6/02, C08L 61/02, C09D 4/06, C08F 283/00, C08L 61/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/052872
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2005 (21.06.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 039 083.5 12. August 2004 (12.08.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÖCKNER, Patrick [DE/DE]; An der Wohrt 14, 45721 Haltern am See (DE). WENNING, Andreas [DE/DE]; Alter Sportplatz 13 a, 48301 Nottuln (DE). DENKINGER, Peter [DE/DE]; Grauten Ihl 7, 48301 Nottuln (DE). EWALD, Michael [DE/DE]; Im Beisen 41 A, 45768 Marl (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual Property Management, Patente + Marken, BAU 1042, PB 15, 45764 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TIN-FREE, HIGH-MELTING REACTION PRODUCTS OF CARBONYL-HYDROGENATED KETONE ALDEHYDE RESINS, HYDROGENATED KETONE RESINS, AND CARBONYL-HYDROGENATED AND CORE-HYDROGENATED KETONE ALDEHYDE RESINS BASED ON AROMATIC KETONES AND POLYISOCYANATES

(54) Bezeichnung: ZINNFREIE, HOCHSCHMELZENDE REAKTIONSPRODUKTE AUS CARBONYLHYDRIERTEN KETON-ALDEHYDHARZEN, HYDRIERTEN KETONHARZEN SOWIE CARBONYL- UND KERNHYDRIERTEN KETON-ALDEHYDHARZEN AUF BASIS VON AROMATISCHEN KETONEN UND POLYISOCYANATEN

(57) Abstract: The invention relates to tin-free reaction products of hydroxy group-containing, hydrogenated ketone aldehyde resins, carbonyl-hydrogenated ketone aldehyde resins, and carbonyl-hydrogenated and core-hydrogenated ketone aldehyde resins based on aromatic ketones and polyisocyanates, a method for the production thereof, and the use thereof, particularly as a main component, basic component, or additional component in coating materials, adhesives, printing colors and inks, polishes, varnishes, pigment pastes, fillers, cosmetics, and/or sealing and insulating materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft zinnfreie Reaktionsprodukte von hydroxygruppenhaltigen, hydrierten Keton-, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen sowie carbonyl- und kernhydrierten Keton-Aldehydharzen auf Basis von aromatischen Ketonen und Polyisocyanaten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung, insbesondere in als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen.

WO 2006/018341 A1

Zinnfreie, hochschmelzende Reaktionsprodukte aus carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen, hydrierten Ketonharzen sowie carbonyl- und kernhydrierten Keton-Aldehydharzen auf Basis von aromatischen Ketonen und Polyisocyanaten

- 5 Die Erfindung betrifft zinnfreie Reaktionsprodukte von hydroxygruppenhaltigen, carbonylhydrierten Keton- und Keton-Aldehydharzen sowie hydrierten Keton-Aldehydharzen auf Basis von aromatischen Ketonen und Polyisocyanaten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung, insbesondere in Beschichtungstoffen und Klebstoffen.
- 10 Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungstoffen z. B. als filmbildende Zusatzkomponente eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Üblicherweise verfügen Keton-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher z. B. mit Polyisocyanaten oder Aminharzen vernetzt werden. In physikalisch oder oxidativ trocknenden Lack- oder Klebsystemen findet dagegen
- 15 kein Polymeraufbau durch Vernetzung dieser Harze statt. Derartige Beschichtungen besitzen daher oft wegen der unvernetzten und daher relativ niedrigmolekularen Anteile eine geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber z. B. Benzin, Chemikalien oder Lösemitteln.

- Die oben erwähnten Nachteile können verbessert werden, wenn das Molekulargewicht der
- 20 Keton-Aldehydharze erhöht wird. Durch die Erhöhung des Molekulargewichtes steigen der Schmelz- bzw. der Erweichungsbereich signifikant an, was zwar bzgl. Antrocknungsgeschwindigkeit und oben erwähnter Widerstandsfähigkeit von Beschichtungstoffen oder Klebstoffen positiv ist, sich jedoch auf die Herstellung hochwertiger Produkte, z. B. Farbzahl der Harze, negativ auswirken kann. Darüber hinaus werden die guten
- 25 Löslichkeitseigenschaften und rheologischen Eigenschaften der Harze negativ beeinflusst.

Zusätzlich unterliegen die Carbonylgruppen durch z. B. Bestrahlung klassischen Abbaureaktionen wie z. B. vom Norrish-Typ I oder II [Laue, Plagens, Namen und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1995].

- 30 Die Verwendung nicht modifizierter Keton-Aldehyd- oder Ketonharze ist daher für qualitativ hochwertige Anwendungen z. B. im Außenbereich, bei dem hohe Beständigkeitseigenschaften

insbesondere gegenüber Bewitterung und Hitze erforderlich sind, nicht möglich. Ähnlich unbefriedigende Bewitterungseigenschaften besitzen Phenolharze des Novolaktyps oder Naturharze.

- 5 Die Umwandlung der Carbonylgruppen in sekundäre Alkohole durch Hydrierung von Keton-Aldehydharzen wird seit langem praktiziert (DE 8 70 022, DE 32 41 735, JP 11012338). Ein typisches und bekanntes Produkt ist Kunstharz SK der Degussa AG. Die Verwendung carbonyl- und kernhydrierter Keton-Aldehydharze auf Basis von Ketonen, die aromatische Gruppen enthalten, ist ebenfalls möglich. Ein solches Harz wird in DE 33 34 631 beschrieben.
- 10 Die OH-Zahl derartiger Produkte ist mit über 200 mg KOH/g sehr hoch.

Die Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und Hydroxygruppen wird üblicherweise unter Verwendung von Katalysatoren beschleunigt. Aufgrund vieler Vorteile wie z. B. Kinetik der Reaktion oder Stabilität des Katalysatorsystems auch bei langer thermischer Belastung haben sich zinnorganische Verbindungen wie z. B. Dibutylzinn-dilaurat etabliert. Die Industrie ist jedoch angehalten, diese Katalysatoren aus ökologischen und toxikologischen Gründen zu substituieren.

15

WO 03/091307 (EP 1 361 236) beschreibt die Herstellung und Verwendung von Polyurethan-Harzen, die das Reaktionsprodukt aus mindestens einem Diisocyanat und einer Gruppe von Komponenten mit Isocyanat-reaktiven Gruppen sind, wobei diese Gruppe aus

20

- a) einer 1. Gruppe eines oder mehrerer Polyetherpolyole
- b) einer 2. Gruppe eines oder mehrerer polyhydroxiliertes Harze, ausgewählt aus der Gruppe harter Ketonharze, Polyesterharze, Acryl-Styrol-Copolymeren, Polyacrylaten, Kolophoniumderivaten und Terpen-Phenolharzen
- 25 c) optionell einer 3. Gruppe eines oder mehrerer Polyole mit einem Molekulargewicht \leq 800 g/mol, und
- d) mindestens einem Amin und einem Reaktionsabbrecher,

wobei das Verhältnis der Äquivalentgewichte der Diisocyanatkomponenten und der

30 Komponenten, die isocyanatreaktive Gruppen besitzen, so gewählt wird, dass im Wesentlichen

alle Isocyanatgruppen der Diisocyanate vorliegen als Reaktionsprodukt mit einer der genannten isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe, besteht.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Reaktionsprodukte enthalten keine
5 Polyether, Amine sowie keine Kettenabbrecher. Auch ist die Reaktionsführung eine andere. Demzufolge sind die dort erhaltenen Produkte nicht mit den Produkten der vorliegenden Erfindung zu vergleichen. Da offensichtlich Dibutylzinn-dilaurat als Katalysator verwendet wird, ist zudem von einem ökologischen und toxikologischen Risiko auszugehen.

10 EP 1 229 090 beschreibt ähnliche Polymere wie WO 03/091307, so dass die gleichen Argumente wie dort gelten. Zusätzlich verwendet diese Veröffentlichung keine carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz und/oder carbonylhydrierten Ketonharz und / oder carbonylhydrierten und kernhydrierten Keton-Aldehydharz auf Basis von aromatischen Ketonen.

15

EP 107 097 beschreibt Schmelzklebstoffe, bestehend aus einem Gemisch enthaltend prepolymeres Isocyanat, ein thermoplastisches Polymer und ein niedrigmolekulares Kunstharz, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch folgende Komponenten enthält:

- a) 20 bis 90 Gew.-% prepolymeres Isocyanat
- 20 b) 0 bis 75 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans
- c) 0 bis 50 % eines niedrigmolekularen Kunstharzes aus der Gruppe der Ketonharze und/oder Keton-Aldehyd-Kondensationsharze und/oder Hydrierungsprodukte von Acetophenon-Kondensationsharzen.

25 Im Gegensatz zu den in EP 107 097 verwendeten Produkten, wird in der vorliegenden Erfindung kein thermoplastisches Polyurethan verwendet. Außerdem werden hydrierte Harze verwendet, insbesondere carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze und/oder carbonylhydrierte Ketonharze und/oder carbonylhydrierte und kernhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis von aromatischen Ketonen. Hydrierte Aldol-Homokondensate von Acetophenon wie in
30 EP 107 097 beschrieben werden explizit nicht beansprucht.

DE 34 16 378 beschreibt Trennschicht-Überzugsmischungen unter Verwendung nicht-hydrierter Keton-Aldehydharze, insbesondere Cyclohexanon-Formaldehydharze als Hauptkomponente.

- 5 Hochschmelzende Harze auf Basis von hydrierten Keton-Aldehydharzen und Di- und / oder Polyisocyanaten für strahlungshärtende Lacke werden beschrieben in DE 102004 020 740. Neben der Tatsache, dass hier strahlungsreaktive Lösemittel verwendet werden, die den Einsatzbereich einschränken und den Einsatz in nicht strahlenhärtenden Anwendungen verbieten, werden zudem zinnhaltige Katalysatoren verwendet.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, zinnfreie, verseifungsstabile Reaktionsprodukte zu finden, welche die Antrocknungsgeschwindigkeit, die Härte, den Glanz und die Lösemittel- sowie Chemikalienbeständigkeit und Haftung von Beschichtungssystemen und Klebstoffen verbessern. Die Produkte sollen eine gute thermische Beständigkeit und Bewitterungsstabilität

- 15 besitzen. Darüber hinaus sollte die Herstellung aus wirtschaftlichem Interesse in einem optimierten Zeitrahmen durchführbar sein.

Überraschender Weise konnte diese Aufgabe gelöst werden, indem in Beschichtungssystemen oder Klebstoffen Reaktionsprodukte verwendet werden, die aus den Umsetzungsprodukten

20 von hydrierten Ketonharzen, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen und/oder kern- und carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen auf Basis von aromatischen Ketonen (Arylalkylketonen) und Di- oder Polyisocyanaten mit einem Schmelzbereich oberhalb von 140 °C bestehen, und zinnfrei sind. Explizit ausgenommen sind hierbei Homo-Aldolkondensationsprodukte (Ketonharze) des Acetophenons.

- 25 Diese üblicherweise mit zinnorganischen Verbindungen katalysierte Reaktion konnte überraschender Weise durch die Anwesenheit anderer, zinnfreier Verbindungen katalysiert werden und führt insbesondere bei Verwendung von Bismuthorganylen bei ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zu Produkten gleicher Qualitätsgüte.

- 30 Die erfindungsgemäßen zinnfreien Reaktionsprodukte sind außerdem verseifungsstabil und widerstandsfähig gegen Chemikalien und besitzen eine hohe Vergilbungsbeständigkeit. Die

Reaktionsprodukte erzeugen in Beschichtungsstoffen oder Klebstoffen einen hohen Glanz, eine gute Antrocknungsgeschwindigkeit und Haftung zu unterschiedlichen Untergründen wie z. B. Metallen, Kunststoffen wie z. B. Polyethylen, Polypropylen oder Polycarbonat bei gleichzeitig hoher Härte.

5

Gegenstand der Erfindung sind zinnfreie, hochschmelzende Reaktionsprodukte, im Wesentlichen enthaltend

das Umsetzungsprodukt mit einem Schmelzbereich oberhalb von 140 °C von

10 A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz und/oder hydrierten Ketonharz und / oder carbonylhydrierten und kernhydrierten Keton-Aldehydharz auf Basis von aromatischen Ketonen

mit

B) mindestens einem aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat.

15

Explizit ausgenommen sind Homo-Aldolkondensationsprodukte (Ketonharze) des Acetophenons.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Reaktionsprodukt, wobei Mischungen aus den Polymeren C) und der Komponente A) polymeranalog mit Komponente B) umgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Reaktionsprodukten, im Wesentlichen enthaltend

das Umsetzungsprodukt mit einem Schmelzbereich oberhalb von 140 °C von

25 A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz und/oder hydrierten Ketonharz und/oder einem carbonylhydrierten und kernhydrierten Keton-Aldehydharz auf Basis von aromatischen Ketonen

mit

30 B) mindestens einem aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, insbesondere zur Verbesserung von Antrocknungsgeschwindigkeit, Haftungseigenschaften, Glanz, Lösemittel- und
5 Chemikalienbeständigkeit sowie der Härte.

Als Ketone zur Herstellung der hydrierten Keton- und carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A)) eignen sich alle Ketone, insbesondere Aceton, Acetophenon, kernsubstituierte Acetophenonderivate, wie Hydroxy-, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl-,
10 Cyclohexyl-Acetophenon, 4-tert.-Butylmethylketon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Propiophenon, Methylnaphthylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder
15 mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung. Als Beispiele alkylsubstituierter Cyclohexanone können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon genannt werden.

Im Allgemeinen können aber alle in der Literatur für Keton- und Keton-Aldehydharzsynthesen
20 als geeignet genannte Ketone, in der Regel alle C-H-aciden Ketone, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden hydrierte Ketonharze auf Basis der Ketone 4-tert.-Butylmethylketon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung, nicht jedoch auf Basis von Acetophenon.

25 Bevorzugt werden carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis der Ketone Acetophenon, 4-tert.-Butylmethylketon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung.

30 Als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A)) eignen sich prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd,

Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Keton-Aldehydharzsynthesen als geeignet genannte Aldehyde eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein oder in Mischungen verwendet.

5

Das benötigte Formaldehyd wird üblicherweise als ca. 20 bis 40 Gew.-%ige wässrige oder alkoholische (z. B. Methanol oder Butanol) Lösung eingesetzt. Andere Einsatzformen des Formaldehyds wie z. B. auch die Verwendung von para-Formaldehyd oder Trioxan sind ebenfalls möglich. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit

10 Formaldehyd ebenfalls enthalten sein.

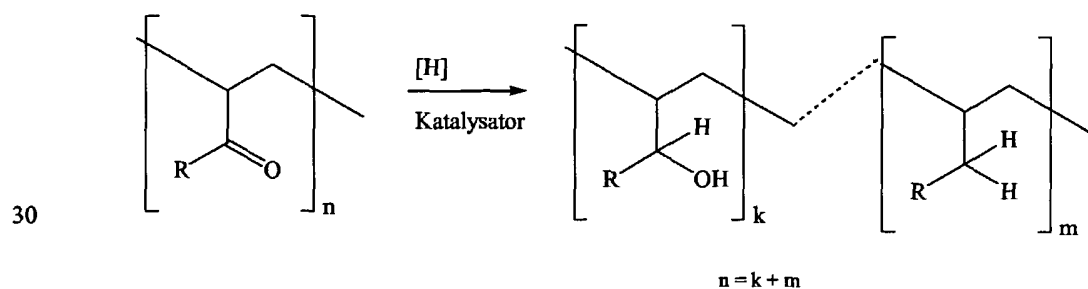
Besonders bevorzugt für die carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze der Komponente A) werden als Ausgangsverbindungen aus Acetophenon, 4-tert.-Butylmethylketon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon sowie Heptanon allein oder in

15 Mischung und Formaldehyd eingesetzt.

Im untergeordneten Maße können nicht hydrierte Keton-Aldehydharze verwendet werden, die dann aber geringere Lichtechnheiten besitzen.

Die Harze aus Keton bzw. aus Keton und Aldehyd werden in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff bei Drücken von bis zu 300 bar hydriert. Dabei wird die Carbonylgruppe des Ketonharzes bzw. Keton-Aldehydharzes in eine sekundäre Hydroxygruppe umgewandelt. Je nach Reaktionsbedingungen kann ein Teil der Hydroxygruppen abgespalten werden, so dass Methylengruppen resultieren. Weitere Gruppierungen wie z. B. ggf. vorhandene Doppelbindungen lassen sich auf diese Weise ebenfalls hydrieren.

25 Zur Veranschaulichung dient folgendes Schema:



Als Ketone zur Herstellung der carbonyl- und kernhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A)) eignen sich alle Ketone, die neben C-H-aciden Protonen über aromatische Gruppierungen verfügen, insbesondere Arylalkylketone wie z. B. Methylnaphthylketon, Acetophenon und/oder dessen Derivate wie z. B. kernsubstituierte Acetophenonderivate, wie Hydroxy-, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl-, Cyclohexyl-Acetophenon.

Durch die Wahl der Hydrierbedingungen können auch die Hydroxygruppen hydriert werden, so dass cycloaliphatische Ringe entstehen. Die kernhydrierten Harze besitzen OH-Zahlen von 50 bis 450 mg KOH/g, bevorzugt 100 bis 350 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 150 bis 300 mg KOH/g. Der Anteil an aromatischen Gruppen liegt unter 50 Gew.-%, bevorzugt unter 30 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.-%. Ein Verfahren ist in DE 33 34 631 beschrieben.

Als Komponente B) geeignet sind aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Di- und/oder Polyisocyanate.

Beispiele für Diisocyanate sind Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und -triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI), allein oder in Mischung.

- Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten als Komponente B) sind die durch Dimerisierung, Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie z. B.
- 5 IPDI, TMDI, HDI und/oder H₁₂MDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen, oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und H₁₂MDI, erhältlich sind.
- 10 Es ist auch möglich, einen Teil der Komponente A) durch weitere hydroxyfunktionelle Polymere C) wie z. B. nicht hydrierte und/oder kernhydrierte Phenol-Aldehydharze, hydroxyfunktionelle, nicht hydrierte Keton-Aldehydharze, hydroxyfunktionelle Polyester und/oder Polyacrylate zu ersetzen. Dabei können direkt Mischungen dieser Polymere C) mit der Komponente A) polymeranalog mit Komponente B) umgesetzt werden. Im Gegensatz zu
- 15 den „reinen“ Harzen der Komponente A) können hierdurch Eigenschaften, wie z. B. Flexibilität, Härte noch besser eingestellt werden. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte M_n zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.
- 20 Zur Beschleunigung der Reaktion zur Herstellung der Harze aus A) und B) und ggf. C) wird ein zinnfreier Katalysator eingesetzt. Prinzipiell sind alle zinnfreien Verbindungen geeignet, die eine OH-NCO-Reaktion beschleunigen.
- Katalysatoren, auf Basis der Metalle Bismuth, Zirkonium, Eisen oder Aluminium sind besonders gut geeignet, wie z. B. Carboxylate, Chelate und Komplexe.
- 25 Gleiches gilt für rein organische Katalysatoren wie z. B. tert. Amine beispielsweise 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), N,N-Dimethylcyclohexylamin (DMCA) oder 1,5-Diazabicyclo[2.3.0]non-5-en (DBN).
- 30 Überraschender Weise hat sich gezeigt, dass Katalysatoren, die Bismuth enthalten, die Reaktion ganz besonders beschleunigen, ohne dass weitere Eigenschaften, wie z. B.

rheologisches Verhalten verändert werden. Die Katalysatoren verbleiben nach beendeter Reaktion im Reaktionsprodukt und können ggf. in geeigneter Weise stabilisiert werden. Als besonders wirksam hat sich die Stabilisation mittels Mono- oder Dicarbonsäuren erwiesen. Es ist aber auch möglich, alle in der Literatur zur Stabilisierung von Metallen als geeignet
5 genannten Verbindungen einzusetzen.

Der Schmelzbereich des zinnfrei hergestellten Umsetzungsproduktes aus A) und B) und ggf. C) liegt oberhalb von 140 °C, bevorzugt oberhalb von 145 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 150 °C.

10

Die Mengen von A) und B) und gegebenenfalls C) werden so gewählt, dass 1 mol des Harzes (Komponente A)) bzw. 1 mol des Gemisches aus A) und C) bezogen auf M_n , und 0,2 bis 15 mol, bevorzugt 0,25 bis 10 mol, besonders 0,3 bis 4 mol der Komponenten B) eingesetzt werden.

15

Die Herstellung der erfindungszugrundeliegenden Harze erfolgt in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels der Komponente A).

Hierzu wird in einer bevorzugten Ausführungsform I

20 zu der Lösung oder Schmelze der Komponente A) die Komponente B), in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, gegeben.

Je nach Reaktivität der Komponente B) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Es haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt. Die Reaktion findet aber auch weniger bevorzugt bei Raumtemperatur statt.

25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Komponente A) – bezogen auf M_n – mit 0,2 bis 15 mol, bevorzugt 0,25 bis 10 mol, besonders 0,3 bis 4 mol der Isocyanat-Komponente B) zur Reaktion zu bringen.

Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann, falls gewünscht, nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes
30 erhalten wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform II

wird zu der Lösung oder Schmelze der Komponente A) und dem hydroxyfunktionellen Polymer C) wie z. B. nicht hydrierte und/oder kernhydrierte Phenol-Aldehydharze, hydroxyfunktionelle, nicht hydrierte Keton-Aldehydharze, hydroxyfunktionelle Polyester
5 und/oder Polyacrylate die Komponente B), in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, gegeben.

Je nach Reaktivität der Komponente B) wird die Temperatur der Umsetzung gewählt. Es haben sich Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C bewährt. Die Reaktion findet aber auch weniger bevorzugt bei Raumtemperatur statt.

10 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Summe der Komponenten A) und C) – bezogen auf M_n – mit 0,2 bis 15 mol, bevorzugt 0,25 bis 10 mol, besonders 0,3 bis 4 mol der Isocyanat-Komponente B) zur Reaktion zu bringen.

Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel ein Pulver des erfindungsgemäßen Produktes
15 erhalten wird.

Die folgenden Beispiele sollen die gemachte Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

20

Beispiel 1 zur Herstellung eines Reaktionsproduktes:

Die Synthese erfolgt, indem 400 g eines carbonylhydrierten Harzes aus Acetophenon und Formaldehyd (OHZ = 240 mg KOH/g (Acetanhydridmethode), $M_n \sim 1000$ g/mol (GPC gegen Polystyrol als Standard), Schmelzbereich 114 – 120 °C) mit 99,3 g H_{12} MDI (Vestanat EP
25 H_{12} MDI, Degussa AG) in Anwesenheit von 0,15 % Coscat 83 (auf Harz, Caschem Catalysts) in 50%iger Verdünnung mit Ethylacetat in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermofühler in Stickstoffatmosphäre solange bei 55 °C zur Reaktion gebracht werden, bis eine NCO-Zahl von kleiner 0,1 erreicht ist.

Es wird eine helle, klare Lösung mit einer dynamischen Viskosität von 2,6 Pa·s erhalten. Die
30 Farbzahl nach Gardner der Lösung beträgt 0,4. Nach Lagerung bei 60 °C über 14 Tage beträgt die Farbzahl nach Gardner 0,5, was im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode als

unverändert zu bewerten ist und für eine hohe Vergilbungsbeständigkeit der Harzlösung spricht. Nach Abtrennen des Lösemittels wird ein farbloses Pulver erhalten, das einen Schmelzbereich zwischen 163 und 166 °C besitzt.

5

Lack-Nr.	A	I
Nitrocellulose E 510 (65%ig in Isopropanol)	19,3	13,5
Ethylacetat	23,2	19,5
n-Butanol	5,0	5,0
Methoxypropanol	2,5	2,5
Vestinol AH	2,5	2,5
Harz aus Beispiel 1	-	7,5
Summe	52,5	50,5

Die Harzlösungen A und I wurden mit einem Rakel auf eine Glasplatte sowie auf unterschiedliche Kunststoffplatten und Metall aufgetragen. Die Nassschichtdicke betrug 100 µm. Die beschichteten Prüfplatten wurden nach Verdampfen der flüchtigen Bestandteile 10 14 Tage bei Normklima (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchte) gelagert. Dann wurden Glanz und Haftung der Filme bestimmt.

15

Filmeigenschaften :

Lack-Nr.	SD [µ]	Glanz 60°-Winkel (Substrat: Kiefernholz)
A	22 – 26	69
I	26 – 33	92

Messerkratzhaftung auf unterschiedlichen Substraten:

Lack-Nr.	Glas	ABS	PE	PVC	PC	Metall
A	0	0	10	10	10	2
I	0	0	8	5	2	0

0 = sehr gute Haftung; 10 = keine Haftung

Abkürzungen

ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer

5 PC : Polycarbonat

PE: Polyethylen

PVC: Polyvinylchlorid

SD : Schichtstärke

Patentansprüche:

1. Zinnfreie, hochschmelzende Reaktionsprodukte, im Wesentlichen enthaltend
das Umsetzungsprodukt mit einem Schmelzbereich oberhalb von 140 °C von
5 A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz und/oder hydrierten
Ketonharz und/oder carbonylhydrierten und kernhydrierten Keton-Aldehydharz auf
Basis von aromatischen Ketonen
mit
B) mindestens einem aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder
10 Polyisocyanat.

2. Zinnfreie, hochschmelzende Reaktionsprodukte, im Wesentlichen enthaltend
das Umsetzungsprodukt mit einem Schmelzbereich oberhalb von 140 °C von
A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz und/oder hydrierten
15 Ketonharz und/oder carbonylhydrierten und kernhydrierten Keton-Aldehydharz auf
Basis von aromatischen Ketonen
mit
B) mindestens einem aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder
Polyisocyanat
20 und
C) mindestens einem weiteren hydroxyfunktionalisierten Polymer.

3. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.

4. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone
30 ausgewählt aus

- Aceton, Acetophenon, kernsubstituierte Acetophenonderivate, wie Hydroxy-, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl-, Cyclohexyl-Acetophenon, 4-tert.-Butylmethylketon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Propiophenon, Methylnaphthylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
5. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung, als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.
 6. Reaktionsprodukte nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und/oder 3,3,5-Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.
 7. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden.
 8. Reaktionsprodukte nach dem vorherigen Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass Formaldehyd und/oder para-Formaldehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.

9. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Carbonylhydrierungsprodukte der Harze aus Acetophenon, 4-tert.-Butylmethylketon,
Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Heptanon, allein
5 oder in Mischung, und Formaldehyd als Komponente A) eingesetzt werden.
10. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die hydrierten Ketonharze der Komponente A), Ketone enthalten, ausgewählt aus
10 Aceton, 4-tert.-Butylmethylketon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3,
Methylisobutylketon, Propiophenon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus
2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon,
Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren
Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung.
15
11. Reaktionsprodukte nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass Cyclohexanon, 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sec.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-
Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und/oder 3,3,5-
20 Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.
12. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den carbonyl- und kernhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Aryl-
25 Alkyl-Ketone verwendet werden.
13. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in den carbonyl- und kernhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A),
30 Ketone ausgewählt aus

Acetophenon, kernsubstituierte Acetophenonderivate, wie Hydroxy-, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl-, Cyclohexyl-Acetophenon, Methylnaphthylketon enthalten sind.

14. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass in der Aldehyd-Komponente der carbonyl- und kernhydrierten Keton-Aldehydharze der Komponente A),
Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd,
Dodecanal, allein oder in Mischungen eingesetzt werden.
- 10
15. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Diisocyanate als Komponente B) ausgewählt aus Cyclohexandiisocyanat,
Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat,
15 Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Toluylendiisocyanat,
Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat,
Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-
methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-
Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI),
20 Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und
triisocyanat, Undekandi- und -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanate,
Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H₁₂MDI),
Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo-
[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H₆-XDI) oder 1,4-
25 Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4-H₆-XDI), allein oder in Mischungen eingesetzt
werden.
16. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass Polyisocyanate, hergestellt durch Dimerisierung, Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung einfacher Diisocyanate, als Komponente B) eingesetzt werden.

- 5 17. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B) Isocyanate auf Basis von IPDI, TMDI, H₁₂MDI und/oder HDI eingesetzt werden.
- 10 18. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 1 mol der Komponente A) bezogen auf M_n, und 0,2 bis 15 mol, bevorzugt 0,25 bis 10 mol, besonders 0,3 bis 4 mol der Komponente B) eingesetzt werden.
- 15 19. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzbereich des Umsetzungsproduktes von A) und B) oberhalb von 140 °C, bevorzugt oberhalb von 145 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 150 °C liegt.
- 20 20. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als hydroxyfunktionalisierte Polymere C) Polyester, Polyacrylate, nicht hydrierte Keton-Aldehydharze und/oder nicht hydrierte und/oder kernhydrierte Phenol-Aldehydharze eingesetzt werden.
- 25
21. Reaktionsprodukte nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, wobei Mischungen aus den Polymeren C) und der Komponente A) polymeranalog mit Komponente B) umgesetzt werden.
- 30 22. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten, im Wesentlichen enthaltend das Umsetzungsprodukt mit einem Schmelzbereich oberhalb von 140 °C von

- A) mindestens einem carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz und/oder hydrierten Ketonharz und/oder carbonylhydrierten und kernhydrierten Keton-Aldehydharz auf Basis von aromatischen Ketonen
mit
- 5 B) mindestens einem aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanat
und gegebenenfalls
- C) mindestens einem weiteren hydroxyfunktionalisierten Polymer,
durch Umsetzung von A) und B) und ggf. C), bei Temperaturen von 20 bis 150 °C in
10 Gegenwart eines Katalysators, der kein Zinn enthält.
23. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass Verbindungen der Ansprüche 2 bis 21 eingesetzt werden.
- 15
24. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysator Verbindungen eingesetzt werden, die Zirkonium, Eisen, Bismuth
und/oder Aluminium enthalten.
- 20
25. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach Anspruch 24,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysator Verbindungen eingesetzt werden, die Bismuth enthalten.
- 25 26. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach einem der Ansprüche 22 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator stabilisiert ist.
27. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach Anspruch 26,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator mit Mono- und / oder Dicarbonsäuren stabilisiert ist.

28. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysator organische Verbindungen eingesetzt werden.
- 5
29. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach Anspruch 28,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysator tert. Amine eingesetzt werden.
- 10
30. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach Anspruch 29.,
dadurch gekennzeichnet,
dass 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU),
N,N-Dimethylcyclohexylamin (DMCA) und/oder 1,5-Diazabicyclo[2.3.0]non-5-en (DBN)
eingesetzt werden.
- 15
31. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach mindestens einem der Ansprüche
22 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Komponente A) die Komponente B), in
20 Anwesenheit des zinnfreien Katalysators, gegeben wird.
32. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten nach mindestens einem der Ansprüche
22 bis 31,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass zu der Lösung oder Schmelze der Komponente A) und dem hydroxyfunktionellen
Polymer C) die Komponente B), in Anwesenheit des zinnfreien Katalysators, zugegeben
wird.
- 30
33. Verfahren zur Herstellung von hochschmelzenden Reaktionsprodukten nach mindestens
einem der Ansprüche 22 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,

dass bei Temperaturen zwischen 30 und 150 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C, umgesetzt wird.

34. Verwendung der Reaktionsprodukte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21 als
5 Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen.
35. Verwendung der Reaktionsprodukte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21 als
10 Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen zur Verbesserung der Haftungseigenschaften und der Härte.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No	2005/052872
Pt.	2005/052872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G6/02 C08L61/02 C09D4/06 C08F283/00 C08L61/14

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 7 C08G C08L C09D C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	EP 1 508 582 A (DEGUSSA AG) 23 February 2005 (2005-02-23) paragraph '0033!; examples 1,2 -----	1-35
A	EP 1 361 236 A (SICPA HOLDING S.A) 12 November 2003 (2003-11-12) cited in the application paragraphs '0045!, '0054!; claims 8-10; table 1 -----	1-35
A	US 4 731 434 A (DOERFFEL ET AL) 15 March 1988 (1988-03-15) claims; examples -----	1-35

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 4 October 2005	Date of mailing of the international search report 11/10/2005
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	Application No
P(2005/052872

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1508582	A	23-02-2005	AU 2004205152	A1 10-03-2005
			BR 0403311	A 31-05-2005
			CA 2478230	A1 22-02-2005
			CN 1594387	A 16-03-2005
			DE 10338560	A1 17-03-2005
			US 2005124716	A1 09-06-2005
EP 1361236	A	12-11-2003	AT 286087	T 15-01-2005
			AU 2003229723	A1 10-11-2003
			BR 0309465	A 09-02-2005
			CA 2483154	A1 06-11-2003
			CN 1649926	A 03-08-2005
			DE 60202442	D1 03-02-2005
			DK 1361236	T3 25-04-2005
			WO 03091307	A1 06-11-2003
			ES 2232693	T3 01-06-2005
			JP 2005523959	T 11-08-2005
			PT 1361236	T 28-02-2005
			US 2005148686	A1 07-07-2005
			US 4731434	A
DK 133184	A 07-01-1985			
EP 0133451	A1 27-02-1985			
JP 60036518	A 25-02-1985			
ZA 8405153	A 27-03-1985			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int	ales Aktenzeichen
P	'2005/052872

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G6/02 C08L61/02 C09D4/06 C08F283/00 C08L61/14				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C08L C09D C08F				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
P, A	EP 1 508 582 A (DEGUSSA AG) 23. Februar 2005 (2005-02-23) Absatz '0033!; Beispiele 1,2 -----	1-35		
A	EP 1 361 236 A (SICPA HOLDING S.A.) 12. November 2003 (2003-11-12) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0045!, '0054!; Ansprüche 8-10; Tabelle 1 -----	1-35		
A	US 4 731 434 A (DOERFFEL ET AL) 15. März 1988 (1988-03-15) Ansprüche; Beispiele -----	1-35		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input 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 type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input 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;"> ° 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			° 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
° 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;">4. Oktober 2005</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">11/10/2005</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;">Kolitz, R</div>		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Int: les Aktenzeichen
 P: '2005/052872

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1508582	A	23-02-2005	AU 2004205152 A1	10-03-2005
			BR 0403311 A	31-05-2005
			CA 2478230 A1	22-02-2005
			CN 1594387 A	16-03-2005
			DE 10338560 A1	17-03-2005
			US 2005124716 A1	09-06-2005
EP 1361236	A	12-11-2003	AT 286087 T	15-01-2005
			AU 2003229723 A1	10-11-2003
			BR 0309465 A	09-02-2005
			CA 2483154 A1	06-11-2003
			CN 1649926 A	03-08-2005
			DE 60202442 D1	03-02-2005
			DK 1361236 T3	25-04-2005
			WO 03091307 A1	06-11-2003
			ES 2232693 T3	01-06-2005
			JP 2005523959 T	11-08-2005
			PT 1361236 T	28-02-2005
			US 2005148686 A1	07-07-2005
			US 4731434	A
DK 133184 A	07-01-1985			
EP 0133451 A1	27-02-1985			
JP 60036518 A	25-02-1985			
ZA 8405153 A	27-03-1985			