

(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
14. Februar 2013 (14.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/020730 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/12 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08J 9/14* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059983

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2012 (29.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 080 513.3
5. August 2011 (05.08.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KINZELMANN, Hans-Georg** [DE/DE]; Dhünnstr. 10, 50259 Pulheim (DE). **FRANKEN, Uwe** [DE/DE]; Haselnußweg 4, 41542 Dormagen (DE). **LOHR, Christoph** [DE/DE]; Amselweg 5, 40822 Mettmann (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: LOW-MONOMER POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung : MONOMERARME POLYURETHANSCHÄUME

(57) Abstract: Cross-linkable foamable composition with low content of monomeric isocyanates, containing a pre-polymer of polyester diols and/or and/or polyether diols reacted i) with asymmetric aromatic diisocyanates to form a reaction product with OH and NCO groups, ii) subsequent addition of and reaction with symmetric aromatic diisocyanate in a quantity at least equivalent to the available OH-groups, 0.1 to 30 wt% additives, at least one propellant, wherein the polyols have a molar mass (M_N) of less than 5000 g/mol, and the reaction product has a content of less than 0.1 wt% monomeric asymmetric isocyanate and less than 2 wt% monomeric symmetric isocyanate.

(57) Zusammenfassung: Vernetzbare schäumbare Zusammensetzung mit niedrigem Gehalt an monomeren Isocyanaten enthaltend ein Prepolymer aus Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen umgesetzt i) mit symmetrischen aromatischen Diisocyanaten zu einem Umsetzungsprodukt mit OH- und NCO-Gruppen, ii) anschließend zusetzen von und umsetzen mit symmetrischen aromatischen Diisocyanat in einer mindestens äquivalenten Menge zu den vorhandenen OH-Gruppen, 0,1 bis 30 Gew.-% Additive, mindestens ein Treibmittel, wobei die Polyole eine Molmasse (M_N) unter 5000 g/mol aufweisen, und das Umsetzungsprodukt einen Gehalt an monomerem asymmetrischen Isocyanat unter 0,1 Gew.-% und an monomerem symmetrischen Isocyanat unter 2 Gew.-% aufweist.



WO 2013/020730 A1

Monomerarme Polyurethanschäume

Die Erfindung betrifft monomerarme Ein-Komponenten-Polyurethanschäume. Dabei werden lagerstabile vernetzbare Schaumvorläufer bereitgestellt, die eine hohe Reaktivität aufweisen und bei der Anwendung eine gute Ausbildung des Schaummaterials ergeben.

Einkomponenten PUR Schäume werden hauptsächlich für das Dichten und Dämmen von Fugen im Bau- und Heimwerkerbereich eingesetzt. Bei solchen Anwendungen wird das Schaum-Produkt aus einer Aerosoldose appliziert und zum Beispiel zum Einbau von Tür- und Fensterrahmen in Gebäuden verwendet. Um die Fugen zwischen Rahmen und Wand auszuschäumen, ist es notwendig, dass die anfängliche Viskosität des Schaums niedrig genug ist, um eine ausreichend Expansion des Schaums in der Fuge sicherzustellen. Der Einkomponenten- PUR Schaum wird durch die Vernetzungsreaktionen mit Feuchtigkeit fest.

Moderne PUR Schaumzusammensetzungen umfassen normalerweise ein Prepolymer, das aus einer Isocyanat- und einer Polyolkomponente gebildet wird. Ein hoher Gehalt an monomeren Diisocyanaten ist notwendig gewesen, um einen Polyurethanschaum mit ausreichender Festigkeit und niedriger Viskosität zu erzeugen. Die niedrigere Viskosität ermöglicht eine gute Schäumbarkeit und Füllbarkeit der Fuge, sowie ein gutes Dosieren aus der Dose bei Normaltemperatur. Außerdem trägt das monomere Diisocyanat bei herkömmlichen Schäumen auch bedeutend zur Reaktionsfähigkeit des Schaums bei. Deshalb haben Einkomponentenschäume bis heute einen bedeutenden Gehalt an monomeren Diisocyanaten.

Das verursacht Probleme bei der Verarbeitung in der Weise, dass während des Ausbringens (Ausschäumens) des Inhaltes aus der Aerosoldose flüchtige monomere Diisocyanate in die Arbeitsatmosphäre abgegeben werden. Das ist im Hinblick auf die gesundheitsschädliche Wirkung der monomeren Isocyanate zu ver-

meiden. Dadurch ergeben sich Einschränkungen in der Anwendung nicht monomerarmer PU-Schäume.

In der WO 2002/079291 werden Klebstoffpolymere beschrieben, die ein Prepolymer aus einer Isocyanatkomponente umgesetzt mit einem Polyol und eine niedrigviskosen nicht mit Isocyanaten und OH-Gruppen reaktiven Komponente enthalten. Dabei sollen die monomeren Diisocyanate in der Zusammensetzung weniger als 2 % betragen. Als nicht-reaktive niedrigviskose Komponente werden Phosphatsäureester, Adipinsäureester oder Phthalsäureester beschrieben. Dabei wird diese Mischung von nicht umgesetzten monomeren Isocyanaten befreit.

In der WO 2005/054324 werden Prepolymerzusammensetzungen beschrieben zur Erzeugung von PU-Schäumen, wobei Polyisocyanate und Polyole enthalten sein können. Das Prepolymer wird durch Reaktion eines asymmetrischen Polyisocyanats mit sterisch gehinderten Polyolen mit wenigstens zwei OH-Funktionen erhalten. Eine nähere Beschreibung der Polyole führt aus, dass insbesondere sterisch gehinderte Polyethylenglykole mit Propylenoxidendgruppen oder Polypropylenglykole eingesetzt werden können oder dass zusätzlich niedermolekulare Diole mit sekundären oder tertiären OH-Gruppen eingesetzt werden. Als Beispiel werden Umsetzungsprodukte mit 2,4'-MDI beschrieben. Ein Prepolymer mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen wird nicht beschrieben.

Es ist bekannt, dass aus PU-Prepolymeren basierend auf Polyetherpolyolen Schäume hergestellt werden können. Diese weisen gute Eigenschaften auf. Werden diese monomerarm eingestellt, ist die Viskosität jedoch so hoch, dass diese Produkte häufig nur mit weiteren verdünnenden Substanzen, wie Weichmachern oder Lösemitteln eingesetzt werden können. Weichmacher oder Lösemittel sind nachteilig für die Gesundheit bei der Verarbeitung. Weiterhin können sie aus dem vernetzten Schaum diffundieren, so dass die Eigenschaften des vernetzten Produkts negativ beeinflusst werden.

Auch Polyesterpolyolprepolymere können in Schaummaterialien eingesetzt werden. Dabei zeigt sich ebenso, dass in diesen Fällen die Vormaterialien eine hohe Viskosität haben. Dieser Effekt wird besonders bei monomerarmen Prepolymeren verstärkt. Diese sind deshalb kaum als monomerarme Komponente in Schäumen einzusetzen. Außerdem hat sich gezeigt, dass PU-Schäume mit nur geringen Anteilen an Isocyanatgruppen oder monomeren Isocyanaten keine ausreichende mechanische Festigkeit als vernetzter Schaum aufweisen.

Prepolymere mit hohem Monomeranteil haben gute Eigenschaften, sind aber eingeschränkt durch die Arbeitssicherheitsanforderungen aufgrund der monomeren Diisocyanate. Destillationsschritte zur Reduktion der monomeren Isocyanate bei der Herstellung von Prepolymeren ergeben gute Ergebnisse, sind aber technisch aufwendig. TDI und seine Isomere haben einen hohen Dampfdruck, sodass die Restmonomeren noch deutlich weiter abgesenkt werden müssen. Fest asymmetrische aromatische Isocyanate sind teuer und in größeren Mengen schlecht verfügbar. Außerdem sind die weniger reaktiven NCO-Gruppen langsamer in der Reaktion, sodass zur vollständigen Prepolymersynthese mit solchen NCO-Gruppen erhöhte äußere Bedingungen angelegt werden müssen. Dabei treten aber auch mehr Nebenreaktionen auf, das führt zu einer Verschlechterung des Viskositätsverhaltens. Auch im Prepolymer sind dann überwiegend weniger reaktive Gruppen enthalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher schnell reagierende, monomerarme PU-Prepolymere bereitzustellen, die über NCO-Gruppen vernetzen können, die wenig Lösemittel oder Weichmacher enthalten. Dabei soll eine geeignete niedrige Viskosität erhalten werden, um als Schaumvorläufer in reaktiven vernetzenden PU-Schäumen eingesetzt zu werden. Weiterhin soll eine Verfahrensführung ermöglicht werden, die auf Destillationsschritte bei der Prepolymerherstellung verzichten kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine vernetzbare Zusammensetzung mit niedrigem Gehalt an monomeren Isocyanaten enthaltend ein Prepolymer hergestellt aus Po-

lyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen umgesetzt i) mit einem asymmetrischen aromatischen Diisocyanat (A) zu einem Umsetzungsprodukt mit OH- und NCO-Gruppen, ii) anschließend Zusetzen von und Umsetzen mit einem symmetrischen aromatischen Diisocyanat (S) in einer mindestens äquivalenten Menge zu den vorhandenen OH-Gruppen, 0,1 bis 30 Gew-% Additive, wobei die Diole eine Molmasse (M_N) unter 5000 g/mol aufweisen, und das Umsetzungsprodukt a) einen Gehalt an monomerem asymmetrischen Diisocyanat (A) unter 0,1 Gew-% und an monomerem symmetrischen Diisocyanat (S) unter 2 Gew-% aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens c) ein Treibmittel enthält in einer Menge, das die Zusammensetzung aufschäumen kann.

Ein notwendiger Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind Prepolymere auf Basis von Polyestern und/oder Polyethern (a). Diese sind durch Reaktion von Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen mit Diisocyanaten herstellbar. Geeignete Polyesterpolyole sind Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen, gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen, und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen und/oder trifunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Es können die zur Herstellung von Polyestern an sich bekannten Polyole und Carbonsäuren ausgewählt werden. Beispielsweise zur Herstellung derartiger Polyesterpolyole geeignete Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3- Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, die isomeren Hexandiole, Octandiol, 1,4-Hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol oder Polybutylenglykol. Es können auch aromatische Diole eingesetzt werden.

Die eingesetzten Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch oder beides sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Ha-

logene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Als Tricarbonsäuren, die gegebenenfalls anteilig enthalten sein können sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Alle genannten Säuren können einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden.

Weitere geeignete Polyesterpole sind Polycarbonat-Polyole. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder mit Phosgen, erhalten werden. Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind Polylactone, beispielsweise Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton. Auch Polyesterpolyole sind geeignet, die in der Molekülkette eine oder mehrere Urethangruppen enthalten.

Polyesterpolyole weisen bevorzugt ein Molmasse von ca. 200 bis 5 000 g/mol auf, insbesondere unter 2000 g/mol (zahlenmittlere Molmasse, M_N , gemessen durch GPC). Insbesondere sind auch Polyesterpolyole geeignet, die aromatische Strukturen enthalten, beispielsweise durch Phenyl- oder Naphthylgruppen.

Geeignete Polyetherpolyole sind beispielsweise Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemische davon mit aliphatischen Diolen, wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, den isomeren Butandiolen, Hexandiolen, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, oder aromatischen Diolen, wie 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Bisphenol A, Bisphenol F, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Ferner können auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylol-ethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole mit den Alkylenoxiden geeignet sein. Weitere, im Rahmen der Erfindung geeignete Polyole, entstehen durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (Poly-THF).

Es sollen erfindungsgemäß fließfähige Polyetherpolyole ausgesucht werden, beispielsweise sind Polyetherpolyole mit einer Molmasse von 150 bis 5 000 g/mol, insbesondere bis 3 000, vorzugsweise 200 bis 2000 g/mol geeignet. Insbesondere sind Diole geeignet, wie Homopolymere des Polyethylenglykols, Propylenglykols, Block- oder statistische Copolymere aus Ethylenglykol und Propylenglykol, insbesondere solche, die sekundäre Hydroxylgruppen enthalten

Geeignete Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich. Insbesondere geeignet sind drei oder insbesondere zwei endständige OH-Gruppen aufweisende Polyole als Mischungen, bevorzugt mit einer mittleren Funktionalität unter 2,5, insbesondere Diole. Bevorzugt soll der Polyetherpolyolanteil mehr als 65 % betragen, eine andere Ausführungsform enthält ausschließlich Polyetherpolyolen.

Als Isocyanate zur Herstellung der NCO-haltigen Prepolymere sind die bekannten aromatischen monomeren Diisocyanate bekannt. Diese haben eine Molmasse unter 500g/mol. Anteilig können als asymmetrische Diisocyanate beispielsweise

Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3-Phenylendiisocyanat eingesetzt werden. Als symmetrische aromatische Diisocyanate sind Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI) oder 1,4-Phenylendiisocyanat anteilig möglich. Bevorzugt werden in Reaktionsstufe i) als asymmetrische Isocyanate 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI), Isomerengemische des TDI oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) eingesetzt, in Reaktionsstufe ii) sollen insbesondere symmetrische Isocyanate, wie 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie deren Isomerengemische eingesetzt werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die Polyole mit einem Unterschuss an schnell reagierenden NCO-Gruppen des asymmetrischen Diisocyanats umgesetzt. Die Reaktion der monomeren Diisocyanate mit den Polyolen erfolgt bei einer Temperatur zwischen 20°C bis 100°C, bevorzugt zwischen 25 bis 80°C und insbesondere bevorzugt zwischen 40 bis 75°C. Die Mengen werden so gewählt, dass ein Prepolymer erhalten wird, das NCO-Gruppen und freie OH-Gruppen aufweist. Ebenso ist es möglich vor Ende der Reaktionsstufe i) die Reaktion ii) einzuleiten, sodass die Anzahl der freien OH-Gruppen erhöht wird.

Die Menge des asymmetrischen Diisocyanats (A) wird so gewählt, dass ein NCO/OH-Verhältnis von 0,5:1 bis 2:1 eingesetzt wird. In einer weiteren Stufe der Reaktion wird dem Umsetzungsprodukt ein symmetrisches Diisocyanat (S) zugesetzt, insbesondere 4,4'-MDI. Die Menge des MDI wird so gewählt, dass ein NCO(S)/OH (frei)-Verhältnis von 1:1 bis ca. 2,7:1 erreicht wird, insbesondere bis 2,1:1. Bevorzugt werden erfindungsgemäß also Prepolymere erhalten, die im Durchschnitt mindestens endständig eine TDI-Gruppe aufweisen und gegebenenfalls endständig eine MDI-Gruppe.

Die Polyether/Polyesterprepolymere haben als Mischung im monomerarmen Zustand eine Viskosität von 10000 bis 150000 mPas bei 50°C (gemessen nach Brookfield, EN ISO 2555). Der Monomergehalt an nicht umgesetzten Monomeren soll unter 2 Gew.-% MDI betragen, bevorzugt unter 1,0%. Die Menge an monomerem TDI soll unter 0,1 Gew.-% betragen, insbesondere unter 0,05%. Dabei soll

len die Prepolymere einen NCO-Gehalt von 4 bis 8 Gew-% aufweisen. Ganz besonders bevorzugt werden Prepolymere eingesetzt, die nur einen geringen Molekulargewichtsaufbau bei der Herstellung ergeben haben.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Schaumvorläufer auch für die Schaumherstellung bekannte Additive enthalten. Es kann sich dabei beispielsweise um Weichmacher, Stabilisatoren, Haftvermittler, Katalysatoren, Flammschutzmittel, Biozide, Zellöffner und ähnliche Zusatzstoffe handeln. Dabei ist es zweckmäßig den Anteil von nicht im Polymer anreagierten Bestandteilen, wie Weichmacher oder Lösemitteln möglichst gering zu halten.

Weichmacher können in dem Schaumvorläufer bis zu 40 Gew.-% enthalten sein, insbesondere auch keine Weichmacher oder zwischen 0,5 und 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der nicht flüchtigen Bestandteile. Es werden Weichmacher mit polaren Gruppen bevorzugt. Geeignete Weichmacher sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich.

Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Hydrolyse-Stabilisatoren oder Schaumstabilisatoren zu verstehen. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole und/oder Amine vom "HALS"-Typ (Hindered Amine Light Stabilizer). Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn ein UV-Stabilisator eingesetzt wird, der eine Silylgruppe trägt und beim Vernetzen bzw. Aushärten in das Endprodukt eingebaut wird. Ferner können auch Benzotriazole, Benzophenone, Benzoate, Cyanacrylate, Acrylate oder sterisch gehinderte Phenole zugegeben werden. Beispiele für Schaumstabilisatoren sind Polyethersiloxane, wie Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid verbunden mit einem Polydimethylsiloxanrest, über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere, andere Organospolysiloxane, wie Dimethylpolysiloxane; oxyethylierte Alkylphenole, oxyethylierte Fettalkohole, und/oder Paraffinöle. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder zu deren Stabilisierung eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und

Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die erfindungsgemäßen schäumbaren Mischungen können Schaumstabilisatoren z.B. in Mengenbereichen zwischen 0,1 und 5 Gew.% enthalten, bezogen auf die Mischung, der nicht flüchtigen Anteile.

Bei Bedarf können als Haftvermittler vorzugsweise organofunktionelle Silane wie hydroxyfunktionelle, (meth)acryloxyfunktionelle, mercaptofunktionelle, aminofunktionelle oder epoxyfunktionelle Silane verwendet. Die Mengen können von 0 bis 10 Gew.% betragen, vorzugsweise zwischen 0 und 5 Gew.%, bezogen auf die Mischung.

Es können auch Katalysatoren enthalten sein. Als Katalysatoren können alle bekannten Verbindungen eingesetzt werden, die Isocyanatreaktionen katalysieren können. Beispiele hierfür sind Titanate wie Tetrabutyltitanat und Tetrapropyltitanat, Zinn-carboxylate wie Dibutylzinndilaurat (DBTL), Dibutylzinndiacetat, Zinnoctat; Zinnoxide wie Dibutylzinnoxid, und Dioctylzinnoxid; Organoaluminumverbindungen wie Aluminiumtrisacetylacetonat, Aluminiumtrisethylacetoacetat; Chelatverbindungen wie Titanetraacetylacetonat; Aminverbindungen wie Triethylenediamin, Guanidin, Diphenylguanidin, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, Morpholin, N-methylmorpholin, 2-Ethyl-4-methylimidazole, und 1,8-Diazabicyclo-(5,4,0)-undecen-7 (DBU), 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Dimethylpiperazin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Dimorpholinodimethylether, Dimorpholinodiethylether (DMDEE) oder deren Mischungen. Der Katalysator, bevorzugt Mischungen mehrerer Katalysatoren, werden in einer Menge von 0,01 bis etwa 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eingesetzt.

In einer anderen Ausführungsform enthält eine erfindungsgemäße schäumbare Mischung mindestens ein flüssiges Flammenschutzmittel. Das Flammenschutzmittel kann ausgewählt werden aus der Gruppe halogenierte (insbesondere bromierte) Ether vom Typ „Ixlol“ der Fa. Solvay, 3,4,5,6-tetrabromo-, 2-(2-hydroxyethoxy)ethyl-2-hydroxypropyl ester), organische Phosphate, insbesondere Diethylethanphosphonat, Triethylphosphat, Dimethylpropylphosphonat, Diphenylkresylphosphat, sowie chlorierte Phosphate, insbesondere Tris-(2-chlorethyl)-

phosphat, Tris-(2-chlorisopropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat oder deren Mischungen. Vorzugsweise enthält die Mischung das Flamm-
schutzmittel in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. Es ist zweckmäßig aus den vorgenannten Flamm-
schutzmitteln diejenigen auszuwählen, die keine Hydroxylgruppen aufweisen, da diese den Gehalt an reaktiven NCO-Gruppen vermindern.

Eine erfindungsgemäße schäumbare Zusammensetzung enthält neben dem Ge-
misch der Prepolymer mindestens ein Treibmittel. Als Treibmittel können prinzipiell eine Vielzahl leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Treibmittel werden ausgewählt aus Kohlenwasserstoffen und/oder Fluorkohlenwasserstoffen mit jeweils 1-5 Kohlenstoffatomen und/oder Dimethyl-
ether (DME) sowie deren Mischungen, beispielsweise aus DME / Propan / Isobutan / nButan.

In einer besonderen Ausführungsform ist es zweckmäßig, dass mindestens anteilsweise polare Treibmittel enthalten sind. Gegebenenfalls können zusätzlich unpolare Treibmittel eingesetzt werden. Als unpolare Treibmittel werden die be-
kannten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe verstanden, die 1 bis 5 Kohlenstoff-
atome aufweisen. Als polare Treibmittel werden solche Substanzen verstanden, die bei 20°C einen erheblichen Dampfdruck aufweisen und eine Polarität zeigen. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die zusätzlich zu Kohlenwasserstoffeinheiten weitere Heteroatome aufweisen, insbesondere Sauerstoff, Fluor oder Chlor. Beispiele für solche Verbindungen sind Dimethylether (DME), Diethylether, Di-
methoxymethan, Dimethoxyethan, Aceton, 1,1-Difluorethan (R152a) oder 1,1,1,2-
Tetrafluorethan (R134a). Solche polaren Treibmittel können einzeln oder im Ge-
misch enthalten sein.

Die Treibmittel werden beispielsweise in Mengen von 5 bis 40 Gew.%, vorzugs-
weise von 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf die gesamte schäumbare Mischung ein-

gesetzt. Insbesondere soll ein hoher Anteil an polaren Treibmitteln eingesetzt werden, beispielsweise sollen mehr als 25 % (bezogen auf die Menge aller Treibmittel) polare Treibmittel enthalten sein, insbesondere mehr als 50 %. Ganz besonders bevorzugt sind DME und/oder Dimethoxymethan als polares Treibmittel.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schaumvorläufermischung kann enthalten 0 bis 70 Gew-%, bevorzugt 0 bis 35 Gew-% eines Polyesterprepolymeren mit NCO-Gruppen, 99,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 99,5 bis 65 Gew.-% Polyoxyalkylenprepolymere mit NCO-Gruppen, 0,5 bis 30 Gew-% Hilfsstoffe und Additive, insbesondere Katalysatoren, Flammschutzmittel und/oder Stabilisatoren. Die Gesamtheit dieser Bestandteile soll 100 Gew-% betragen. Zusätzlich enthält die erfindungsgemäße Mischung noch inerte Treibmittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Einweg-Druckbehälter enthaltend eine erfindungsgemäße schäumbare Mischung. Der Einweg-Druckbehälter (Aerosol-Dose) enthält also mindestens ein Prepolymer oder eine Mischung und mindestens ein Treibmittel. Um eine gute Verarbeitbarkeit der Mischung – insbesondere das Befüllen der Behälter – zu ermöglichen, beträgt die Viskosität der Mischung aller nicht flüchtige Bestandteile (ohne Treibmittel) erfindungsgemäß 10000 bis 150000 mPas (gemessen bei 50°C).

Die erfindungsgemäßen schäumbaren Mischungen härten nach dem Ausbringen aus der Aerosoldose durch Reaktion mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit zu feinzelligen Schäumen aus, so dass die schäumbaren Mischungen zum Dichten, Dämmen und/oder Montieren, z.B. von Fugen, Dachflächen, Fenstern und Türen oder zum Ausfüllen von Hohlräumen geeignet sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen schäumbaren Mischung oder einer nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mischung zum Dichten, Dämmen und/oder Montieren von Fugen, Dachflächen, Fenstern und Türen oder zum Ausfüllen von Hohlräumen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von schäumbaren, vernetzbaren Zusammensetzungen. Gemäß diesem Verfahren wird ein Zwischenprodukt aus mindestens einem Polyetherdiol und /oder Polyesterdiol mit einem asymmetrischen aromatischen Diisocyanat (A) hergestellt. Dabei soll die Menge ein Verhältnis NCO(A):OH von 2:1 bis 1: 1 umfassen. Es wird ein Zwischenprodukt erhalten, das OH-Gruppen und NCO-Gruppen aufweist. Dieses wird dann an den noch vorhandenen OH-Gruppen unmittelbar mit einem symmetrischen aromatischen Diisocyanat (S) umgesetzt. Die Menge wird so gewählt, dass ein NCO(S):OH-Verhältnis von 1:1 bis 2,7:1 erhalten wird. Es werden so Prepolymere erhalten, die beispielsweise reaktive NCO-Gruppen auf Basis von TDI und ggf. MDI enthalten. Durch die Verfahrensführung wird ein geringer Gehalt an monomeren freien Isocyanaten erhalten.

Zu einem Prepolymeren auf Basis Polyether kann ein weiteres vernetzbares Prepolymer auf Basis von Polyesterpolyolen gegeben werden. Ebenso können auch Gemische der Polyole gemeinsam umgesetzt werden. Nach der Reaktion können gegebenenfalls Additive zugemischt werden, die in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein können. Weiterhin wird zu dieser Mischung mindestens ein Treibgas zugesetzt. Das kann durch Mischen der Prepolymer/Additivmischung mit Treibgas geschehen, wobei diese Mischung dann in die entsprechenden Einweg-Druckgebinde abgefüllt wird. Es ist ebenso möglich, die verschiedenen Prepolymere und Additive einzeln in den entsprechenden Behälter zu geben und die Treibgase danach zuzusetzen. Auf bekannte Art und Weise werden die Komponenten miteinander vermischt. Das Mischen der Komponenten kann auch durch Erwärmen unterstützt werden, so dass die Verarbeitungsprozesse schneller ablaufen. Es werden schäumbare Mischungen abgefüllt in Einweg-Druck-Behältern erhalten. Diese sind über einen Zeitraum von mindestens 6 Monate lagerstabil, soweit unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet wird.

Die erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzungen sind insbesondere zur Verwendung als 1K-Dosenschaum einzusetzen. Diese werden üblicherweise als Ortsschaum bezeichnet, d.h. sie werden zur Herstellung und Lagerung und

Transport in Aerosoldosen gefüllt und unmittelbar bei der Anwendung ausgetragen und aufgeschäumt. Durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist es möglich, Isocyanat-reaktive Polyurethanschäume herzustellen, die einen geringen Monomergehalt aufweisen. Diese weisen eine Zusammensetzung auf, die eine ausreichende Viskosität zeigt, um mit den bekannten Treibmitteln verschäumbar zu sein.

Durch den niedrigen Gehalt an freien Isocyanaten werden die Anforderungen im Bezug auf Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz erfüllt. Die technischen Anwendungseigenschaften der geschäumten Materialien sind im Vergleich zu bekannten Stand der Technik vergleichbar gut.

Die erfindungsgemäßen schäumbaren Mischungen härten nach dem Ausbringen aus der Aerosoldose mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit zu feinzelligen Schäumen aus, so dass die schäumbaren Mischungen zum Dichten, Dämmen und Montieren, z.B. von Fugen, Dachflächen, Fenstern und Türen oder zum Ausfüllen von Hohlräumen geeignet sind.

Beispiele: (Mengenangabe in Teilen)

Es werden in einem Dreihalskolben 487,5 g eines PPG (OHZ 237) und 56,2 g eines Polyesters aus Adipinsäure,Isophthalsäure/PPG/Diethylenglykol (OHZ 137) gemischt zusammen mit 269 g 2,4'- TDI. Nach Aufheizen auf ca. 80 °C und Rühren war nach 1 Std. ein NCO-Wert von 6,8 % erreicht.

Es wurden weiterhin 57,5 g 4,4'-MDI zugesetzt, zwei Stunden bei 80 °C gerührt . Dann war ein NCO- Endwert von ca. 6,1% erreicht.

NCO:OH (1.Stufe)= 1,5:1

NCO:OH (1.Stufe)= 2,3:1

% monomeres TDI: 0,02 %

% monomeres MDI: 0,8 %

NCO-ges: 6,1 %

Viskosität 44500 mPas (50 °C)

Zu dem Polymeren werden durch Zugabe einer Mischung von Propan/Dimethylether (1:1), Gew.-Anteil 30 % auf die Gesamtmischung, schäumbare Zusammensetzungen hergestellt. Diese Mischungen werden in einer Einweg-Druckdose eingefüllt. Die Mischungen werden durch Schütteln homogenisiert und für einen Tag gelagert. Es zeigt sich, dass die Mischungen als Schaum gut auszubringen sind. Sie vernetzen schnell.

Es werden weitere Versuche mit Additiven durchgeführt. Diese beeinflussen die Schäumbarkeit nicht wesentlich.

Beispiel 1 + 0,05 % DMDEE als Katalysator

Beispiel 1 + 0,4 % Paraffinöl

Beispiel 1 + 0,2 % UV-Stabilisator

Beispiel 1 + 5% Trichlor-isopropylphosphat

Patentansprüche

1. Vernetzbare Zusammensetzung mit niedrigem Gehalt an monomeren Isocyanaten enthaltend
 - a) ein Prepolymer hergestellt aus Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen umgesetzt i) mit einem asymmetrischen aromatischen Diisocyanat zu einem Umsetzungsprodukt enthaltend OH- und NCO-Gruppen, ii) anschließend Umsetzen mit symmetrischen aromatischen Diisocyanaten in einer mindestens equivalenten Menge zu den vorhandenen OH-Gruppen,
 - b) 0,1 bis 30 Gew-% Additive,
wobei die Polyole eine Molmasse (M_N) unter 5000 g/mol aufweisen, und das Prepolymer a) Gehalt an monomeren asymmetrischen Diisocyanaten (A) unter 0,1 Gew-% und an monomeren symmetrischen Diisocyanaten (S) unter 2 Gew-% aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens
 - c) ein Treibmittel enthält in einer Menge, das die Zusammensetzung aufschäumen kann.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der NCO (Isocyanat A) :OH-Verhältnis bei der Reaktion i) 0,5: 1 bis 2:1 beträgt, insbesondere 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) oder seine isomeren Mischungen eingesetzt wird.
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO(Isocyanat S):OH-Verhältnis der noch vorhandenen OH-Gruppen zu den NCO-Gruppen des symmetrischen Diisocyanats von ii) 1:1 bis 2,7:1 beträgt, insbesondere dass 4,4'-MDI eingesetzt wird.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Polyole 50 bis 100 Gew.-% linearen Polyetherdiole mit einer Molmasse unter 2000 g/mol enthält.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Mischung der Bestandteile a und b zwischen 10000 bis 150000 mPas bei 50°C beträgt.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Additive Weichmacher, Schaumstabilisatoren, Katalysatoren, Flammschutzmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Zellöffner und/oder UV-Stabilisatoren enthalten sind.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass keine Weichmacher enthalten sind.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die gesamte schäumbare Zusammensetzung 5-40 Gew.-% Treibmittel enthalten sind.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel polare Treibmittel oder Gemische aus polaren Treibmitteln mit C1 bis C5-Alkanen enthalten sind, insbesondere bis zu 30 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.
10. Einweg-Druckbehälter enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verfahren zum Herstellen einer schäumbaren vernetzbaren Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Prepolymer aus mindestens einem Polyetherpolyol und TDI im NCO/OH-Verhältnis von 0,5:1 bis 2:1 hergestellt wird, das entstehende Umsetzungsprodukt noch OH-Gruppen aufweist, dieses Umsetzungsprodukt mit 4,4'-MDI im Equivalentverhältnis NCO (Isocyanat S) zu vorhandenen OH-Gruppen von 1:1 bis 2,7:1 umgesetzt wird und das Prepolymer zusammen mit weiteren Bestandteilen in ein Einweggebinde gefüllt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus Polyetherpolyolen und Polyesterpolyolen eingesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Pre-polymer zusammen mit mindestens einem Teil des Treibmittels in eine Dose eingebracht wird.
14. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 9 zur Herstellung von vernetzbaren Dosenschäumen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/059983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/12 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48 C08G18/76 C08J9/14 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DE 10 2005 059710 A1 (BASF AG [DE]) 14 June 2007 (2007-06-14) page 14; example 6 paragraphs [0055], [0061] -----	1-9, 11-13		
X	EP 2 159 240 A2 (BASF SE [DE]) 3 March 2010 (2010-03-03) page 24, paragraph 210 page 22; examples 2-3 page 21; table 1 -----	1-8,11		
Y	DE 10 2009 045027 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 31 March 2011 (2011-03-31) paragraphs [0048] - [0053] -----	1-14		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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	Date of mailing of the international search report			
19 December 2012	04/01/2013			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lartigue, M			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059983

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 925 781 A (PANTONE RICHARD S [US] ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) column 1, lines 5-18 column 3, lines 1-13 columns 9-13 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/059983

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005059710 A1	14-06-2007	DE 102005059710 A1 DE 112006003193 A5 WO 2007068628 A1	14-06-2007 07-05-2009 21-06-2007

EP 2159240 A2	03-03-2010	NONE	

DE 102009045027 A1	31-03-2011	DE 102009045027 A1 EP 2480583 A1 US 2012225225 A1 WO 2011036018 A1	31-03-2011 01-08-2012 06-09-2012 31-03-2011

US 5925781 A	20-07-1999	CA 2251081 A1 US 5925781 A	03-05-1999 20-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/12 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/48 C08G18/76 C08J9/14 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08J Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten 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	DE 10 2005 059710 A1 (BASF AG [DE]) 14. Juni 2007 (2007-06-14) Seite 14; Beispiel 6 Absätze [0055], [0061] -----	1-9, 11-13
X	EP 2 159 240 A2 (BASF SE [DE]) 3. März 2010 (2010-03-03) Seite 24, Absatz 210 Seite 22; Beispiele 2-3 Seite 21; Tabelle 1 -----	1-8,11
Y	DE 10 2009 045027 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 31. März 2011 (2011-03-31) Absätze [0048] - [0053] -----	1-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Dezember 2012		04/01/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lartigue, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059983

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 925 781 A (PANTONE RICHARD S [US] ET AL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Spalte 1, Zeilen 5-18 Spalte 3, Zeilen 1-13 Spalten 9-13 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/059983

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005059710 A1	14-06-2007	DE 102005059710 A1	14-06-2007
		DE 112006003193 A5	07-05-2009
		WO 2007068628 A1	21-06-2007

EP 2159240	A2	03-03-2010	KEINE

DE 102009045027 A1	31-03-2011	DE 102009045027 A1	31-03-2011
		EP 2480583 A1	01-08-2012
		US 2012225225 A1	06-09-2012
		WO 2011036018 A1	31-03-2011

US 5925781	A	20-07-1999	CA 2251081 A1
			US 5925781 A
			03-05-1999
			20-07-1999
