

(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
15. April 2010 (15.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/040540 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08G 18/77 (2006.01) *C08G 18/28* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) *C08G 18/73* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/007256
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
9. Oktober 2009 (09.10.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2008 050 916.7
10. Oktober 2008 (10.10.2008) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** POPPE, Andreas [DE/CN]; House No. 139, Xi Jao Hua Cheng, Lane 800, Gao Jing Road, Quing Pu District, Shanghai (CN). HOLTSCULTE, Sabine [DE/DE]; Heide 40, 48308 Senden (DE). FELDMANN, Björn [DE/DE]; Kardinalstrasse 35, 48165 Münster (DE). KLEIN, Günter [DE/DE]; Neisemeyerweg 23, 48165 Münster (DE). HILGE, Oliver [DE/DE]; Merscher Weg 17, 48317 Drensteinfurt (DE).
- (74) **Anwalt:** LEIFERT, Elmar; Leifert & Steffan, Postfach 10 40 09 (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** TWO-COMPONENT POLYURETHANE COATING COMPRISING SILANIZED POLYISOCYANATE CURING AGENTS, PROCESS FOR PREPARING SILANIZED POLYISOCYANATE CURING AGENTS AND CURING AGENTS PREPARED BY THE PROCESS

(54) **Bezeichnung :** ZWEIKOMPONENTEN-POLYURETHAN-LACK ENTHALTEND SILANISIERTE POLYISOCYANATHÄRTER, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILANISIERTEN POLYISOCYANATHÄRTERN UND NACH DEM VERFAHREN HERGESTELLTE HÄRTER

(57) **Abstract:** The present invention relates to a process for preparing partly or fully silanized polyisocyanate curing agents by reacting a polyisocyanate with an amino-functional silane. In the process, hexamethylene diisocyanate and/or a polyisocyanate derived from hexamethylene diisocyanate by trimerization, dimerization, urethane formation, biuret formation or allophanate formation is reacted with at least one amino-functional silane in butyl acetate as a solvent or in a solvent mixture which contains at least 60% by weight of butyl acetate, based on the total weight of the solvent mixture, in the presence of a water scavenger. The invention also relates to polyisocyanate curing agents prepared by the process.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von teilweise oder vollständig silanierten Polyisocyanathärtern durch Umsetzung eines Polyisocyanates mit einem aminofunktionellen Silan. Bei dem Verfahren wird Hexamethylendiisocyanat und/oder ein durch Trimerisierung, Dimerisierung, Urethan-, Biuret- oder Allophanatbildung von Hexamethylendiisocyanat abgeleitetes Polyisocyanat in Butylacetat als Lösemittel oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 60 Gew.-% Butylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösemittelgemisches, enthält in Gegenwart eines Wasserfängers mit mindestens einem aminofunktionellen Silan umgesetzt. Die Erfindung betrifft auch nach dem Verfahren hergestellte Polyisocyanathärter.



WO 2010/040540 A1

**Zweikomponenten-Polyurethan-Lack enthaltend silanisierte
Polyisocyanathärter, Verfahren zur Herstellung von silanisierten
Polyisocyanathärtern und nach dem Verfahren hergestellte Härter**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Zweikomponenten-Polyurethan-Lacke enthaltend Polyole und teilweise oder vollständig silanisierte Polyisocyanathärter, ein Verfahren zur Herstellung von teilweise oder vollständig silanisierten Polyisocyanathärtern durch Umsetzung eines Polyisocyanates mit einem aminofunktionellen Silan und nach dem Verfahren herstellbare Polyisocyanathärter.

10 Zweikomponenten-Polyurethan-Lacke (PUR-Lacke) werden wegen ihrer guten Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, insbesondere sauren Regen, zur Decklackierung in der Automobilindustrie eingesetzt. Hier finden in der Regel OH-funktionelle Poly(meth-)acrylatharze und Polyisocyanate auf der Basis von
15 Hexamethylen-diisocyanat (HDI) Verwendung. Die gute Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse kann durch die partielle Verwendung von Isophorondiisocyanat-Polyisocyanaten (IPDI) nochmals deutlich verbessert werden. Nachteilig bei den beschriebenen Lacken ist jedoch eine unzureichende Kratzbeständigkeit der Decklackierung.

20 Die Kratzbeständigkeit kann durch den Einsatz von silanisierten Polyisocyanathärtern verbessert werden, d.h. durch Vernetzer, die Isocyanatgruppen und Silangruppen enthalten. Dies gelingt jedoch nur dann, wenn geeignete Katalysatoren zur Vernetzung der Silane zugegeben werden.

25 Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 1 193 278 A1 und EP 1 273 640 A2 sind nicht wässrige, wärmehärtende Zweikomponenten-Beschichtungsmittel bekannt, die als Bindemittel eine lösemittelhaltige Polyolkomponente und als Härter eine aus
30 mindestens einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanat mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 6 bestehende Vernetzerkomponente enthalten. Hierbei sind 0,1 bis 95 Mol-% der ursprünglich vorhandenen freien Isocyanatgruppen des Polyisocyanats mit N-Alkyl- und/oder N-Aryl-3-Aminopropyltrialkoxysilanen bzw. N,N-Bis-(3-trialkoxysilylpropyl)-aminen umgesetzt. Die Vernetzerkomponente wird hergestellt, indem ein Polyisocyanat in einem Lösemittel mit den genannten

aminofunktionellen Silanverbindungen umgesetzt wird. Im Falle von IPDI-Polyisocyanat wird ein aus Butylacetat und Solvesso 100 im Verhältnis 1:2 bestehendes Lösemittelgemisch verwendet. Die Umsetzung von HDI-Polyisocyanat wird in reinem Solvesso 100 durchgeführt. Solvesso 100 ist eine Handelsbezeichnung für ein aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch, das 1,2,4-Trimethylbenzol, Methethylen, Xylol, Propylbenzol und Isopropylbenzol enthält.

Die bekannten silanisierten Polyisocyanathärter weisen den Nachteil auf, dass sie bei einer Lagerung bereits bei leicht erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 40°C, zur Gelbildung und zur Vergilbung neigen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und einen Zweikomponenten-Polyurethan-Lack der eingangs genannten Art bereitzustellen, der silanisierte Polyisocyanathärter enthält, die auch bei längerer Lagerung keine Gelbildung und keine Vergilbung zeigen. Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung der silanisierten Polyisocyanathärter sowie entsprechende Härter anzugeben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, dass der Zweikomponenten-Polyurethan-Lack Polyisocyanathärter enthält, die in einem Lösemittelgemisch mit einem hohen Anteil an Butylacetat bzw. in reinem Butylacetat in Gegenwart wenigstens eines Wasserfängers herstellbar sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Zweikomponenten-Polyurethan-Lack der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die teilweise oder vollständig silanisierten Polyisocyanathärter herstellbar sind durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem aminofunktionellen Silan, wobei als Polyisocyanat Hexamethylendiisocyanat und/oder ein durch Trimerisierung, Dimerisierung, Urethan-, Biuret- oder Allophanatbildung von Hexamethylendiisocyanat abgeleitetes Polyisocyanat in Butylacetat als Lösemittel oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 60 Gew.-% Butylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösemittelgemisches, enthält in Gegenwart wenigstens eines Wasserfängers mit mindestens einem aminofunktionellen Silan umgesetzt wird.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der erfindungsgemäße
5 Lack mindestens einen Wasserfänger. Der Fachmann versteht unter einem Wasserfänger eine Verbindung, die die Eigenschaft besitzt, Feuchtigkeitsspuren abzufangen. Die Wirkung ist in der Regel derart, dass der Wasserfänger Wasser bzw. Feuchtigkeit unter Abspaltung eines Alkohols bindet.

10 Als Wasserfänger werden vorteilhaft Orthoameisensäuretrialkylester verwendet. Als Wasserfänger wird besonders bevorzugt Triethylorthoformiat verwendet.

Der Lack enthält vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 Gew.-% eines Wasserfängers, bezogen auf den
15 Gesamtfestkörpergehalt des Lacks.

Das Polyol des erfindungsgemäßen Lacks wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen (Meth-)acryl-Copolymerisaten, gesättigten Polyesterpolyolen, Polycarbonatdiolen, Polyetherpolyolen und Urethan-
20 und estergruppenhaltige Polyole allein oder in Mischungen. Hydroxylgruppenhaltige (Meth-)acryl-Copolymerisate sind dabei besonders bevorzugt.

Als hydroxylgruppenhaltige (Meth)acryl-Copolymerisate können Harze mit einer Monomerzusammensetzung, wie sie z.B. in WO 93/15849 (S. 8, Zeile 25 bis S. 10,
25 Zeile 5), oder auch in DE 195 29 124 beschrieben sind, verwendet werden. Dabei sollte die durch anteilige Verwendung von (Meth)acrylsäure als Monomer einzustellende Säurezahl des (Meth)acryl-Copolymerisates 0-30, vorzugsweise 3-15 betragen. Das zahlenmittlere Molgewicht (ermittelt durch Gelpermeationschromatographie gegen einen Polystyrolstandard) des (Meth)acryl-
30 Copolymerisates beträgt vorzugsweise 1.000-20.000 g/mol, die Glasübergangstemperatur beträgt vorzugsweise -40°C bis +60°C. Die Glasübergangstemperatur wird durch kalorimetische Messung (DSC, Differential Scanning Calorimetry) nach ISO 11357-2 unter den in der Norm beschriebenen Bedingungen gemessen. Der durch anteilige Verwendung von Hydroxylalkyl(meth)acrylaten

5 einzustellende Hydroxylgehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden (Meth)acryl-
Copolymere beträgt vorzugsweise 70-250 mg KOH/g, besonders bevorzugt 90-190
mg KOH/g. Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgt titrimetrisch in Anlehnung an DIN
53240. Dabei werden zunächst die Hydroxygruppen mit Essigsäureanhydrid
umgesetzt und der Gehalt der entstandenen Essigsäure via Titration mit
alkoholischer Kaliumhydroxidlösung bestimmt.

10 Geeignete Polyesterpolyole sind Harze mit einer Monomierzusammensetzung aus Di-
und Polycarbonsäuren und Di- und Polyolen, wie sie z.B. in Stoye/Freitag,
Lackharze, C. Hanser Verlag, 1996, S. 49 oder auch in WO 93/15849 beschrieben
sind. Als Polyesterpolyole können auch Polyadditionsprodukte von Caprolacton und
niedermolekulare Di- und Triole, wie z.B. unter der Bezeichnung TONE (Union
Carbide Corp.) oder CAPA (Solvay/Interox) erhältlich, eingesetzt werden. Das
15 rechnerisch bestimmte zahlenmittlere Molgewicht beträgt vorzugsweise 500-5.000
g/mol, besonders bevorzugt 800-3.000 g/mol, die mittlere Funktionalität 2,0-4,0,
bevorzugt 2,0-3,5.

Als urethan- und estergruppenhaltige Polyole kommen prinzipiell solche zum Einsatz,
wie sie in EP 140 186 beschrieben sind. Bevorzugt werden urethan- und
20 estergruppenhaltige Polyole, zu deren Herstellung HDI, IPDI,
Trimethylhexamethylen-diisocyanat (TMDI) oder (H₁₂-MDI) verwendet werden. Das
zahlenmittlere Molgewicht beträgt vorzugsweise 500-2.000 g/mol, die mittlere
Funktionalität 2,0-3,5.

25 Es wird bevorzugt, dass der Lack als Lösemittel aliphatische Ester enthält.
Bevorzugte Lösemittel sind Butylacetat und Pentylacetat.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren der eingangs
genannten Art durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem aminofunktionellen
Silan, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Polyisocyanat
Hexamethylen-diisocyanat und/oder ein durch Trimerisierung, Dimerisierung,
Urethan-, Biuret- oder Allophanatbildung von Hexamethylen-diisocyanat abgeleitetes
Polyisocyanat in Butylacetat als Lösemittel oder in einem Lösemittelgemisch, das
mindestens 60 Gew.-% Butylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht des

Lösemittelgemisches, enthält in Gegenwart wenigstens eines Wasserfängers mit mindestens einem aminofunktionellen Silan umgesetzt wird.

5 Gegenstand der Erfindung sind auch die durch das Verfahren herstellbaren teilweise oder vollständig silanisierten Polyisocyanathärter.

Um die Kratzfestigkeit der unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisocyanathärter herstellbaren Zweikomponenten-Lacke zu verbessern, ist es vorteilhaft, dass mehr als 10%, insbesondere mehr als 20%, bevorzugt mehr als 30% und besonders bevorzugt mehr als 40% der freien Isocyanatgruppen des Isocyanateduktes mit aminofunktionellen Silanen umgesetzt werden. Eine besonders gute Kratzfestigkeit wird erreicht, wenn mehr als 70% der freien Isocyanatgruppen des Isocyanateduktes mit aminofunktionellen Silanen umgesetzt werden. Als Silane werden vorteilhaft Alkoxysilane, insbesondere bevorzugt Methoxysilane, verwendet.

15 Ein ganz besonders bevorzugtes Silan ist das Bis-N-alkyl-3-aminopropyltrimethoxysilan.

Der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Polyisocyanathärters beträgt 20 vorteilhaft mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%.

Als Wasserfänger werden vorteilhaft Orthoameisensäuretrialkylester verwendet.

Als Wasserfänger wird besonders bevorzugt Triethylorthoformiat verwendet.

25 Vorzugsweise werden während der Synthese mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% eines Wasserfängers bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt der Reaktionsmischung zugesetzt.

30 Bevorzugt werden während der Synthese mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% Triethylorthoformiat bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt der Reaktionsmischung zugesetzt.

Es wird bevorzugt, dass das Lösemittelgemisch, in dem die Polyisocyanathärter hergestellt werden, mindestens 80 Gew.-% Butylacetat enthält. Besonders bevorzugt enthält das Lösemittelgemisch mindestens 95 Gew.-% Butylacetat. Ganz besonders
5 vorteilhaft wird in reinem Butylacetat gearbeitet.

Eine alternative Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt im Mittel pro Molekül maximal eine der Isocyanatgruppen des Hexamethylendiisocyanats mit dem aminofunktionellen Silan
10 umgesetzt wird und in einem zweiten Schritt das erhaltene Zwischenprodukt durch Dimerisierung, Trimerisierung, Urethan-, Biuret- oder Allophanatbildung zu einem Polyisocyanat umgesetzt wird.

Die genaue Struktur der erfindungsgemäßen Polyisocyanathärter ist nicht bekannt,
15 sie weisen jedoch insbesondere hinsichtlich der Reduzierung bzw. Vermeidung einer Gelbildung und einer Vergilbung deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber den im Stand der Technik bekannten Härtern auf. Insofern ist davon auszugehen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren neue Härter hergestellt werden, die im Stand der Technik bisher nicht bekannt waren.

20 Die erfindungsgemäßen Härter können in Kombination mit einer Polyolkomponente in pigmentierten und nicht pigmentierten Zweikomponenten-Lacken eingesetzt werden. Prinzipiell sind alle Polyole mit mehr als zwei OH-Gruppen als Polyolkomponente geeignet. Besonders geeignet sind hydroxylgruppenhaltige (Meth-
25)acryl-Copolymerisate, gesättigte Polyesterpolyole, Polycarbonatdiole, Polyetherpolyole oder Urethan- und estergruppenhaltige Polyole allein oder in Mischungen.

Geeignete Polyole sind aus dem bereits genannten Stand der Technik bekannt.

30 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Herstellbeispiel 1 – Herstellung eines erfindungsgemäßen Butylacetat-Härters

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden zu 36,296 Gewichtsteilen Basonat HI 100 (erhältlich bei der BASF AG, Ludwigshafen), 36,093 Gewichtsteile Butylacetat und 2,458 Gewichtsteile Triethylorthoformiat vorgelegt. 1,786 Gewichtsteile Dynasilan 1189 (kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) und 23,367 Gewichtsteile Dynasilan 1124 (ebenfalls kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) wurden vorgemischt und langsam bei Raumtemperatur unter Rückfluss und Stickstoffüberschleierung so dosiert zugegeben, dass die Produkttemperatur 60°C nicht überschreitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C temperiert und gehalten, bis der Rest-NCO-Gehalt 4,9% erreicht hatte (NCO-Bestimmung durch Titration).

Vergleichsbeispiel 2 – Herstellung eines Solventnaphta-Härters

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden zu 36,296 Gewichtsteilen Basonat HI 100 (erhältlich bei der BASF AG, Ludwigshafen), 36,093 Gewichtsteile Solventnaphta und 2,458 Gewichtsteile Triethylorthoformiat vorgelegt. 1,786 Gewichtsteile Dynasilan 1189 (kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) und 23,367 Gewichtsteile Dynasilan 1124 (ebenfalls kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) wurden vorgemischt und langsam bei Raumtemperatur unter Rückfluss und Stickstoffüberschleierung so dosiert zugegeben, dass die Produkttemperatur 60°C nicht überschreitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C temperiert und gehalten, bis der Rest-NCO-Gehalt 4,9% erreicht hatte (NCO-Bestimmung durch Titration).

Vergleichsbeispiel 3 – Herstellung eines Ethylethoxypropionat-Härters

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden zu 36,296 Gewichtsteilen Basonat HI 100 (erhältlich bei der BASF AG, Ludwigshafen), 36,093 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat und 2,458 Gewichtsteile Triethylorthoformiat vorgelegt. 1,786 Gewichtsteile Dynasilan 1189 (kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) und 23,367 Gewichtsteile Dynasilan 1124 (ebenfalls kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) wurden vorgemischt und langsam bei Raumtemperatur unter Rückfluss und Stickstoffüberschleierung so dosiert zugegeben, dass die Produkttemperatur 60°C nicht überschreitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C temperiert

und gehalten, bis der Rest-NCO-Gehalt 4,9% erreicht hatte (NCO-Bestimmung durch Titration).

Vergleichsbeispiel 4 – Herstellung eines Pentylacetat-Härters

5 In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden zu 36,296 Gewichtsteilen Basonat HI 100 (erhältlich bei der BASF AG, Ludwigshafen), 36,093 Gewichtsteile Pentylacetat und 2,458 Gewichtsteile Triethylorthoformiat vorgelegt. 1,786
Gewichtsteile Dynasilan 1189 (kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) und 23,367
Gewichtsteile Dynasilan 1124 (ebenfalls kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik)
10 wurden vorgemischt und langsam bei Raumtemperatur unter Rückfluss und Stickstoffüberschleierung so dosiert zugegeben, dass die Produkttemperatur 60°C nicht überschreitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C temperiert und gehalten, bis der Rest-NCO-Gehalt 4,9% erreicht hatte (NCO-Bestimmung durch Titration).

15

Vergleichsbeispiel 5 – Herstellung eines Ethoxiepropylacetat-Härters

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden zu 36,296 Gewichtsteilen Basonat HI 100 (erhältlich bei der BASF AG, Ludwigshafen), 36,093 Gewichtsteile Ethoxiepropylacetat und 2,458 Gewichtsteile Triethylorthoformiat vorgelegt. 1,786
20 Gewichtsteile Dynasilan 1189 (kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) und 23,367 Gewichtsteile Dynasilan 1124 (ebenfalls kommerziell erhältlich bei der Fa. Evonik) wurden vorgemischt und langsam bei Raumtemperatur unter Rückfluss und Stickstoffüberschleierung so dosiert zugegeben, dass die Produkttemperatur 60°C nicht überschreitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 60°C temperiert
25 und gehalten, bis der Rest-NCO-Gehalt 4,9% erreicht hatte (NCO-Bestimmung durch Titration).

Eigenschaften der erfindungsgemäßen Härter – BeispieleBeispiel 1 – Ergebnisse Lagerstabilitäten

	40°C Lagerbeständigkeit						
	(gemessen im DIN4-Becher)						
	Anfang	nach 7 Tagen		nach 21 Tagen		Nach 28 Tagen	
	Belastung		Belastung		Belastung		
Herstellbeispiel 1	18 sec.	18 sec.	-	18 sec.	-	18 sec.	-
Vergleichsbeispiel 2	20 sec.	21 sec.	+5%	24 sec.	+20%	24 sec.	+20%
Vergleichsbeispiel 3	23 sec.	25 sec.	+9%	27 sec.	+17%	27 sec.	+17%
Vergleichsbeispiel 4	20 sec.	21 sec.	+5%	23 sec.	+15%	23 sec.	+15%
Vergleichsbeispiel 5	24 sec.	25 sec.	+4%	27 sec.	+13%	27 sec.	+13%

5

Beispiel 2 – Ergebnisse Farbzahl

	Hazen-Farbzahl
	(gemessen n. 50 Tagen RT)
Herstellbeispiel 1	3
Vergleichsbeispiel 2	56
Vergleichsbeispiel 3	23
Vergleichsbeispiel 4	36
Vergleichsbeispiel 5	29

Formulierung der erfindungsgemäßen Klarlacke - Beispiele

10

Beispiel 1 – Verträglichkeitsverbesserter 2 K Klarlack mit guter Kratzfestigkeit

Auf der Basis der in den Beispielen beschriebenen Isocyanate wurden die folgenden Rezepturen formuliert:

Bestandteil	Gewichtsteile
Polyol auf Acrylatbasis	34,55
Rheologiehilfsmittel auf Polyolbasis	20,00
Butylacetat	14,00
Wasserrfänger	3,00
Nicht-silikonhaltiges Verlaufmittel	0,20
Lichtstabilisator	2,82
geblockter Phosphorsäurekatalysator	5,30
Base	0,03
Butanol	0,07
Herstellbeispiel 1	80,60

Der Klarlack wurde auf vorgetrocknetem wässrigen schwarzen Basislack (Vortrocknungsbedingungen: 10 Minuten 80°C) appliziert und bei 140°C über einen Zeitraum vom 22 Minuten ausgehärtet. Es resultierten hochglänzende Oberflächen, die hinsichtlich ihrer Mikroindringhärte, Kratzbeständigkeit sowie Chemikalienbeständigkeit untersucht wurden.

Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

10

Mikroindringhärte (30 Nm²): 125,64 n/mm²

Hammertest (RG nach 100 DH): 80,9%

Beginn Beschädigung n. 24 h RT						
Schwefelsäure	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Pankreatin	Baumharz	Wasser
1%	10%	1%	5%			
51	54	42	54	<37	60	>80

Patentansprüche:

1. Zweikomponenten-Polyurethan-Lack enthaltend mindestens ein Polyol und mindestens einen teilweise oder vollständig silanisierten Polyisocyanathärter, dadurch gekennzeichnet, dass die teilweise oder vollständig silanisierten Polyisocyanathärter herstellbar sind durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem aminofunktionellen Silan, wobei als Polyisocyanat Hexamethylendiisocyanat und/oder ein durch Trimerisierung, Dimerisierung, Urethan-, Biuret- oder Allophanatbildung von Hexamethylendiisocyanat abgeleitetes Polyisocyanat in Butylacetat als Lösemittel oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 60 Gew.-% Butylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösemittelgemisches, enthält in Gegenwart wenigstens eines Wasserfängers mit mindestens einem aminofunktionellen Silan umgesetzt wird.
2. Zweikomponenten-Polyurethan-Lack nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Lack mindestens einen Wasserfänger enthält.
3. Zweikomponenten-Polyurethan-Lack nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen (Meth-)acryl-Copolymerisaten, gesättigten Polyesterpolyolen, Polycarbonatdiolen, Polyetherpolyolen und Urethan- und estergruppenhaltige Polyole allein oder in Mischungen.
4. Zweikomponenten-Polyurethan-Lack nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein hydroxylgruppenhaltiges (Meth-)acryl-Copolymerisat ist.
5. Verfahren zur Herstellung von teilweise oder vollständig silanisierten Polyisocyanathärtern durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem aminofunktionellen Silan, dadurch gekennzeichnet dass als Polyisocyanat Hexamethylendiisocyanat und/oder ein durch Trimerisierung, Dimerisierung, Urethan-, Biuret- oder Allophanatbildung von Hexamethylendiisocyanat

abgeleitetes Polyisocyanat in Butylacetat als Lösemittel oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 60 Gew.-% Butylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösemittelgemisches, enthält in Gegenwart wenigstens eines Wasserfängers mit mindestens einem aminofunktionellen Silan umgesetzt wird.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 10% der freien Isocyanatgruppen des Isocyanateduktes mit aminofunktionellen Silanen umgesetzt werden.

10

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 20%, bevorzugt mehr als 30%, besonders bevorzugt mehr als 40%, der freien Isocyanatgruppen des Isocyanateduktes mit aminofunktionellen Silanen umgesetzt werden.

15

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 70% der freien Isocyanatgruppen des Isocyanateduktes mit aminofunktionellen Silanen umgesetzt werden.

20

9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Silane Alkoxysilane verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Silane Methoxysilane verwendet werden.

25

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Silan Bis-N-Alkyl-3-aminopropyltrimethoxysilan verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörpergehalt des resultierenden Härters mindestens 50 Gew.-% beträgt.

30

13. Verfahren nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörpergehalt des resultierenden Härters mindestens 70 Gew.-% beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Wasserfänger ein Orthoameisensäuretrialkylester verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Wasserfänger Triethylorthoformiat verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass während der Synthese mindestens 1 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt der Reaktionsmischung eines Wasserfängers zugesetzt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass während der Synthese mindestens 2 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt der Reaktionsmischung eines Wasserfängers zugesetzt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass während der Synthese mindestens 3 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt der Reaktionsmischung eines Wasserfängers zugesetzt werden.
19. Verfahren nach Anspruch 5 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittelgemisch mindestens 80 Gew.-% Butylacetat enthält.
20. Verfahren nach Anspruch 5 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt im Mittel pro Molekül maximal eine der Isocyanatgruppen des Hexamethylen-diisocyanats mit dem aminofunktionellen Silan umgesetzt wird und in einem zweiten Schritt das erhaltene Zwischenprodukt durch Dimerisierung, Trimerisierung, Urethan-, Biuret- oder Allophanatbildung zu einem Polyisocyanat umgesetzt wird.
21. Teilweise oder vollständig silanisierte Polyisocyanathärter, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/77 C09D175/04 C08G18/28 C08G18/73

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 273 640 A (DEGUSSA [DE]) 8 January 2003 (2003-01-08) cited in the application paragraph [0036]; examples 1-3 -----	1-21
X	EP 1 193 278 A (DEGUSSA [DE]) 3 April 2002 (2002-04-03) cited in the application paragraph [0036]; examples 1-3 -----	1-21
X	US 2006/217472 A1 (STAUNTON THOMAS J [US]) 28 September 2006 (2006-09-28) paragraph [0067] -----	1-21
X	EP 1 923 412 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 21 May 2008 (2008-05-21) example 9 -----	1-21
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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

8 Januar 2010

Date of mailing of the international search report

29/01/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007256

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/059224 A (BAYER AG [DE]; HOFACKER STEFFEN [DE]; MECHTEL MARKUS [DE]; HOVESTADT W) 1 August 2002 (2002-08-01) examples 3,4,6,7,16-18,20 -----	1-21
X	WO 2005/058997 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]; ROESLER RICHARD R [US]; HENDERSON KARE) 30 June 2005 (2005-06-30) examples 2,3 -----	1-21
X	EP 0 571 073 A (ICI PLC [GB] ICI PLC [US]) 24 November 1993 (1993-11-24) Oligomer 1,4 -----	5-21
X	EP 0 994 139 A (BAYER AG [DE]; BAYER AG [US] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER AG []) 19 April 2000 (2000-04-19) paragraphs [0047] - [0050] -----	5-21
X	EP 0 864 575 A (BAYER AG [US]) 16 September 1998 (1998-09-16) example 1 -----	5-12
X	EP 1 391 492 A (DU PONT [US]) 25 February 2004 (2004-02-25) examples 1-3 -----	5-12
X	WO 2008/043722 A (BASF AG [DE]; GRUBER NICK [DE]; SCHWALM REINHOLD [DE]; LAFUENTE CERDA) 17 April 2008 (2008-04-17) example 1 -----	5-21
P,X	WO 2008/138471 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; NENNEMAN ARNO [DE]; HOFACKER STEFFEN [D]) 20 November 2008 (2008-11-20) example 3 -----	5-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007256

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1273640	A	08-01-2003	DE 10132938 A1 JP 2003041188 A US 2003027921 A1	16-01-2003 13-02-2003 06-02-2003
EP 1193278	A	03-04-2002	CA 2357947 A1 DE 10048615 A1 JP 2002121478 A KR 20020026142 A US 2002042471 A1	30-03-2002 11-04-2002 23-04-2002 06-04-2002 11-04-2002
US 2006217472	A1	28-09-2006	NONE	
EP 1923412	A	21-05-2008	CA 2610514 A1 CN 101182378 A DE 102006054289 A1 JP 2008174722 A KR 20080045073 A US 2008119601 A1	17-05-2008 21-05-2008 21-05-2008 31-07-2008 22-05-2008 22-05-2008
WO 02059224	A	01-08-2002	CA 2435430 A1 CN 1487982 A CZ 20032033 A3 DE 10103027 A1 EP 1356004 A1 HK 1064697 A1 HU 0302795 A2 JP 2004525213 T MX PA03006536 A PL 361766 A1 SK 9182003 A3 US 2002142169 A1	01-08-2002 07-04-2004 15-10-2003 25-07-2002 29-10-2003 20-10-2006 28-11-2003 19-08-2004 25-06-2004 04-10-2004 04-11-2003 03-10-2002
WO 2005058997	A	30-06-2005	US 2005137322 A1	23-06-2005
EP 0571073	A	24-11-1993	AU 3867593 A CA 2093687 A1 DE 69312574 D1 JP 6032860 A US 5432246 A ZA 9302916 A	25-11-1993 20-11-1993 04-09-1997 08-02-1994 11-07-1995 04-01-1994
EP 0994139	A	19-04-2000	AT 265476 T CA 2285773 A1 DE 69916736 D1 DE 69916736 T2 ES 2218923 T3 JP 2000119367 A PT 994139 E US 6005047 A	15-05-2004 14-04-2000 03-06-2004 08-10-2009 16-11-2004 25-04-2000 30-07-2004 21-12-1999
EP 0864575	A	16-09-1998	AT 223423 T CA 2229299 A1 DE 69807549 D1 DE 69807549 T2 ES 2183244 T3 JP 4163782 B2 JP 10251272 A US 5908948 A	15-09-2002 03-05-1999 10-10-2002 16-01-2003 16-03-2003 08-10-2008 22-09-1998 01-06-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007256

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1391492	A	25-02-2004	AT 329976 T DE 60306046 T2	15-07-2006 18-01-2007
WO 2008043722	A	17-04-2008	EP 2089444 A1	19-08-2009
WO 2008138471	A	20-11-2008	DE 102007021630 A1 US 2009008613 A1	13-11-2008 08-01-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007256

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/77 C09D175/04 C08G18/28 C08G18/73

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 273 640 A (DEGUSSA [DE]) 8. Januar 2003 (2003-01-08) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0036]; Beispiele 1-3 -----	1-21
X	EP 1 193 278 A (DEGUSSA [DE]) 3. April 2002 (2002-04-03) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0036]; Beispiele 1-3 -----	1-21
X	US 2006/217472 A1 (STAUNTON THOMAS J [US]) 28. September 2006 (2006-09-28) Absatz [0067] -----	1-21
X	EP 1 923 412 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 21. Mai 2008 (2008-05-21) Beispiel 9 -----	1-21
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. Januar 2010	29/01/2010

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007256

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/059224 A (BAYER AG [DE]; HOFACKER STEFFEN [DE]; MECHTEL MARKUS [DE]; HOVESTADT W) 1. August 2002 (2002-08-01) Beispiele 3,4,6,7,16-18,20 -----	1-21
X	WO 2005/058997 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]; ROESLER RICHARD R [US]; HENDERSON KARE) 30. Juni 2005 (2005-06-30) Beispiele 2,3 -----	1-21
X	EP 0 571 073 A (ICI PLC [GB] ICI PLC [US]) 24. November 1993 (1993-11-24) Oligomer 1,4 -----	5-21
X	EP 0 994 139 A (BAYER AG [DE]; BAYER AG [US] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER AG []) 19. April 2000 (2000-04-19) Absätze [0047] - [0050] -----	5-21
X	EP 0 864 575 A (BAYER AG [US]) 16. September 1998 (1998-09-16) Beispiel 1 -----	5-12
X	EP 1 391 492 A (DU PONT [US]) 25. Februar 2004 (2004-02-25) Beispiele 1-3 -----	5-12
X	WO 2008/043722 A (BASF AG [DE]; GRUBER NICK [DE]; SCHWALM REINHOLD [DE]; LAFUENTE CERDA) 17. April 2008 (2008-04-17) Beispiel 1 -----	5-21
P,X	WO 2008/138471 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; NENNEMAN ARNO [DE]; HOFACKER STEFFEN [D]) 20. November 2008 (2008-11-20) Beispiel 3 -----	5-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007256

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1273640	A	08-01-2003	DE 10132938 A1 JP 2003041188 A US 2003027921 A1	16-01-2003 13-02-2003 06-02-2003
EP 1193278	A	03-04-2002	CA 2357947 A1 DE 10048615 A1 JP 2002121478 A KR 20020026142 A US 2002042471 A1	30-03-2002 11-04-2002 23-04-2002 06-04-2002 11-04-2002
US 2006217472	A1	28-09-2006	KEINE	
EP 1923412	A	21-05-2008	CA 2610514 A1 CN 101182378 A DE 102006054289 A1 JP 2008174722 A KR 20080045073 A US 2008119601 A1	17-05-2008 21-05-2008 21-05-2008 31-07-2008 22-05-2008 22-05-2008
WO 02059224	A	01-08-2002	CA 2435430 A1 CN 1487982 A CZ 20032033 A3 DE 10103027 A1 EP 1356004 A1 HK 1064697 A1 HU 0302795 A2 JP 2004525213 T MX PA03006536 A PL 361766 A1 SK 9182003 A3 US 2002142169 A1	01-08-2002 07-04-2004 15-10-2003 25-07-2002 29-10-2003 20-10-2006 28-11-2003 19-08-2004 25-06-2004 04-10-2004 04-11-2003 03-10-2002
WO 2005058997	A	30-06-2005	US 2005137322 A1	23-06-2005
EP 0571073	A	24-11-1993	AU 3867593 A CA 2093687 A1 DE 69312574 D1 JP 6032860 A US 5432246 A ZA 9302916 A	25-11-1993 20-11-1993 04-09-1997 08-02-1994 11-07-1995 04-01-1994
EP 0994139	A	19-04-2000	AT 265476 T CA 2285773 A1 DE 69916736 D1 DE 69916736 T2 ES 2218923 T3 JP 2000119367 A PT 994139 E US 6005047 A	15-05-2004 14-04-2000 03-06-2004 08-10-2009 16-11-2004 25-04-2000 30-07-2004 21-12-1999
EP 0864575	A	16-09-1998	AT 223423 T CA 2229299 A1 DE 69807549 D1 DE 69807549 T2 ES 2183244 T3 JP 4163782 B2 JP 10251272 A US 5908948 A	15-09-2002 03-05-1999 10-10-2002 16-01-2003 16-03-2003 08-10-2008 22-09-1998 01-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007256

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1391492	A	25-02-2004	AT 329976 T DE 60306046 T2	15-07-2006 18-01-2007
WO 2008043722	A	17-04-2008	EP 2089444 A1	19-08-2009
WO 2008138471	A	20-11-2008	DE 102007021630 A1 US 2009008613 A1	13-11-2008 08-01-2009