

(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  
18. Juni 2009 (18.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/074332 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/10* (2006.01) *C08G 18/72* (2006.01)  
*C08G 18/12* (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)  
*C08G 18/28* (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)  
*C08G 18/32* (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/010561

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Dezember 2008 (12.12.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 059 859.0  
12. Dezember 2007 (12.12.2007) 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, 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, 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.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **LAAS, Hans-Josef** [DE/DE]; Amselweg 14, 51519 Odenthal (DE). **HAL-PAAP, Reinhard** [DE/DE]; In der Hildscheid 6, 51519 Odenthal (DE). **MAGER, Dieter** [DE/DE]; Carl-Leverkus-Str. 31a, 51373 Leverkusen (DE). **MECHTEL, Markus** [DE/DE]; Am Vorend 9a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **EHLERS, Michael** [DE/DE]; Körnerstr. 12A, 47829 Krefeld (DE). **HERTRAMPF, Reinhard** [DE/DE]; Klosterstr. 44, 40764 Langenfeld (DE).

(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, MT, NL, NO, 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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: POLYISOCYANATE MIXTURES CONTAINING ALICYCLIC STRUCTURAL ELEMENTS

(54) Bezeichnung: CYCLOALIPHATISCHE STRUKTURELEMENTE ENTHALTENDE POLYISOCYANATGEMISCHE

(57) Abstract: The invention relates to novel polyisocyanate mixtures that contain alicyclic structural elements and exclusively comprise linear-aliphatically bonded free isocyanate groups, a method for the production thereof, and the use thereof as a starting component for producing polyurethane plastics, especially as a cross-linking component in polyurethane lacquers and coatings.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, cycloaliphatische Strukturelemente enthaltende Polyisocyanatgemische mit ausschließlich linearaliphatisch gebundenen freien Isocyanatgruppen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere als Vernetzerkomponente in Polyurethanlacken und -beschichtungen.

WO 2009/074332 A1

### **Cycloaliphatische Strukturelemente enthaltende Polyisocyanatgemische**

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, cycloaliphatische Strukturelemente enthaltende Polyisocyanatgemische mit ausschließlich linearaliphatisch gebundenen freien Isocyanatgruppen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere als Vernetzerkomponente in Polyurethanlacken und -beschichtungen.

Zweikomponenten-Polyurethanlacke (2K-PUR) haben aufgrund ihrer hervorragenden technologischen Eigenschaften für eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungsgebiete Bedeutung erlangt. Als Vernetzerkomponenten für lichtbeständige, nicht vergilbende 2K-PUR-Lacke und -Beschichtungen dienen in der Regel Polyisocyanate auf Basis linearaliphatischer bzw. cycloaliphatischer Diisocyanate.

In der Mehrzahl der Anwendungsgebiete von 2K-PUR-Lacken kommen heute Polyisocyanate auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zum Einsatz. Diese führen bereits bei niedrigen Temperaturen zu Beschichtungen mit guten Beständigkeiten gegenüber chemischer und mechanischer Belastung, zeigen dabei aber in vielen Fällen eine nicht ausreichende Trocknungsgeschwindigkeit und vergleichsweise geringe Endhärten.

Dies gilt auch für die Verwendung spezieller hochfunktioneller HDI-Polyisocyanate, beispielsweise hochfunktioneller HDI-Trimerisate, die häufig als Vernetzerkomponenten zur Formulierung schnelltrocknender 2K-PUR-Lacke empfohlen werden (siehe z. B. Produktinformation Tolonate® XFD 90 B, Rhodia PCS). Mit Hilfe solcher Vernetzer läßt sich zwar die Trocknungsgeschwindigkeit gegenüber Standardvernetzern durchaus steigern, eine höhere Endhärte der Lackfilme wird aber nicht erreicht.

Hinsichtlich erzielbarer Filmhärte besitzen Polyisocyanatvernetzer auf Basis cycloaliphatischer Diisocyanate, wie z. B. Isophorondiisocyanat (IPDI), deutliche Vorteile. Während Polyisocyanate auf Basis von linearaliphatischen Diisocyanaten sich vor allem durch niedrige Viskositäten auszeichnen und Lackfilme hoher Elastizität ergeben, stellen cycloaliphatische Polyisocyanate in lösemittelfreier Form hochviskose bis feste Produkte dar, die zu einer raschen physikalischen Antrocknung eines Lackansatzes führen und Beschichtungen sehr hoher Härte liefern.

HDI-Polyisocyanate werden daher häufig in Kombination mit entsprechenden cycloaliphatischen Polyisocyanaten, beispielsweise solchen auf Basis von IPDI, eingesetzt (siehe z. B. U. Meier-Westhues, Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe, Vincentz Network 2007, S. 166). Auf diese Weise kann die Trocknung der Lackfilme und insbesondere die Härteentwicklung erheblich beschleunigt werden. Zur vollständigen chemischen Vernetzung benötigen cycloaliphatische Polyisocyanate aufgrund der geringeren Reaktivität ihrer Isocyanatgruppen allerdings Temperaturen im Bereich von 100°C oder darüber. Bei Raumtemperatur oder leicht forcierter Trocknung (ca. 60°C) erhält man zwar schnell grifftrockene, harte Lackfilme, die jedoch eine geringere Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit aufweisen als ausschließlich mit HDI-Polyisocyanaten vernetzte Beschichtungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Polyisocyanate zur Verfügung zu stellen, die sich für sämtliche Anwendungsgebiete aliphatischer Polyisocyanate, insbesondere als Vernetzkomponenten für 2K Polyurethanlacke, eignen und nicht mit den Nachteilen des Standes der Technik behaftet sind. Diese neuen Polyisocyanatvernetzer sollten die Formulierung schnelltrocknender Lacksysteme ermöglichen, die gleichzeitig bereits bei niedrigen Temperaturen zu harten, lösemittel- und chemikalienbeständigen Beschichtungen aushärten.

Diese Aufgabe konnte nun durch die nachfolgend beschriebene Erfindung gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanatgemischen, enthaltend cycloaliphatische Strukturelemente sowie linearaliphatisch gebundene freie Isocyanatgruppen, bei dem

- A) eine Polyisocyanatkomponente einer mittleren Funktionalität von 2,0 bis 5,0, mit einem Gehalt an linearaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 8,0 bis 27,0 Gew.-%

mit

B) 2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Komponenten A) und B), mindestens eines auf einem cycloaliphatischen Di- und/oder Polyisocyanat basierenden isocyanatgruppenfreien, gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltenden Hydroxyurethans eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 260 bis 8000 g/mol, das eine mittlere OH-Funktionalität von 1,0 bis 6,0 aufweist,

umgesetzt wird. Gegenstand der Erfindung sind ferner die so erhältlichen Polyisocyanatgemische sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren erhältlichen Produkte als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzerkomponente in Polyurethanlacken und -beschichtungen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird zwischen „linearaliphatisch“ und „cycloaliphatisch“ gebundenen Isocyanatgruppen unterschieden, wobei sich diese Begriffe auf die chemische Struktur der erfindungsgemäß eingesetzten Diisocyanate bzw. daraus hergestellten Polyisocyanaten beziehen. Unter „linearaliphatischen“ Diisocyanaten werden solche Verbindungen verstanden, die völlig frei von cyclischen Strukturelementen sind, während bei den „cycloaliphatischen“ Diisocyanaten zwingend mindestens eine Isocyanatgruppe an einem cycloaliphatischen Ring gebunden vorliegt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Polyisocyanatkomponente A) weist in der Regel eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,0 bis 5,0, bevorzugt von 2,3 bis 4,5, einen Gehalt an Isocyanatgruppen von 8,0 bis 27,0 Gew.-%, bevorzugt 14,0 bis 24,0 Gew.-% und einen Gehalt an monomeren Diisocyanaten von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf. Sie umfassen mindestens ein organisches, ausschließlich linearaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisendes Polyisocyanat.

Es handelt sich bei den Polyisocyanaten der Komponente A) um beliebige, durch Modifizierung einfacher linearaliphatischer Diisocyanate hergestellte, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstruktur, wie sie beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, in DE-A 1 670 666 und EP-A 0 798 299 beispielhaft beschrieben sind.

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung solcher Polyisocyanate sind beliebige durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren, beispielsweise durch thermische Urethanspaltung, zugängliche linearaliphatische Diisocyanate, d. h. solche, die keine cycloaliphatischen Strukturen aufweisen. Bevorzugte linearaliphatische Diisocyanate sind solche des Molekulargewichtsbereichs

5 140 bis 336 g/mol, wie 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Bevorzugt werden in A) ausschließlich Polyisocyanate mit linearaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen eingesetzt, so dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyisocyanatgemische ausschließlich linearaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen.

10

Bevorzugt handelt es sich bei den in A) eingesetzten Polyisocyanaten um solche der vorgenannten Art mit Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret- und/oder Iminooxadiazindionstruktur auf Basis von HDI.

Ganz besonders bevorzugt werden in A) als Ausgangskomponenten HDI-Polyisocyanate mit Isocyanuratstruktur und/oder Iminooxadiazindionstruktur eingesetzt.

15

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Komponente B) enthält mindestens ein auf einem cycloaliphatischen Di- und/oder Polyisocyanat basierendes isocyanatgruppenfreies, gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes Hydroxyurethan eines mittleren Molekulargewichtes von 260 bis 8000 g/mol, bevorzugt von 275 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt von 290 bis 5000 g/mol, das eine mittlere OH-Funktionalität von 1,0 bis 6,0, bevorzugt von 1,5 bis 4,0, besonders bevorzugt von 2,0 bis 3,2 aufweist.

20

Geeignete cycloaliphatische Diisocyanate zur Herstellung der Hydroxyurethane B) sind beispielsweise solche des Molekulargewichtsbereiches 166 bis 318 g/mol, wie 1,3- bzw. 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2(4)-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanato-methylcyclohexan, 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'- und/oder 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-

25

tetramethyldicyclohexylmethan, 1,3-Diisocyanatoadamantan, und 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan, sowie beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

5 Ebenfalls geeignet sind die aus diesen cycloaliphatischen Diisocyanaten erhältlichen Polyisocyanate, insbesondere solche mit Isocyanurat-, Biuret-, Uretidion- und/oder Allophanatstruktur, wie sie beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200 und EP-A 0 649 866 beispielhaft beschrieben sind.

Bevorzugte cycloaliphatische Isocyanatkomponenten zur Herstellung der Hydroxyurethane B) sind IPDI, 1,3-Diisocyanato-2(4)-methylcyclohexan, 4,4'- und/oder 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan sowie Polyisocyanate auf Basis dieser Diisocyanate.

10 Besonders bevorzugt kommen IPDI, 4,4'- und/oder 4,2'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Polyisocyanuratpolyisocyanate auf Basis dieser Diisocyanate oder beliebige Gemische solcher Di- und Polyisocyanate zum Einsatz.

15 Zur Herstellung der Hydroxyurethane B) werden die genannten cycloaliphatischen Di- und/oder Polyisocyanate mit einem molaren Überschuss geeigneter hydroxyfunktioneller Verbindungen, bevorzugt solchen des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 300 g/mol, umgesetzt.

20 Geeignete hydroxyfunktionelle Verbindungen sind beispielsweise niedermolekulare mehrwertige aliphatische und cycloaliphatische Alkohole, wie z. B. 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole und Octandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol und 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat, Etheralkohole, wie z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und die isomeren Dipropylenglykole, oder Esteralkohole, wie Neopentylglykolhydroxypivalat.

25 Geeignete hydroxyfunktionelle Verbindungen sind aber auch einfache Aminoalkohole, wie z. B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, Diethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Triethanolamin, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, Bis-(2-hydroxypropyl)-amin, Bis-(2-hydroxypropyl)-methylamin, 2-(Hydroxyethyl)-bis-(2-hydroxypropyl)-amin, Tris-(2-hydroxypropyl)-amin,

4-Amino-2-butanol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol und 2-Amino-2-hydroxypropyl-1,3-propandiol.

Gegebenenfalls können bei der Herstellung der Hydroxyurethane B), beispielsweise zur Einstellung einer definierten OH-Funktionalität oder zur Erzielung spezieller Eigenschaften, aber auch einwertige Aufbaukomponenten mitverwendet werden, beispielsweise einfache Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole, Hydroxymethylcyclohexan, 3-Methyl-3-hydroxymethyloxetan, n-Hexanol, 2-Ethyl-1-hexanol oder 1-Methoxy-2-propanol und Tetrahydrofurfurylalkohol, monofunktionelle Etheralkohole, wie z. B. 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol-monoethylether, Diethylenglykolmono-butylether, 3-Methoxy-1-butanol und Glycerin-1,3-diethylether, monofunktionelle Esteralkohole, wie z. B. Butylglycolat und Ethyllactat, monofunktionelle Dialkylaminoalkohole, wie z. B. 2-(Dimethylamino)-ethanol, 2-(Diethylamino)-ethanol, 2-(Dibutyl-amino)-ethanol, 3-Dimethylamino-1-propanol, 1-Dimethylamino-2-propanol, 1-Diethylamino-2-propanol und 2-(2-Dimethylaminoethoxy)-ethanol monofunktionelle Mercaptane, wie z. B. Butylmercaptan und Dodecylmercaptan, oder Monoamine wie z. B. Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, die isomeren Butylamine, Pentylamine, Hexylamine und Octylamine, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, Cyclohexylamin, die isomeren Methylcyclohexylamine, Aminomethylcyclohexan, 2-Methoxyethylamin, 3-Methoxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin.

Bei der Herstellung der Hydroxyurethane B) können die vorstehend genannten hydroxy-, mercapto- und/oder aminofunktionellen Verbindungen auch in Form beliebiger Gemische eingesetzt werden.

Bevorzugt kommen als Reaktionspartner für die genannten cycloaliphatischen Di- und/oder Polysocyanate einfache Dirole oder Aminoalkohole der genannten Art mit einem Molekulargewicht von 62 bis 150 g/mol, gegebenenfalls in Kombination mit Monoalkoholen oder Monoaminen der genannten Art zum Einsatz.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2-(Methylamino)ethanol, Diethanolamin, n-Propanol, Isopropanol und/oder Dibutylamin.

5 Bei der Herstellung der Hydroxyurethane B) werden die genannten Ausgangskomponenten in solche Mengenverhältnissen miteinander zur Reaktion gebracht, dass die resultierenden Produkte die obengenannten Kenndaten aufweisen, d. h. ein mittleres Molekulargewicht von 260 bis 8000 g/mol, bevorzugt von 275 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt von 290 bis 5000 g/mol, und eine mittlere OH-Funktionalität von 1,0 bis 6,0, bevorzugt von 1,5 bis 4,0, besonders bevorzugt von 2,0 bis 3,2, aufweisen.

10 In Abhängigkeit von Art und Menge der zu ihrer Herstellung eingesetzten Rohstoffe stellen die Hydroxyurethane B) in der Regel viskose bis feste Substanzen dar. Sie können beim erfindungsgemäßen Verfahren zwar prinzipiell lösemittelfrei verwendet werden, bevorzugt kommen sie aber in mit geeigneten Lösemitteln gelöster Form zum Einsatz.

15 Geeignete Lösemittel hierfür sind beispielsweise die üblichen gegenüber Isocyanatgruppen inerten aus der Lackchemie bekannten Lacklösemittel, wie z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Testbenzin, höher substituierte Aromaten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solventnaphtha, Sol-  
20 vesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) und Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE) im Handel sind, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diethylenglykoethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher Lösemittel.

25 Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in der Regel so, dass die Polyisocyanatkomponente A) vorzugsweise unter Inertgas bei einer Temperatur von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 30 bis 120°C, vorgelegt wird und anschließend unter Rühren die gegebenenfalls in einem Lösemittel der genannten Art gelöst vorliegende Hydroxyurethankomponente B) in einer Menge von 2 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A) und B) berechnet auf lösemittelfreie Form, zugegeben wird.  
30



Die Herstellung der Hydroxyurethane B) und die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Verfahrensprodukten kann unkatalysiert geschehen, zur Reaktionsbeschleunigung können aber auch die üblichen aus der Polyurethanchemie bekannten Urethanisierungskatalysatoren mitverwendet werden, beispielsweise tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyldimethylamin, N,N-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin oder Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-octoat, Zink-2-ethylcaproat, Zink-acetylacetonat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Zinn(II)-palmitat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat, Zirkonium-(IV)-2-ethyl-1-hexanoat, Zirkonium-(IV)-neodecanoat, Zirkonium-(IV)-naphthenat, Zirkonium-(IV)-acetylacetonat, Aluminium-tri(ethylaceto-acetat), Wismut(III)-2-ethylhexanoat, Wismut(III)-octoat, Wismut(III)-neodecanoat und Molybdänglykolat.

Diese Katalysatoren kommen gegebenenfalls in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Ausgangskomponenten A) und B) zum Einsatz.

Der Verlauf der Umsetzung kann beim erfindungsgemäßen Verfahren durch z. B. titrimetrische Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Nach vollständiger Urethanisierung liegen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte als praktisch farblose klare Substanzen vor, die bei Bedarf mit den vorstehend genannten Lacklösemitteln auf eine gewünschte Viskosität eingestellt werden können.

Die neuen erfindungsgemäßen, cycloaliphatische Strukturelemente enthaltenden Polyisocyanatgemische besitzen, bezogen auf die lösemittelfreie Form, in der Regel einen Gehalt an linearaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 4,0 bis 26,0 Gew.-%, vorzugsweise von 6,0 bis 23,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 8,0 bis 22,0 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 1,9 bis 8,0, vorzugsweise von 2,0 bis 6,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,5.

Die erfindungsgemäßen, cycloaliphatische Strukturelemente enthaltenden Polyisocyanatgemische, die bevorzugt ausschließlich linearaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Polyadditionsverfahren dar.

Sie eignen sich in hervorragender Weise als Härter für Zweikomponenten-Polyurethanlacke, in denen als Polyhydroxylverbindungen die üblichen Polyetherpolyole, Polyesterpolyole Polycarbonatpolyole und/oder Polyacrylatpolyole als Reaktionspartner für die Polyisocyanatgemische vorliegen. Besonders bevorzugte Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte sind Hydroxylgruppen aufweisende Polyacrylate, d. h. Polymerisate bzw. Copolymerisate von (Meth)acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit Styrol oder anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren.

Im allgemeinen besitzen die mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemischen formulierten Beschichtungsmittel, denen gegebenenfalls die auf dem Lacksektor üblichen Hilfs- und Zusatzmittel, wie z. B. Verlaufshilfsmittel, Farbpigmente, Füllstoffe oder Mattierungsmittel, einverleibt werden können, schon bei Raumtemperaturtrocknung gute lacktechnische Eigenschaften.

Im Vergleich zu Lackfilmen, die unter Verwendung von rein linearaliphatischen Polyisocyanaten, wie z. B. hochfunktionellen HDI-Trimerisaten, hergestellt wurden, zeichnen sich mit Hilfe der erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanatgemische vernetzte Beschichtungen, durch eine deutlich schnellere Trocknung sowie eine höhere Endhärte aus. Gegenüber den ebenfalls schnell trocknenden Lackfilmen, die entsprechend dem Stand der Technik Polyisocyanatgemische aus HDI- und IPDI-Trimerisaten als Vernetzerkomponente enthalten zeigen erfindungsgemäß erhaltene Beschichtungen darüberhinaus eine stark verbesserte Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit. Die erfindungsgemäßen cycloaliphatische Strukturelemente enthaltenden Polyisocyanatgemische vereinen somit die schnelle Trocknung und hohe Endhärte von cycloaliphatischen Polyisocyanatvernetzern mit der raschen chemischen Aushärtung und den daraus resultierenden guten Beständigkeiten von linearaliphatischen Polyisocyanaten.

Selbstverständlich lassen sie sich jedoch auch unter forcierten Bedingungen bei erhöhter Temperatur bzw. durch Einbrennen bei Temperaturen bis 260 °C trocknen.

Zur Steuerung der Aushärtengeschwindigkeit können bei der Formulierung der Beschichtungsmittel geeignete Katalysatoren beispielsweise die oben beschriebenen, in der Polyurethanchemie üblichen Urethanisierungskatalysatoren, mitverwendet werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen cycloaliphatische Strukturelemente enthaltenden Polyisocyanatgemische auch in mit aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Blockierungsmitteln blockierter Form in Kombination mit den obengenannten Lackbindemitteln oder Lackbindemittelkomponenten im Sinne von Einkomponenten-PUR-Einbrennsystemen eingesetzt werden. Geeignete Blockierungsmittel sind beispielsweise Malonsäurediethylester, Acetessigester, aktivierte cyclische Ketone, wie z. B. Cyclopentanon-2-carboxymethylester und -carboxyethylester, Acetonoxim, Butanonoxim,  $\epsilon$ -Caprolactam, 3,5-Dimethylpyrazol, 1,2,4-Triazol, Dimethyl-1,2,4-triazol, Imidazol, Benzyl-tert.-butylamin oder beliebige Gemische dieser Blockierungsmittel.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische zur Herstellung von mit aus der Polyurethanchemie bekannten Blockierungsmitteln blockierten Polyisocyanaten, sowie die daraus resultierenden blockierten Polyisocyanate selbst.

15 Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte können auch mit Polyaminen, wie z. B. den aus EP-B 0 403 921 bekannten Polyasparaginsäurederivaten, oder auch solchen Polyaminen, deren Aminogruppen in blockierter Form vorliegen, wie z. B. Polyketimininen, Polyaldimininen oder Oxazolanen, kombiniert werden. Aus diesen blockierten Aminogruppen entstehen unter Feuchtigkeitseinfluss freie Aminogruppen und im Falle der Oxazolane auch freie Hydroxylgruppen, die unter Vernetzung mit der Isocyanatgruppen der erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische abreagieren.

20 Die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische eignen sich auch als Vernetzerkomponenten für in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegende Bindemittel oder Bindemittelkomponenten mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere alkoholischen Hydroxylgruppen, bei der Herstellung wäßriger Zweikomponenten-Polyurethansysteme. Sie können dabei entweder als solche, d. h. in hydrophober Form, oder aber auch in nach bekannten Verfahren, z. B. gemäß EP-B 0 540 985, EP-B 0 959 087 oder EP-B 1 287 052, hydrophil modifizierter Form eingesetzt werden.

30 In allen Lackkombinationen liegen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte und der Reaktionspartner in solchen Mengen vor, dass auf jede gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppe 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,6 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,6 gegebenenfalls blockierte, gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen entfallen.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische in untergeordneten Mengen aber auch nichtfunktionellen Lackbindemitteln zur Erzielung ganz spezieller Eigenschaften, beispielsweise als Additiv zur Haftverbesserung zugemischt werden.

5 Als Untergründe für die mit Hilfe der erfindungsgemäßen cycloaliphatische Strukturelemente enthaltenden Polyisocyanatgemische formulierten Beschichtungen kommen beliebige Substrate in Betracht, wie z. B. Metall, Holz, Glas, Stein, keramische Materialien, Beton, harte und flexible Kunststoffe, Textilien, Leder und Papier, die vor der Beschichtung gegebenenfalls auch mit üblichen Grundierungen versehen werden können.

10 Weitere Gegenstände dieser Erfindung sind somit Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische, sowie die mit diesen Beschichtungsmitteln beschichteten Substrate.

**Beispiele**

Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nichts Anderslautendes vermerkt, auf das Gewicht.

Die Bestimmung der NCO-Gehalte erfolgte nach DIN EN ISO 11909.

Sämtliche Viskositätsmessungen erfolgten bei 23°C mit einem Physica MCR 51 Rheometer der Fa.

5 Anton Paar Germany GmbH (Ostfildern) nach DIN EN ISO 3219.

**Ausgangspolyisocyanat A1)**

Isocyanuratgruppen enthaltendes HDI-Polyisocyanat, hergestellt nach dem Verfahren der EP-A 0 330 966.

|    |                              |                  |
|----|------------------------------|------------------|
| 10 | Festkörpergehalt:            | 100 %            |
|    | NCO-Gehalt:                  | 21,6 %           |
|    | monom. HDI:                  | 0,1 %            |
|    | mittlere NCO-Funktionalität: | 3,4              |
|    | Viskosität:                  | 2500 mPas (23°C) |

15

**Ausgangspolyisocyanat A2)**

Isocyanuratgruppen enthaltendes HDI-Polyisocyanat, hergestellt nach dem Verfahren der EP-A 0 330 966.

|    |                              |                  |
|----|------------------------------|------------------|
|    | Festkörpergehalt:            | 100 %            |
| 20 | NCO-Gehalt:                  | 23,0 %           |
|    | monom. HDI:                  | 0,1 %            |
|    | mittlere NCO-Funktionalität: | 3,1              |
|    | Viskosität:                  | 1200 mPas (23°C) |

25

Ausgangspolyisocyanat A3)

Iminooxadiazindiongruppen enthaltendes HDI-Polyisocyanat, hergestellt nach dem Verfahren der EP-A 0 798 299.

|   |                              |                 |
|---|------------------------------|-----------------|
|   | Festkörpergehalt:            | 100 %           |
| 5 | NCO-Gehalt:                  | 23,5 %          |
|   | monom. HDI:                  | 0,3 %           |
|   | mittlere NCO-Funktionalität: | 3,1             |
|   | Viskosität:                  | 700 mPas (23°C) |

10 Ausgangspolyisocyanat A4)

Uretdiongruppen enthaltendes HDI-Polyisocyanat, hergestellt nach dem Verfahren der EP-A 1 422 223.

|    |                              |                 |
|----|------------------------------|-----------------|
|    | Festkörpergehalt:            | 100 %           |
|    | NCO-Gehalt:                  | 22,9 %          |
| 15 | monom. HDI:                  | 0,1 %           |
|    | mittlere NCO-Funktionalität: | 2,2             |
|    | Viskosität:                  | 100 mPas (23°C) |

Ausgangspolyisocyanat A5)

20 Isocyanuratgruppen enthaltendes IPDI-Polyisocyanat, hergestellt nach dem Verfahren der EP-A 0 003 765.

|    |                              |                     |
|----|------------------------------|---------------------|
|    | Festkörpergehalt:            | 70 % in Butylacetat |
|    | NCO-Gehalt:                  | 11,8 %              |
|    | monom. IPDI:                 | 0,3 %               |
| 25 | mittlere NCO-Funktionalität: | 3,2                 |
|    | Viskosität:                  | 600 mPas (23°C)     |

Ausgangspolyisocyanat A6)

Isocyanuratgruppen enthaltendes HDI-Polyisocyanat, hergestellt nach dem Verfahren der EP-A 0 330 966.

Festkörpergehalt: 90 % in Butylacetat

5 NCO-Gehalt: 17,8 %

monom. HDI: 0,1 %

mittlere NCO-Funktionalität: 4,1

Viskosität: 1800 mPas (23°C)

10 Hydroxyurethan B1)

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler wurde ein Alkoholgemisch, bestehend aus 135 g (3,0 val) 1,3-Butandiol und 60 g (1,0 val) 1-Propanol zusammen mit 0,05 g DBTL in 622 g Butylacetat vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Innerhalb 1 Stunde wurden bei dieser Temperatur 1068 g (3,0 val) des Ausgangspolyisocyanates A5) zudosiert. Anschließend wurde auf 110°C aufgeheizt und bis zur vollständigen Umsetzung (Verschwinden der NCO-Bande bei 2270 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum) bei gleicher Temperatur gerührt. Man erhielt eine farblose klare Hydroxyurethan-Lösung mit folgenden Kenndaten (bezogen auf Lösung):

Festkörpergehalt: 50 %

OH-Gehalt: 0,90 %

20 Äquivalent-Gewicht: 1885 g/val OH

mittlere OH-Funktionalität: 2,3

Hydroxyurethan B2)

25 Nach dem für Hydroxyurethan B1) beschriebenen Verfahren wurden 1077 g (3,0 val) des Ausgangspolyisocyanates A5) mit einem Gemisch aus 219 g (3,0 val) 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol,

60 g (1,0 val) 2-Propanol, 0,08 g DBTL und 710 g Butylacetat umgesetzt. Man erhielt eine farblose klare Hydroxyurethan-Lösung mit folgenden Kenndaten (bezogen auf Lösung):

|   |                             |               |
|---|-----------------------------|---------------|
|   | Festkörpergehalt:           | 50 %          |
|   | OH-Gehalt:                  | 0,82 %        |
| 5 | Äquivalent-Gewicht:         | 2069 g/val OH |
|   | mittlere OH-Funktionalität: | 2,3           |

#### Hydroxyurethan B3)

10 Nach dem für Hydroxyurethan B1) beschriebenen Verfahren wurden 111 g (1,0 val) IPDI mit 109,5 g 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol in 220,5 g Butylacetat umgesetzt. Man erhielt eine farblose klare Hydroxyurethan-Lösung mit folgenden Kenndaten (bezogen auf Lösung):

|    |                             |              |
|----|-----------------------------|--------------|
|    | Festkörpergehalt:           | 50 %         |
|    | OH-Gehalt:                  | 1,93 %       |
|    | Äquivalent-Gewicht:         | 879 g/val OH |
| 15 | mittlere OH-Funktionalität: | 2,0          |

#### Hydroxyurethan B4)

20 Nach dem für Hydroxyurethan B1) beschriebenen Verfahren wurden 524 g (4,0 val) 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan in 962g Butylacetat mit 438 g (6,0 val) 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol in Gegenwart von 0,044 g DBTL als Katalysator umgesetzt. Man erhielt eine farblose klare Hydroxyurethan-Lösung mit folgenden Kenndaten (bezogen auf Lösung):

|    |                             |              |
|----|-----------------------------|--------------|
|    | Festkörpergehalt:           | 50 %         |
|    | OH-Gehalt:                  | 1,77 %       |
|    | Äquivalent-Gewicht:         | 959 g/val OH |
| 25 | mittlere OH-Funktionalität: | 2,0          |



Hydroxyurethan B5)

Nach dem für Hydroxyurethan B1) beschriebenen Verfahren wurden 1068 g (3,0 val) des Ausgangspolyisocyanates A5) mit einem Gemisch aus 216 g (3,0 val) Cyclohexandimethanol, 60 g (1,0 val) 1-Propanol, 0,06 g DBTL und 703 g Butylacetat umgesetzt. Man erhielt eine farblose klare Hydroxyurethan-Lösung mit folgenden Kenndaten (bezogen auf Lösung):

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| Festkörpergehalt:           | 50%           |
| OH-Gehalt:                  | 0,83%         |
| Äquivalent-Gewicht:         | 2045 g/val OH |
| mittlere OH-Funktionalität: | 2,3           |

10

Hydroxyurethan B6)

Nach dem für Hydroxyurethan B1) beschriebenen Verfahren wurden 1068 g (3,0 val) des Ausgangspolyisocyanates A5) mit einem Gemisch aus 112,5 g (1,5 mol) 2-(Methylamino)ethanol, 129 g (1,0 mol) Dibutylamin und 668 g Butylacetat umgesetzt. Man erhielt eine farblose klare Hydroxyurethan-Lösung mit folgenden Kenndaten (bezogen auf Lösung):

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| Festkörpergehalt:           | 50 %          |
| OH-Gehalt:                  | 0,86 %        |
| Äquivalent-Gewicht:         | 1973 g/val OH |
| mittlere OH-Funktionalität: | 2,3           |

20

Hydroxyurethan B7)

Nach dem für Hydroxyurethan B1) beschriebenen Verfahren wurden 350 g (1,0 val) des Ausgangspolyisocyanates A5) mit einem Gemisch aus 146 g (2,0 val) 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol,

0,03 g DBTL und 156 g Butylacetat umgesetzt. Man erhielt eine farblose klare Hydroxyurethan-Lösung mit folgenden Kenndaten (bezogen auf Lösung):

|   |                             |              |
|---|-----------------------------|--------------|
|   | Festkörpergehalt:           | 60 %         |
|   | OH-Gehalt:                  | 2,61 %       |
| 5 | Äquivalent-Gewicht:         | 650 g/val OH |
|   | mittlere OH-Funktionalität: | 3,2          |

**Beispiel 1** (erfindungsgemäß)

10 In einem Rührgefäß mit Innenthermometer und Rückflußkühler wurden 2925 g Polyisocyanat A1) gemeinsam mit 715 g Butylacetat bei 80°C vorgelegt. Innerhalb von 2 h wurden 1885 g des Hydroxyurethans B1) - entsprechend einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 15 : 1 - zudosiert und die Mischung weitere 2 h bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 110°C aufgeheizt und weitere 3 h nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur lag eine praktisch farblose klare Lösung eines erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemisches mit  
15 folgenden Kenndaten vor:

|  |                              |          |
|--|------------------------------|----------|
|  | Feststoffgehalt:             | 70 %     |
|  | NCO-Gehalt:                  | 10,3 %   |
|  | Viskosität:                  | 800 mPas |
|  | mittlere NCO-Funktionalität: | 3,6      |

20 **Beispiele 2 bis 9** (erfindungsgemäß)

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden unter Verwendung unterschiedlicher Polyisocyanatkomponenten A) und Hydroxyurethane B) cycloaliphatische Strukturelemente enthaltende Polyisocyanatgemische hergestellt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzungen (jeweils Gew.-Teile) und Kenndaten der erfindungsgemäßen Produkte.

| Beispiel                     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ausgangspolyisocyanat A1)    | 2925 | -    | -    | -    | 2925 | 2925 | 1463 | 1463 |
| Ausgangspolyisocyanat A2)    | -    | 2739 | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Ausgangspolyisocyanat A3)    | -    | -    | 2681 | -    | -    | -    | -    | -    |
| Ausgangspolyisocyanat A4)    | -    | -    | -    | 734  | -    | -    | -    | -    |
| Hydroxyurethan B1)           | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Hydroxyurethan B2)           | 2069 | 2069 | 2069 | -    | -    | -    | -    | -    |
| Hydroxyurethan B3)           | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 879  | -    |
| Hydroxyurethan B4)           | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 959  |
| Hydroxyurethan B5)           | -    | -    | -    | -    | 2045 | -    | -    | -    |
| Hydroxyurethan B6)           | -    | -    | -    | -    | -    | 1973 | -    | -    |
| Hydroxyurethan B7)           | -    | -    | -    | 650  | -    | -    | -    | -    |
| Butylacetat                  | 662  | 223  | 204  | 21   | 669  | 690  | 376  | 353  |
| NCO/OH-Äquivalentverhältnis: | 15   | 15   | 15   | 4    | 15   | 15   | 7,5  | 7,5  |
| Feststoffgehalt [%]:         | 70   | 75   | 75   | 80   | 70   | 70   | 70   | 70   |
| NCO-Gehalt [%]:              | 10,4 | 11,7 | 11,9 | 9,0  | 10,4 | 10,5 | 10,0 | 9,8  |
| Viskosität [mPas]:           | 500  | 1600 | 1100 | 8000 | 1000 | 500  | 600  | 900  |
| mittlere NCO-Funktionalität: | 3,6  | 3,3  | 3,3  | 2,7  | 3,6  | 3,6  | 3,8  | 3,8  |

#### **Beispiel 10** (Verwendung, erfindungsgemäß und Vergleich)

100 Gew.-Teile eines 72 %ig in Butylacetat gelösten hydroxyfunktionellen Polyacrylats mit einem OH-Gehalt von 3,4 %, im wesentlichen bestehend aus 38,9 % Hydroxyethylmethacrylat, 23,3 % Isobornylacrylat, 18,6 % Styrol, 9,4 % Methylmethacrylat, 8,4 % Ethylacrylat und 1,4 % Acrylsäure, wurden mit 0,5 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Entlüfters (Tego® Airex 945, Fa. Tego) sowie 3,8 Gew.-Teilen einer 1 %igen Lösung von DBTL in Xylol als Katalysator gemischt und der Festkörpergehalt anschließend durch Zugabe von 20,7 Gew.-Teilen eines zu jeweils gleichen Teilen aus Butylacetat, Xylol und 1-Methoxypropyl-2-acetat bestehenden Lösungsmittelgemisches auf 58 % eingestellt. Diesem Ansatz wurden 80,0 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen lösemittelhaltigen Polyisocyanatgemisches aus Beispiel 1 zugesetzt (entsprechend einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1 : 1) und die Mischung durch intensives Rühren (2000 U/min) homogenisiert. Anschließend wurde der Festkörpergehalt durch Zugabe von 52,0 Gew.-Teilen des oben beschriebenen Lösungsmittelgemisches aus Butylacetat, Xylol und 1-Methoxypropyl-2-acetat auf 50 % eingestellt.

Zum Vergleich wurden nach dem gleichen Verfahren aus jeweils 100 Gew.-Teilen des oben beschriebenen hydroxyfunktionellen Polyacrylats, 0,5 Gew.-Teilen Tego® Airex 945 und 3,8 Gew.-Teilen der vorstehend beschriebenen DBTL-Lösung unter Verwendung von 47,2 Gew.-Teilen des Polyisocyanates A6) (= Vergleich 10 b) bzw. unter Verwendung von 45,0 Gew.-Teilen eines zu 70 % aus Polyisocyanat A1) und zu 30 % aus Polyisocyanat A5) bestehenden Polyisocyanatgemisches (= Vergleich 10 c), jeweils entsprechend einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1 : 1, Klarlacke hergestellt. Die Festkörpergehalt wurden durch Zugabe von insgesamt 83,2 Gew.-Teilen (10 b) bzw. 77,6 Gew.-Teilen des oben beschriebenen, aus gleichen Anteilen Butylacetat, Xylol und 1-Methoxypropyl-2-acetat bestehenden Lösungsmittelgemisches ebenfalls auf 50 % eingestellt.

Die Lacke wurden in einer Nassfilm-Schichtdicke von 100 µm (ca. 50 µm trocken) auf Glasplatten appliziert und nach 15 minütigem Ablüften sowohl bei Raumtemperatur als auch unter forcierten Bedingungen (30 min / 60 °C) getrocknet. Es wurden in allen Fällen hochglänzende transparente Lackfilme erhalten. Die nachfolgende Tabelle zeigt einen Vergleich der lacktechnologischen Eigenschaften der Lackansätze sowie der erhaltenen Beschichtungen:

| Polyisocyanat aus                        |           |     | Beispiel 10 a<br>(erf.-gemäß) | Beispiel 10 b<br>(Vergleich) | Beispiel 10 c<br>(Vergleich) |
|--|-----------|-----|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Auslaufzeit <sup>a)</sup>                | Startwert | [s] | 17                            | 19                           | 18                           |
|  | nach 1 h  | [s] | 20                            | 29                           | 20                           |
|  | nach 2 h  | [s] | 29                            | 38                           | 30                           |
|  | nach 4 h  | [s] | 45                            | 79                           | 45                           |
| Trocknungszeit bei RT                    |           |     | 55                            | 120                          | 70                           |
| Trocknung T3 <sup>b)</sup> nach 10'/60°C |           |     | 30                            | 80                           | 60                           |
| Trocknung T4 <sup>b)</sup> nach 20'/60°C |           |     | 10                            | 30                           | 10                           |
| Pendelhärte <sup>c)</sup>                |           |     | 171                           | 101                          | 144                          |
| Benzinbeständigkeit <sup>d)</sup>        |           |     |                               |                              |                              |
| RT-Trocknung 1d                          |           |     | 2                             | 1                            | 3                            |
| 2d                                       |           |     | 1                             | 0                            | 1                            |
| 3d                                       |           |     | 0                             | 0                            | 1                            |
| 7d                                       |           |     | 0                             | 0                            | 1                            |
| 20 min/60°C 1d                           |           |     | 1                             | 1                            | 3                            |
| 2d                                       |           |     | 0                             | 0                            | 1                            |
| 3d                                       |           |     | 0                             | 0                            | 1                            |
| 7d                                       |           |     | 0                             | 0                            | 1                            |

a) gemessen mit dem 4 mm ISO-Auslaufbecher nach DIN EN ISO 2431 bei 20°C

b) Trockengrad (DIN 53150)

5 c) Pendelhärte nach König (DIN 53157), Lackfilme getrocknet 30'/60°C, anschl. 7 Tage RT

d) 5 min, Bewertung: 0 - 5 (0 = Lackfilm unverändert; 5 = völlig aufgelöst)

Der Vergleich zeigt, dass der mit Hilfe des erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanatgemisches formulierte Lackansatz (Beispiel 10 a) eine längere Topfzeit (siehe Auslaufzeit), aber eine deutlich schnellere Trocknung sowie eine höhere Endhärte aufweist als der unter Verwendung des hochfunktionellen HDI-Trimerisates A6) hergestellte Lack (Vergleichsbeispiel 10 b). Gegenüber dem  
5 ebenfalls schnell trocknenden Lackfilm, der mit dem Polyisocyanatgemisch aus HDI- und IPDI-Trimerisat vernetzt wurde (Vergleichsbeispiel 10 c), zeichnet sich die erfindungsgemäß erhaltene Beschichtung insbesondere durch eine stark verbesserte Chemikalienbeständigkeit (siehe Benzinfestigkeit) aus.

#### **Beispiele 11 bis 13** (Verwendung)

10 Nach dem in Beispiel 10 beschriebenen Verfahren wurden ausgehend von dem dort beschriebenen Polyacrylatpolyol unter Verwendung unterschiedlicher erfindungsgemäßer Polyisocyanatgemische und Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1 : 1 Klarlacke hergestellt, auf Glasplatten appliziert und ausgehärtet. Die nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzungen (je-  
15 weils Gew.-Teile) der hergestellten Lackformulierungen sowie lacktechnologische Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungen.

| Beispiel                                     | 11    | 12    | 13    |
|--|-------|-------|-------|
| Polyisocyanat aus Beispiel 2                 | 80,8  | -     | -     |
| Polyisocyanat aus Beispiel 4                 | -     | 70,6  | -     |
| Polyisocyanat aus Beispiel 6                 | -     | -     | 80,8  |
| Polyacrylatpolyol aus Beispiel 10            | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Tego <sup>®</sup> Airex 945                  | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
| DBTL-Lösung (1 %ig in Xylol)                 | 3,8   | 3,8   | 3,8   |
| Butylacetat, Xylol, MPA (1:1:1)              | 73,0  | 76,0  | 73,0  |
| Feststoffgehalt [%]:                         | 50    | 50    | 50    |
| Auslaufzeit <sup>a)</sup> Startwert [s]      | 17    | 19    | 20    |
| nach 1 h [s]                                 | 20    | 23    | 27    |
| nach 2 h [s]                                 | 22    | 25    | 37    |
| nach 4 h [s]                                 | 35    | 31    | 47    |
| Trocknungszeit bei RT [min]                  | 60    | 70    | 80    |
| Trocknung T3 <sup>b)</sup> nach 10'/60°C [s] | 40    | 25    | 65    |
| Trocknung T4 <sup>b)</sup> nach 20'/60°C [s] | 0     | 15    | 20    |
| Pendelhärte <sup>c)</sup> [s]                | 145   | 136   | 138   |
| Benzinbeständigkeit <sup>d)</sup>            |       |       |       |
| RT-Trocknung 1d                              | 2     | 2     | 1     |
| 2d   | 0     | 0     | 1     |
| 3d   | 0     | 0     | 0     |
| 7d   | 0     | 0     | 0     |
| 20 min/60°C 1d                               | 2     | 2     | 1     |
| 2d   | 0     | 0     | 1     |
| 3d   | 0     | 0     | 0     |
| 7d   | 0     | 0     | 0     |

- a) gemessen mit dem 4 mm ISO-Auslaufbecher nach DIN EN ISO 2431 bei 20°C
- b) Trockengrad (DIN 53150)
- c) Pendelhärte nach König (DIN 53157), Lackfilme getrocknet 30'/60°C, anschl. 7 Tage RT
- d) 5 min, Bewertung: 0 - 5 (0 = Lackfilm unverändert; 5 = völlig aufgelöst)



**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanatgemischen, enthaltend cycloaliphatische Strukturelemente sowie linearaliphatisch gebundene freie Isocyanatgruppen, bei dem

5 A) eine Polyisocyanatkomponente einer mittleren Funktionalität von 2,0 bis 5,0, mit einem Gehalt an linearaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 8,0 bis 27,0 Gew.-%

mit

10 B) 2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Komponenten A) und B), mindestens eines auf einem cycloaliphatischen Di- und/oder Polyisocyanat basierenden isocyanatgruppenfreien, gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltenden Hydroxyurethans eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 260 bis 8000 g/mol, das eine mittlere OH-Funktionalität von 1,0 bis 6,0 aufweist,

umgesetzt wird.

- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Polyisocyanatgemischen enthaltenen Isocyanatgruppen ausschließlich linearaliphatisch gebunden sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in A) Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret- und/oder Iminooxadiazindionstrukturen auf Basis von Hexamethylendiisocyanat eingesetzt werden.

- 20 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in B) Hydroxyurethane mit einem mittleren Molekulargewicht von 290 bis 5000 g/mol eingesetzt werden.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in B) Hydroxyurethane mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2,0 bis 3,2 eingesetzt werden.

- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der in B) eingesetzten Hydroxyurethane cycloaliphatische Isocyanate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isophorondiisocyanat, 1,3-Diisocyanato-2(4)-methylcyclohexan, 4,4'-und/oder 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan sowie Polyisocyanaten auf Basis dieser Diisocyanate eingesetzt werden.
- 10 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der in B) eingesetzten Hydroxyurethane isocyanatreaktive Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2-(Methylamino)ethanol, Diethanolamin, n-Propanol, Isopropanol und Dibutylamin eingesetzt werden.
- 15 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) in einer Menge von 6 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente A) und B) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, wobei sich die Prozentangabe auf Festgehalt bezieht.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A) und B) sowie deren Umsetzung miteinander so ausgestaltet ist, dass in den so erhaltenen Polyisocyanatgemischen der Gehalt an linearaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen 4,0 bis 26,0 Gew.-% und die mittlere NCO-Funktionalität 1,9 bis 8,0 beträgt.
10. Polyisocyanatgemische erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 20 11. Polyisocyanatgemische gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die enthaltenen Isocyanatgruppen anteilig oder vollständig blockiert sind.
12. Verwendung der Polyisocyanatgemische nach Anspruch 10 oder 11 bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, Beschichtungen oder Verklebungen.
- 25 13. Beschichtungsmittel erhältlich unter Verwendung von Polyisocyanatgemischen gemäß Anspruch 10 oder 11.

14. Substrate beschichtet mit Beschichtungen erhältlich unter Verwendung von Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 13.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/010561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/10 C08G18/12 C08G18/28 C08G18/32 C08G18/72  
C08G18/75 C09D175/04

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | US 6 096 835 A (VANDEVOORDE PAUL [BE] ET AL) 1 August 2000 (2000-08-01)<br>examples 12-16; table I<br>column 10; examples 5-7   | 1-14                  |
| X         | WO 97/16467 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 9 May 1997 (1997-05-09)<br>pages 77-78; examples 2,3<br>page 79; examples 4,5; table A<br>page 76, lines 15,16<br>page 3, lines 15-18 | 1-14                  |
| X         | GB 2 123 841 A (PPG INDUSTRIES INC) 8 February 1984 (1984-02-08)<br>page 2; example II  | 1-14                  |
| A         | US 6 562 894 B1 (BLUM HARALD [DE] ET AL) 13 May 2003 (2003-05-13)<br>column 18, lines 44,45   | 1-14                  |



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.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 Mai 2009

Date of mailing of the international search report

26/05/2009

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

Lartigue, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/010561

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 6096835                                | A  | 01-08-2000          | NONE                       |                     |
| WO 9716467                                | A  | 09-05-1997          | AU 7671796 A               | 22-05-1997          |
| GB 2123841                                | A  | 08-02-1984          | DE 3323684 A1              | 05-01-1984          |
|   |    |                     | DE 3348041 C2              | 25-07-1991          |
|   |    |                     | FR 2529559 A1              | 06-01-1984          |
|   |    |                     | IT 1163597 B               | 08-04-1987          |
| US 6562894                                | B1 | 13-05-2003          | AT 238365 T                | 15-05-2003          |
|   |    |                     | AT 249486 T                | 15-09-2003          |
|   |    |                     | AU 1972800 A               | 12-07-2000          |
|   |    |                     | AU 1973000 A               | 12-07-2000          |
|   |    |                     | CN 1331707 A               | 16-01-2002          |
|   |    |                     | CN 1331708 A               | 16-01-2002          |
|   |    |                     | CZ 20012260 A3             | 12-09-2001          |
|   |    |                     | CZ 20012272 A3             | 12-09-2001          |
|   |    |                     | DK 1144472 T3              | 11-08-2003          |
|   |    |                     | DK 1144474 T3              | 15-12-2003          |
|   |    |                     | WO 0037519 A1              | 29-06-2000          |
|   |    |                     | WO 0037523 A1              | 29-06-2000          |
|   |    |                     | EP 1144472 A1              | 17-10-2001          |
|   |    |                     | EP 1144474 A1              | 17-10-2001          |
|   |    |                     | ES 2198981 T3              | 01-02-2004          |
|   |    |                     | ES 2207319 T3              | 16-05-2004          |
|   |    |                     | HK 1043140 A1              | 18-11-2005          |
|   |    |                     | HK 1043375 A1              | 21-10-2004          |
|   |    |                     | HR 20010547 A2             | 31-08-2002          |
|   |    |                     | HR 20010548 A2             | 31-08-2002          |
|   |    |                     | HU 0104695 A2              | 28-03-2002          |
|   |    |                     | HU 0200677 A2              | 29-06-2002          |
|   |    |                     | PL 349447 A1               | 29-07-2002          |
|   |    |                     | PL 358971 A1               | 23-08-2004          |
|   |    |                     | PT 1144472 E               | 30-09-2003          |
|   |    |                     | PT 1144474 E               | 27-02-2004          |
|   |    |                     | SK 8412001 A3              | 06-11-2001          |
|   |    |                     | SK 8422001 A3              | 03-12-2001          |
|   |    |                     | TR 200101814 T2            | 21-12-2001          |
|   |    |                     | TR 200101815 T2            | 21-11-2001          |
|   |    |                     | TW 510916 B                | 21-11-2002          |
|   |    |                     | US 6706801 B1              | 16-03-2004          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/010561

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/10 C08G18/12 C08G18/28 C08G18/32 C08G18/72  
C08G18/75 C09D175/04

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G

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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 6 096 835 A (VANDEVOORDE PAUL [BE] ET AL) 1. August 2000 (2000-08-01)<br>Beispiele 12-16; Tabelle I<br>Spalte 10; Beispiele 5-7   | 1-14               |
| X          | WO 97/16467 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 9. Mai 1997 (1997-05-09)<br>Seiten 77-78; Beispiele 2,3<br>Seite 79; Beispiele 4,5; Tabelle A<br>Seite 76, Zeilen 15,16<br>Seite 3, Zeilen 15-18 | 1-14               |
| X          | GB 2 123 841 A (PPG INDUSTRIES INC) 8. Februar 1984 (1984-02-08)<br>Seite 2; Beispiel II   | 1-14               |
| A          | US 6 562 894 B1 (BLUM HARALD [DE] ET AL) 13. Mai 2003 (2003-05-13)<br>Spalte 18, Zeilen 44,45  | 1-14               |



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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Mai 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/2009

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

Lartigue, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/010561

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| US 6096835   | A                             | 01-08-2000                        | KEINE  |
| WO 9716467   | A                             | 09-05-1997                        | AU 7671796 A 22-05-1997  |
| GB 2123841   | A                             | 08-02-1984                        | DE 3323684 A1 05-01-1984<br>DE 3348041 C2 25-07-1991<br>FR 2529559 A1 06-01-1984<br>IT 1163597 B 08-04-1987  |
| US 6562894   | B1                            | 13-05-2003                        | AT 238365 T 15-05-2003<br>AT 249486 T 15-09-2003<br>AU 1972800 A 12-07-2000<br>AU 1973000 A 12-07-2000<br>CN 1331707 A 16-01-2002<br>CN 1331708 A 16-01-2002<br>CZ 20012260 A3 12-09-2001<br>CZ 20012272 A3 12-09-2001<br>DK 1144472 T3 11-08-2003<br>DK 1144474 T3 15-12-2003<br>WO 0037519 A1 29-06-2000<br>WO 0037523 A1 29-06-2000<br>EP 1144472 A1 17-10-2001<br>EP 1144474 A1 17-10-2001<br>ES 2198981 T3 01-02-2004<br>ES 2207319 T3 16-05-2004<br>HK 1043140 A1 18-11-2005<br>HK 1043375 A1 21-10-2004<br>HR 20010547 A2 31-08-2002<br>HR 20010548 A2 31-08-2002<br>HU 0104695 A2 28-03-2002<br>HU 0200677 A2 29-06-2002<br>PL 349447 A1 29-07-2002<br>PL 358971 A1 23-08-2004<br>PT 1144472 E 30-09-2003<br>PT 1144474 E 27-02-2004<br>SK 8412001 A3 06-11-2001<br>SK 8422001 A3 03-12-2001<br>TR 200101814 T2 21-12-2001<br>TR 200101815 T2 21-11-2001<br>TW 510916 B 21-11-2002<br>US 6706801 B1 16-03-2004 |