

(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
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011996 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 175/04**, (74) **Anwalt: E. BLUM & CO.**; Vorderberg 11, CH-8044
183/04, C09K 3/10 Zürich (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB02/03056

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2002 (16.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
01117750.8 31. Juli 2001 (31.07.2001) EP

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIKA SCHWEIZ AG** [CH/CH]; Tüffenwies 16-22,
CH-8064 Zürich (CH).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **PFENNINGER, Ueli**
[CH/CH]; Alte Landstrasse 30, CH-8804 Au (CH). **ON-**
UOHA, Ukiwo [CH/CH]; Im Lindenacher 17, CH-8303
Bassersdorf (CH). **STADELMANN, Ursula** [CH/CH];
Schürliweg 8, CH-8046 Zürich (CH).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) **Title:** SEALING MATERIALS CONTAINING SILICON FLUID

(54) **Bezeichnung:** SILIKONFLUID ENTHALTENDE DICHTSTOFFE

(57) **Abstract:** The invention relates to an adhesive material and a sealing material which is especially suitable for sealing and
glueing components. Said sealing material and adhesive material contains a) at least one silane cross-linking polyurethane polymer,
b) a silicon fluid made of a non-reactive polydimethyl siloxane, in addition to c) at least one silicone-free softener for polyurethane,
whereby the components a) - c) are provided in determined ratios.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein Kleb- und Dichtstoff, der sich insbesondere für das Abdichten und Verkleben von
Bauteilen eignet. Der Kleb- oder Dichtstoff enthält a) mindestens ein silanvernetzendes Polyurethan Polymer, b) ein Silikonfluid,
bestehend aus einem nichtreaktiven Polydimethylsiloxan, sowie c) mindestens einen siliziumfreien Weichmacher für Polyurethan,
wobei die Komponenten a) bis c) in bestimmten Verhältnissen vorliegen.



WO 03/011996 A1

Silikonfluid enthaltende Dichtstoffe

Hinweis auf verwandte Anmeldungen

5

Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der europäischen Patentanmeldung Nr. 01 117 750.8, die am 31. Juli 2001 eingereicht wurde und deren ganze Offenbarung hiermit durch Bezug aufgenommen wird.

10

Hintergrund

Die vorliegende Erfindung betrifft einkomponentige flexible Kleb- und Dichtstoffe für das Abdichten und Verkleben von Bauteilen, insbesondere Kleb- und Dichtstoffe auf Silanbasis.

Stand der Technik

20

Einkomponentige flexible Kleb- und Dichtstoffe für das Abdichten und Verkleben von Bauteilen sind auf dem Markt bekannt und weit verbreitet für verschiedenste Anwendungen. Es sind pastöse Materialien, welche unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt werden, und nach der Applikation über eine Reaktion mit Luftfeuchtigkeit zum elastischen Endprodukt vernetzen. Für deren Verwendung als Dichtstoff auf dem Bau sind ganz spezielle Eigenschaften wichtig um den Anforderungen der Praxis zu genügen. Einerseits müssen sie besonders leicht aus der Kartusche auspressbar sein, da auf dem Bau üblicherweise ohne die Hilfe von Pressluft gearbeitet wird. Die frische Dichtstoffoberfläche muss sich mit einem Spatel oder mit dem Finger und Seifenwasser gut modellieren und abglätten lassen, ohne zu kleben und zu schmieren. Andererseits muss der ausgehärtete Dichtstoff eine möglichst trockene Oberfläche aufweisen, damit kein Staub auf der Fugenoberfläche kleben bleibt und zu Verunreinigungen führt. Er

35

muss hervorragend auf verschiedenen Materialien haften, insbesondere Beton, Naturstein, Holz, Glas, PVC, Aluminium und anderen, welche üblicherweise im Bau eingesetzt werden. Er muss weichelastisch und sehr flexibel sein, um

5 Bewegungen der Fuge mitzumachen, ohne zuviel Kraft auf die Fugenflanken zu übertragen. Bewegungen von Fugen im Bau entstehen durch Erschütterungen, sowie durch den Einfluss der Temperatur auf die Bauteile. Bei hohen Temperaturen dehnen sich die Bauteile aus, dementsprechend wird

10 die Fuge schmaler. Bei tiefen Temperaturen ziehen sich die Baumaterialien zusammen, wodurch die Fuge breiter wird. Der Dichtstoff in den Fugen wird dementsprechend gedehnt und gestaucht. Ein Baudichtstoff muss sowohl ein tiefes Elastizitätsmodul als auch ein gutes Rückstellver-

15 mögen aufweisen, damit er sich leicht dehnen lässt und anschliessend auch wieder gut regenerieren kann. Je nach verwendeter Polymerbasis kann es schwierig sein, einen Dichtstoff zu formulieren, welcher genügend weich für die Anwendung in Bewegungsfugen ist und gleichzeitig eine

20 schön trockene Oberfläche aufweist. Um einen Dichtstoff weichelastischer zu machen, können ein Teil der Polymerketten abgeblockt werden, oder der Anteil Weichmacher kann erhöht werden. Beides kann jedoch die Klebrigkeit der Oberfläche erhöhen. Zudem verschlechtert ein Abblock-

25 ken der Ketten das Rückstellvermögen, und ein Erhöhen des Weichmacheranteils verschlechtert die Haftungseigenschaften des Dichtstoffes.

Es gibt verschiedene Polymertypen, mit welchen sich einkomponentige flexible Baudichtstoffe formulieren lassen. Weit verbreitet sind Baudichtstoffe auf

30 der Basis von Polyurethan, welche durch die Reaktion ihrer Isocyanat-Endgruppen mit Luftfeuchtigkeit vernetzen. Auf dieser Basis ist es möglich, die genannten Eigenschaften gut zu erfüllen. Dichtstoffe auf der Basis

35 isocyanat-vernetzender Polyurethane weisen jedoch den Nachteil auf, dass der Anwender mit potentiell gesund-

heitsschädlichen Isocyanaten in Berührung kommt. Deshalb verlangt der Markt nach isocyanatfreien Alternativen.

Ebenfalls seit langem bekannt sind Dichtstoffe auf der Basis von Silikon-Polymeren. Die Anforderungen an die Dehnbarkeit eines Baudichtstoffes für Bewegungsfugen sind für die Silikon-Polymere im allgemeinen aber zu hoch, da diese im gedehnten Zustand eine schlechte Weiterreissfestigkeit aufweisen.

Seit einiger Zeit auf dem Markt sind Baudichtstoffe auf der Basis von sogenannten MS-Polymeren, wobei „MS“ für „modified silicone“ steht. Es handelt sich dabei um Polymere, welche aus Polyetherketten mit Silanendgruppen bestehen, hergestellt durch die Hydrosilylierung von endständigen Doppelbindungen. Die Silanendgruppen bestehen aus einem an die Polyetherkette gebundenen Silizium, an welches zwei Alkoxygruppen und eine Alkylgruppe gebunden sind. Durch die Reaktion mit Feuchtigkeit hydrolysieren die Alkoxygruppen zu Alkoholen, und die entstandenen Si-OH Gruppen kondensieren anschliessend zu Si-O-Si Bindungen. Die Herstellung von MS-Polymeren ist beschrieben in US 3 971 751 von Kaneka. Baudichtstoffe auf der Basis von MS-Polymeren sind ebenfalls beschrieben, beispielsweise in US 5 541 266 von Kaneka und in US 5 013 807 von Toshiba Silicone. Diese Baudichtstoffe sind zwar wesentlich besser in ihren mechanischen Eigenschaften als die Silikon-basierten, sie weisen jedoch den Nachteil auf, dass ihre Oberfläche recht klebrig und das Rückstellvermögen eher schlecht ist. Eine höhere Vernetzung des Polymers durch den Einbau dreiwertiger Silanendgruppen (also Silicium mit drei Alkoxygruppen an den Kettenenden) würde diese Nachteile verbessern. Bedingt durch Schwierigkeiten beim Verfahren der Hydrosilylierung sind bis heute jedoch keine MS-Polymere auf dem Markt, welche dreiwertige Silanendgruppen tragen.

Des weiteren gibt es einkomponentige feuchtigkeitshärtende Systeme auf der Basis silanendständiger Polyurethane. Es handelt sich dabei um Polyurethane, de-

ren Isocyanat-Endgruppen mit gegenüber Isocyanat reaktiven Organosilanen umgesetzt sind, so dass die Polyurethan-Ketten des Prepolymers endständige Alkoxysilane aufweisen. Die Herstellung solcher silanendständiger Polyurethane ist grundlegend beschrieben in US 3 632 557 von Union Carbide, wobei die endständigen Isocyanatgruppen eines Polyurethan Prepolymers mit Aminosilanen oder Mercaptosilanen umgesetzt werden. Die Herstellung speziell geeigneter sekundärer Aminosilane sowie deren Anhängen an Isocyanatgruppen von Polyurethanen ist von Bayer in US 5 364 955 und Crompton Corp. in WO 01/16201 beschrieben. Ein anderer Weg zur Herstellung silanendständiger Polyurethane wird von Witco in EP 931 800 beschrieben. Dabei werden OH-endständige Polyurethane mit Isocyanatosilanen umgesetzt. Auf diesem Weg werden zwar silanendständige Polyurethane mit etwas tieferer Viskosität erhalten, die für diesen Weg benötigten Isocyanatosilane sind jedoch wegen technischer Schwierigkeiten bei der Herstellung kommerziell schwierig zu erhalten, oder sehr teuer. Bei der Aushärtung hydrolysieren diese silanendständigen Polyurethane, wie bereits vorher bei den MS-Polymeren beschrieben, mit Feuchtigkeit zu Alkoholen und die entstehenden Si-OH Gruppen kondensieren anschliessend zu Si-O-Si Bindungen. Die silanendständigen Polyurethane weisen im Vergleich zu den MS-Polymeren ein deutlich besseres Rückstellvermögen auf. Ein Nachteil ist jedoch ihre relativ hohe Viskosität, bedingt durch Harnstoff-Gruppen am Ende der Polymerketten, welche durch die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den Aminosilanen entstehen. Um leicht auspressbare Baudichtstoffe zu formulieren ist deshalb relativ viel Weichmacher notwendig. Der hohe Weichmacheranteil erniedrigt zwar die Viskosität des Systems, macht jedoch auch die Oberfläche klebriger und verschlechtert die Haftungseigenschaften des Dichtstoffes.

Auch bereits bekannt sind nichtreaktive Silikonfluide, u.a. auf der Basis von Polydimethylsiloxan.

Diese werden gemäss Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 24, 1993, S. 69 angewendet u.a. als hitzeleitendes Medium, als Kühlmittel, als Trennmittel in der Herstellung von Plastik- und Kautschukartikeln, als Polituren, als wasserabstossende Beschichtung auf Textilien, als Entschäumer und als Schmiermittel. Ebenfalls beschrieben ist der Einsatz solcher nichtfunktioneller Polydimethylsiloxan Fluids als Weichmacher für Silikon Elastomere, z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 24, 1993, S. 76. Der Einsatz solcher nichtreaktiver Polydimethylsiloxan Fluids in Dichtstoffen basierend auf silanendständigen Polyurethanen wird nirgends beschrieben oder nahegelegt.

Ausgehend vom heutigen Stand der Technik besteht ein Bedarf für einen silanvernetzenden Baudichtstoff mit guter Auspressbarkeit, trockener Oberfläche, gutem Rückstellvermögen und guter Haftung auf porösen Untergründen.

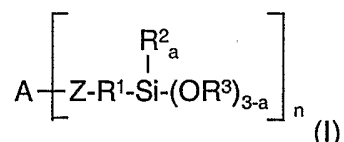
Darstellung der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung war es deshalb, einen silanvernetzenden Baudichtstoff mit guter Auspressbarkeit, trockener Oberfläche, gutem Rückstellvermögen und guter Haftung auf porösen Untergründen bereitzustellen, sowie dessen Verwendung.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Zugabe eines Anteils Silikonfluid anstelle eines üblichen Weichmachers Baudichtstoffe auf der Basis silanendständiger Polyurethane formuliert werden können, welche eine trockenere Oberfläche und bessere Haftungen auf porösen Untergründen aufweisen verglichen mit solchen ohne Silikonfluid. Ebenfalls verbessert wird die Abglättbarkeit des frisch applizierten Dichtstoffes. Beim geeigneten Silikonfluid handelt es sich um ein nichtreaktives Polydimethylsiloxan, welches weder Alkoxygruppen noch Si-OH Gruppen enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ein Kleb- oder Dichtstoff, insbesondere Baudichtstoff, bestehend aus mindestens den drei folgenden Komponenten:

- 5 a) mindestens ein silanvernetzendes Polyurethan-Polymer der Formel (I)



10

wobei

R^1 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, linear oder verzweigt, steht,

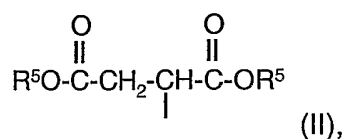
15 R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen steht,

R^3 für einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht,

a für 0 oder 1 steht,

20 Z für einen Schwefel oder ein NR^4 steht, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen organischen Rest steht, beispielsweise eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, oder eine Verbindung mit Estergruppen wie beispielsweise eine Gruppierung der Formel (II)

25

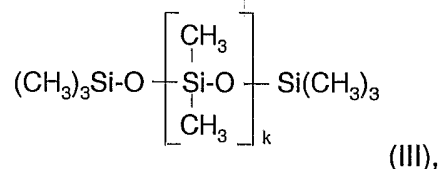


wobei R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht,

30 n eine Zahl von 2 bis 4 bedeutet,

und A für einen Rest eines Polyurethan-Prepolymers mit der Funktionalität n steht,

b) Silikonfluid, bestehend aus einem nichtreaktiven Polydimethylsiloxan gemäss Formel (III)



5

wobei k so gewählt ist, dass das Polydimethylsiloxan eine Viskosität im Bereich 50 bis 1000 Centistokes aufweist.

10 c) mindestens ein siliziumfreier Weichmacher für Polyurethan,

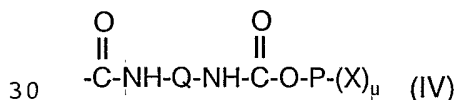
und wobei auf 100 Teile Polymer a) 10 bis 40 Teile, vorzugsweise 15-35 Teile, Silikonfluid b) eingesetzt werden, und der Anteil Silikonfluid b) plus Weichmacher c) zusammen 80 bis 160 Teile, bevorzugt 120 - 140 Teile, bezogen auf 100 Teile Polymer a) beträgt.

15

Weg(e) zur Ausführung der Erfindung

20 Vorzugsweise steht A in der oben angegebenen Formel (I) für einen Polyurethanrest, der erhältlich ist durch Umsetzung von handelsüblichen Polyolen mit einem Überschuss an handelsüblichen Polyisocyanaten, wobei das mittlere Molekulargewicht von A üblicherweise im Bereich

25 von 500 bis 100'000 g/mol liegt, und A mindestens n Urethangruppen enthält. Insbesondere bedeutet A einen Rest der Formel (IV)



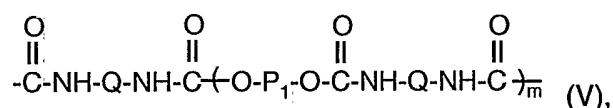
wobei Q für einen aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht, welcher insbesondere

ein Polyisocyanat, speziell bevorzugt ein handelsübliches Diisocyanat, nach Abspaltung von zwei oder mehr Isocyanatgruppen darstellt, und

P für einen Rest steht, welcher ein Polyoxyalkylen-Polyol oder ein Polyalkyliden-Polyol, insbesondere ein handelsübliches Polyol, nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen darstellt,

und X einen Rest der Formel (V) bedeutet

10



wobei m unabhängig voneinander 0 bis 5 bedeutet und wobei

Q die obengenannte Bedeutung hat und wobei

$\text{P}_1 = \text{P}$ ist oder $\text{P}(\text{X})_u$ ist und wobei

$u = 1$ oder 2 ist.

20

Ein geeignetes silanvernetzende Polyurethan-Prepolymer ist herstellbar durch „Anhängen“ von silangruppenenthaltenden Verbindungen an aus Polyisocyanat und Polyol gebildete Prepolymere.

Bevorzugte Polyisocyanate sind Diisocyanate.

25 Als Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanche-mie bestens bekannten Isocyanate erwähnt:

2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 30 1,6-Hexamethylendiisocyanat, m- und p-Tetramethylxylylendiisocyanat, die Isomeren des 4,4'-oder 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanates, Polymere oder Oligomere dieser Isocyanate, sowie Mischungen aus zwei oder mehr der angegebenen Isocyanate.

35

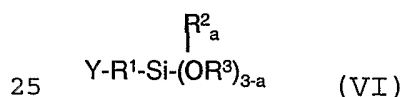
Polyole, die nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen den Rest P ergeben, sind vorzugsweise die

folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Rohstoffe oder Mischungen davon:

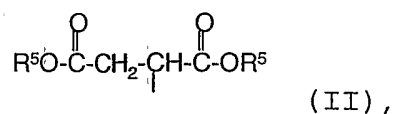
Polyetherpolyole, welche das Polymerisationsprodukt aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder Mischungen davon sind, oder hydroxyterminierte Polybutadienpolymere. Die Polyole weisen im allgemeinen eine OH-Funktionalität von 1.8 bis 3 und ein Molekulargewicht von 500 bis 20000 g/mol auf. Zusätzlich zu den genannten Polyolen können bei der Herstellung Verbindungen mit zwei oder mehr OH-Gruppen als Kettenverlängerer oder Vernetzer mitverwendet werden, so dass deren Reste ebenfalls zu P beitragen können. Als Beispiele seien 1,4-Butandiol oder Trimethylolpropan genannt.

Die erfindungsgemäss eingesetzten silanterminierten Prepolymere können hergestellt werden, indem - in einem ersten Schritt - Polyole mit einem Überschuss Polyisocyanat umgesetzt werden, so dass ein Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen entsteht. Diese Isocyanat-Endgruppen werden anschliessend mit einem organofunktionellen Silan, welches eine mit Isocyanaten reaktive Gruppe enthält, umgesetzt.

Als organofunktionelle Silane sind Verbindungen mit der Formel (VI)

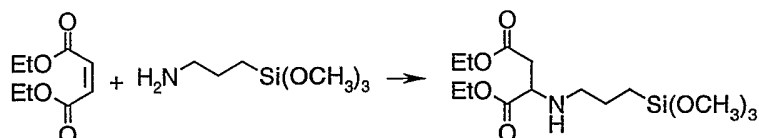


geeignet, wobei R^1 , R^2 , R^3 und a die oben beschriebene Bedeutung haben, und Y für -SH oder -NH₂ oder -NHR⁴ steht, und R^4 ebenfalls die oben beschriebene Bedeutung hat. Besonders geeignet ist ein Aminosilan, welches als R^4 die folgende Gruppierung (II) aufweist



wobei R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht.

Solche organofunktionellen Silane können aus dem entsprechenden Maleinsäure- oder Fumarsäure-Diester und einem Aminosilan mit $Y = -NH_2$ durch eine Additionsreaktion an die Doppelbindung hergestellt werden. Als Beispiel einer solchen organofunktionellen Silanverbindung sei die folgende genannt, hergestellt aus Maleinsäurediethylester und γ -Aminopropyltrimethoxysilan:



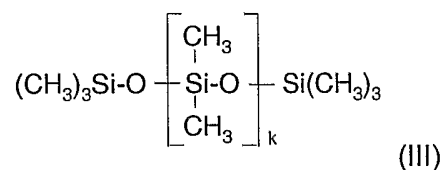
10

Als Polyole können die bereits oben als „Lieferanten“ des Restes P genannten, in der Polyurethanche- mie bestens bekannten Rohstoffe oder Mischungen davon eingesetzt werden.

15 Als Polyisocyanate zur Herstellung eines solchen Prepolymers kommen die ebenfalls bereits oben als „Lieferanten“ des Restes Q genannten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül in Frage.

20 Die Herstellung kann dadurch erfolgen, dass die Polyol- und die Isocyanatkomponente mit üblichen Verfahren, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 100°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, umgesetzt werden, wobei die Isocyanatkomponente im Überschuss eingesetzt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht das erwähnte Polyurethan Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen. Dieses wird anschliessend umgesetzt mit dem beschriebenen isocyanatreaktiven organofunktionellen Silan, wobei das erwähnte silanendständige Polyurethan Prepolymer gebildet wird. Das organofunktionelle Silan wird dabei stöchiometrisch oder in einem leichten Überschuss im Verhältnis zu den Isocyanatgruppen eingesetzt.

30 Als unter b) beschriebenes Silikonfluid eignet sich nichtreaktives Polydimethylsiloxan, aufgebaut nach der Formel (III),



5

wobei k den durchschnittlichen Polymerisationsgrad bezeichnet und so gewählt ist, dass das Polydimethylsiloxan eine Viskosität im Bereich 50 bis 1000 Centistokes aufweist, bevorzugt 200 - 500 Centistokes, speziell bevorzugt 300-400 Centistokes. Ein Beispiel für ein bevorzugtes Polydimethylsiloxan ist Dow Corning Fluid 200 mit Viskosität 350 Centistokes, erhältlich von Dow Corning.

Die unter c) genannten siliziumfreien Weichmacher sind insbesondere handelsübliche Weichmacher für Polyurethan. Bei diesen handelt es sich um Ester organischer Säuren, insbesondere von Isobuttersäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Adipinsäure und Sebacinsäure. Zur Veresterung dieser Säuren können Monoalkohole oder multifunktionelle Alkohole verwendet worden sein. Der Weichmacher kann auch aus einer Mischungen von mehreren dieser Esterverbindungen bestehen.

Besonders erwähnt seien Diisodecylphthalat, Dioctylphthalat und Dioctyladipat.

Neben diesen notwendigerweise anwesenden Komponenten kann der erfindungsgemäße Klebstoff einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthalten:

Anorganische Füllstoffe wie z.B. Calciumcarbonate, insbesondere feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat, Kaoline, Aluminiumoxide oder Kieselsäuren, organische Füllstoffe wie z.B. Russ, Fasern, z.B. aus Polyethylen, Pigmente, Verdickungsmittel wie z.B. Harnstoffverbindungen oder Polyamidwachse, Stabilisatoren gegen Wärme oder UV, Haftvermittler wie z.B. Aminosilane oder Epoxysilane, insbesondere γ -Aminopropyl-trimethoxy-

silan, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan oder Bis-(3-(trimethoxysilyl)-propyl)amin, Trocknungsmittel, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Katalysatoren, beispielsweise Aminverbindungen wie z.B. Isophorondiamin
5 oder Jeffamine, oder Organozinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnacetylacetonat oder andere in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren, Lösemit-
tel, sowie weitere in Polyurethan Dicht- und Klebstoffen üblicherweise eingesetzte Substanzen.

10 Die erfindungsgemässen Dichtstoffe sind insbesondere Baudichtstoffe. Diese weisen gegenüber dem Stand der Technik von Baudichtstoffen basierend auf silanendständigen Polyurethanen den Vorteil auf, dass sie trotz hohem Weichmachergehalt eine trockene Oberfläche
15 und gute Haftung auf porösen Untergründen aufweisen. Dieser Befund überrascht, da Silikonfluide bisher als nicht verträglich beim Einsatz in Polymeren, welche nicht Silikon sind, angesehen wurden. Werden Silikonfluide ausserhalb des erfindungsgemässen Bereiches eingesetzt, wird
20 die beschriebene Verbesserung der Oberfläche und der Haftung nicht erreicht. Bei Einsatz geringerer Mengen an Silikonfluid nimmt die Klebrigkeit der Oberfläche zu. Beim Einsatz höherer Mengen an Silikonfluid schwitzt dieses aus der Dichtstoffmasse aus und bewirkt eine ölige Ober-
25 fläche, was zu einer Verschmutzung der Fugenflanken sowie zu deutlich schlechteren Haftungseigenschaften führt.

Beispiele**Verwendete Ausgangsmaterialien:**

Silikon Fluid: Dow Corning 200 Fluid / 350 Centistokes ,
Hersteller Dow Corning

Kreide: Socal U1S2, Hersteller Solvay

MS-Polymer: MS S 203H und MS S 303H im Verhältnis 2/1,
beide von Kaneka

Polyamid-
Verdickungs-
mittel: Crayvallac super, Hersteller Crayvalley

Pigmente: Titandioxid / Eisenoxid schwarz (10:1), Her-
steller Bayer

Weichmacher: Diisodecylphthalat von BASF

UV Absorber: Tinuvin 327, Hersteller Ciba Specialties

Katalysator: Dibutylzinndilaurat

Aminosilan: N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan

Vinylsilan: Vinyltrimethoxysilan

5

Beschreibung der Prüfmethode:

Die Auspresskraft wurde ermittelt an Alumini-
umkartuschen mit einem Durchmesser von 45 mm, wobei der
10 Klebstoff an der Kartuschenspitze durch eine Öffnung von
3 mm gepresst wurde. Das Auspressen erfolgte durch eine
Zugprüfmaschine unter Aufnahme der erforderlichen Kraft,
mit einer Geschwindigkeit von 60 mm/min.

Das Abglättverhalten wurde bestimmt, indem
15 eine frisch applizierte Dichtstoffraupe mit dem mit Sei-
fenwasser benetzten Finger in die gewünschte Form model-
liert wurde. Das Abglättverhalten wird als gut bezeich-
net, wenn das Seifenwasser klar bleibt, der Finger nicht
am Dichtstoff kleben bleibt und sich die gewünschte Form
20 leicht modellieren lässt, ohne dass die Umgebung mit
Dichtstoffspuren verschmutzt wird.

Die Oberfläche des ausgehärteten Dichtstoffes
wurde beurteilt, indem diese mit dem Finger leicht be-
rührt und so deren Klebrigkeit geprüft wurde.

Das Rückstellvermögen wurde bestimmt nach DIN EN 27389 mit Betonprüfkörpern.

Das E-Modul (Spannung bei 100% Dehnung) wurde geprüft nach DIN EN 28339, Verfahren A, wobei im Zugversuch die Spannung bei 100% Dehnung ermittelt wurde.

Die Haftung auf Beton, Holz und Backstein wurde geprüft, indem eine Dichtstoffraupe auf den entsprechenden Untergrund appliziert und während 4 Wochen bei Raumtemperatur ausgehärtet wurde. Anschliessend wurde versucht, die ausgehärtete Raupe vom Untergrund abzuschälen. Bewertet wurde das Haftbild gemäss folgender Skala:

- | | | |
|---|--|----------------------------|
| 1 | 100% Kohäsivbruch der Raupe | (= sehr gute Haftung) |
| 2 | über 90% Kohäsivbruch der Raupe | |
| 3 | über 50% Kohäsivbruch der Raupe | |
| 4 | weniger als 50% Kohäsivbruch der Raupe | |
| 5 | weniger als 25% Kohäsivbruch der Raupe | (= sehr schlechte Haftung) |

15

Beispiel 1:**N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-**

asparaginsäurediethylester (Maleinsäureester-Aminosilan-Addukt)

509.9 g γ -Aminopropyltrimethoxysilan wurden vorgelegt. Unter gutem Rühren wurden bei Raumtemperatur anschliessend langsam 490.1 g Maleinsäurediethylester tropfenweise zugegeben. Der Temperaturanstieg, bedingt durch die exotherme Reaktion, wurde durch Kühlung in einem Wasserbad bei 30°C gestoppt. Die Mischung wurde anschliessend während 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis die Umsetzung abgeschlossen war.

Beispiel 2:**Silanterminiertes Polyurethan Prepolymer**

1000g Polyol PPG 12000, 35.3 g Isophorondii-
socyanat und 0.25 g Dibutylzinndilaurat wurden unter ste-
5 tigem Rühren auf 90°C aufgeheizt und auf dieser Tempera-
tur belassen, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen
einen Wert von 0.4% erreichte. Anschliessend wurden 34.7
g N-(3-Trimethoxysilylpropyl)-asparaginsäurediethylester
aus Beispiel 1 eingemischt und die Mischung wurde während
10 ca. 4 Stunden bei 90°C gerührt, bis kein freies Isocyanat
mittels IR-Spektroskopie mehr nachgewiesen werden konnte.
Anschliessend wurde das Prepolymer auf Raumtemperatur ab-
gekühlt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt.

15

Beispiel 3:**Harnstoff-Verdickungsmittel**

In einem Vakuummischer wurden 100 Teile
Weichmacher und 16 Teile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
20 vorgelegt und leicht aufgewärmt. Dann wurden unter star-
kem Rühren 9 Teile Monobutylamin langsam zugetropft. Die
entstehende weisse Paste wurde unter Vakuum und Kühlung
eine Stunde weitergerührt.

25

Beispiele 4, 5 und**Vergleichsbeispiele 1 bis 4:****Dichtstoffe**

Die Dichtstoffe wurden hergestellt, indem al-
30 le Komponenten gemäss Tabelle 1 in einem Vakuum-Mischer
zu einer knollenfreien Dichtstoffpaste verarbeitet wurden
und diese anschliessend in luftdichte Kartuschen abge-
füllt wurde.

Die Menge Polymer/Weichmacher/Füllstoff wurde
35 für die Dichtstoff-Beispiele so gewählt, dass ein gut
auspressbarer Dichtstoff mit einer Auspresskraft von 400
bis 600 N erhalten wurde.

Als Verdickungsmittel wurde dasjenige gewählt, welches am besten geeignet ist für das entsprechende Polymersystem, d.h. entweder das Polyamid-Verdickungsmittel oder das Harnstoff-Verdickungsmittel
 5 gemäss Beispiel 3.

Der Katalysator wurde so dosiert, dass eine Hautbildungszeit von ein bis zwei Stunden erhalten wurde.

10 **Tabelle 1: Zusammensetzung der Dichtstoffe (Gewichtsteile)**

	Bsp. 4	Bsp. 5	Vergl. Bsp. 1	Vergl. Bsp. 2	Vergl. Bsp. 3	Vergl. Bsp. 4
Prepolymer (aus Bsp. 1)	100	100	100	100	-	-
MS-Polymer	-	-	-	-	100	100
Silikon Fluid	17	35	-	74	-	23
Weichmacher	85*	67*	102*	28*	70	47
Harnstoff-Verdickungs- mittel aus Bsp. 3	35	35	35	35	-	-
Polyamid- Verdickungsmittel	-	-	-	-	10	10
Kreide	175	175	175	175	200	200
Pigmente	21	21	21	21	10	10
UV-Absorber	1	1	1	1	1	1
Katalysator	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.8
Aminosilan	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Vinylsilan	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

*In den 35 Gewichtsteilen Harnstoff-Verdickungsmittel sind zusätzlich 28 Gewichtsteile Weichmacher enthalten.

Tabelle 2: Eigenschaften der Dichtstoffe

	Bsp. 4	Bsp. 5	Vergl. Bsp. 1	Vergl. Bsp. 2	Vergl. Bsp. 3	Vergl. Bsp. 4
Abglättverhalten	gut	gut	ungenü- gend	befriedi- gend	befriedi- gend	gut
Oberfläche nach der Aushärtung	trocken	trocken	leicht klebrig	ölig	leicht klebrig	trocken
Rückstellvermögen	90%	90%	95%	— *	65 %	50%
E-Modul [MPa] (Spannung bei 100% Dehnung)	0.3	0.3	0.35	0.25	0.55	0.45
Haftung auf Beton	1	1	4	5	2	2
Haftung auf Holz	1	1	2	5	1	1
Haftung auf Backstein	1	1	2	5	2	2

- 5 * Das Rückstellvermögen nach DIN EN 27389 konnte nicht bestimmt werden. Der Dichtstoff löste sich während der Dehnphase vom Untergrund, da er zuwenig Haftung aufwies.

10 Beurteilung der Resultate aus den Beispielen:

Die erfindungsgemässen Dichtstoffe aus Beispiel 4 und 5 weisen ein gutes Abglättverhalten, eine trockene Oberfläche nach der Aushärtung, ein hohes Rückstellvermögen von 90%, ein tiefes E-Modul von 0.3 MPa und
15 eine sehr gute Haftung auf porösen Untergründen wie Beton, Holz und Backstein auf.

Der Dichtstoff aus Vergleichsbeispiel 1, welcher kein Silikonfluid enthält, zeigt ein schlechteres Abglättverhalten, weist eine leicht klebrige Oberfläche
20 auf und hat eine deutlich schlechtere Haftung auf den genannten Untergründen, vor allem auf Beton.

Beim Dichtstoff aus Vergleichsbeispiel 2, welcher sehr viel Silikonfluid enthält, schwitzt das Silikonfluid aus, so dass die Oberfläche nach der Aushärtung ölig ist. Die Haftungseigenschaften des Dichtstoffes
25 werden durch das austretende Silikonfluid stark verschlechtert.

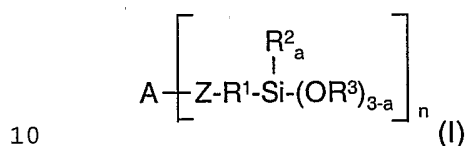
Die Dichtstoffe aus Vergleichsbeispiel 3 und 4 wurden mit MS-Polymer statt mit dem erfindungsgemässen einzusetzenden Polymer aus Beispiel 2 hergestellt. Vergleichsbeispiel 3 ohne Silikonfluid weist eine leicht
5 klebrige Oberfläche auf, sowie ein schlechtes Rückstellvermögen von lediglich 65%. Die Zugabe von Silikonfluid in Vergleichsbeispiel 4 zeigt zwar eine Verbesserung bei der Dichtstoffoberfläche, das Rückstellvermögen wird jedoch noch schlechter und beträgt nur noch 50%, was für
10 einen Dichtstoff für Fugen, welche sich bewegen, absolut ungenügend ist.

Während in der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Ausführungen der Erfindung beschrieben sind, ist klar darauf hinzuweisen, dass die Erfindung nicht auf
15 diese Beschränkt ist und in auch anderer Weise innerhalb des Umfangs der folgenden Ansprüche ausgeführt werden kann.

Patentansprüche

1. Kleb- oder Dichtstoff, bestehend aus mindestens den drei folgenden Komponenten:

- 5 a) mindestens ein silanvernetzendes Polyurethan-Polymer der Formel (I)



wobei

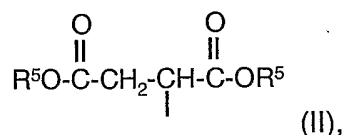
R^1 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, linear oder verzweigt, steht,

15 R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen steht,

R^3 für einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht,

a für 0 oder 1 steht,

20 Z für einen Schwefel oder ein NR^4 steht, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder einen organischen Rest steht, beispielsweise eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, oder eine Verbindung mit Estergruppen wie beispielsweise eine Gruppierung der Formel (II)

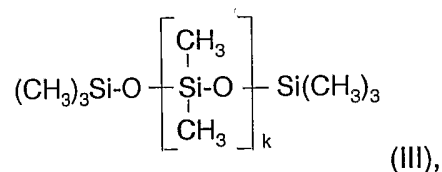


30 wobei R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht,

n eine Zahl von 2 bis 4 bedeutet,

und A für einen Rest eines Polyurethan-Prepolymers mit der Funktionalität n steht,

b) Silikonfluid, bestehend aus einem nichtreaktiven Polydimethylsiloxan gemäss Formel (III)



5

wobei k so gewählt ist, dass das Polydimethylsiloxan eine Viskosität im Bereich 50 bis 1000 Centistokes aufweist.

c) mindestens ein siliziumfreier Weichmacher
10 für Polyurethan,

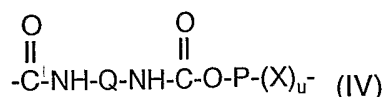
und wobei auf 100 Teile Polymer a) 10 bis 40 Teile Silikonfluid b) eingesetzt werden, und der Anteil Silikonfluid b) plus Weichmacher c) zusammen 80 bis 160 Teile, bezogen auf 100 Teile Polymer a) beträgt.

15

2. Kleb- oder Dichtstoff gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A für einen Polyurethanrest steht, der erhältlich ist durch Umsetzung mindestens eines Polyols, vorzugsweise mindestens eines handelsüblichen Polyols, mit einem Überschuss an mindestens einem Polyisocyanat, insbesondere mindestens einem handelsüblichen Polyisocyanat, wobei das mittlere Molekulargewicht von A üblicherweise im Bereich von 500 bis 100'000 g/mol liegt, und A mindestens n Urethangruppen enthält.

20

3. Kleb- oder Dichtstoff gemäss Anspruch 2,
25 dadurch gekennzeichnet, dass A einen Rest der Formel (IV)



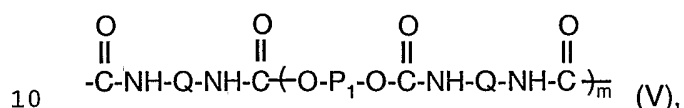
30

wobei Q für einen aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht, welcher insbesondere ein Polyisocyanat, speziell bevorzugt ein handelsübliches

Diisocyanat, nach Abspaltung von zwei oder mehr Isocyanatgruppen darstellt, und

P für einen Rest steht, welcher ein Polyoxyalkylen-Polyol oder ein Polyalkyliden-Polyol, insbesondere ein handelsübliches Polyol, nach Abspaltung von mindestens zwei OH-Gruppen darstellt,

und X einen Rest der Formel (V) bedeutet



wobei m unabhängig voneinander 0 bis 5 bedeutet und wobei

Q die obengenannte Bedeutung hat und wobei
 $P_1 = P$ ist oder $P(X)_u$ ist und wobei
 $u = 1$ oder 2 ist.

4. Kleb- oder Dichtstoff gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass k im Silikonfluid derart ist, dass das Silikonfluid eine Viskosität im Bereich von 200-500 Centistokes aufweist, insbesondere 300-400 Centistokes.

5. Kleb- oder Dichtstoff gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die unter c) genannten siliziumfreien Weichmacher für Polyurethan ein Ester einer organischen Säure oder eine Mischung solcher Ester sind.

6. Kleb- oder Dichtstoff gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure ausgewählt ist aus Isobuttersäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Adipinsäure und Sebacinsäure.

7. Kleb- und Dichtstoff gemäss Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester aus der Veresterung mit mindestens einem Monoalkohol oder mindestens einem mehrfunktionellen Alkohol oder Mischungen derselben stammen.

8. Kleb- und Dichtstoff gemäss einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester ausgewählt sind aus Diisodecylphthalaten, Dioctylphthalaten, Dioctyladipaten und Mischungen derselben.

5 9. Kleb- oder Dichtstoff gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieser zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:

10 Anorganische Füllstoffe, organische Füllstoffe, Pigmente, Verdickungsmittel, Stabilisatoren gegen Wärme oder UV, Haftvermittler, Trocknungsmittel, Katalysatoren und Lösemittel.

15 10. Verwendung des Kleb- oder Dichtstoffs gemäss einem der vorangehenden Ansprüche als Baudichtstoff, insbesondere für das Abdichten und Verkleben von Bauteilen.

20 11. Verfahren zum Abdichten und Verkleben von Bauteilen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kleb- oder Dichtstoff gemäss irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9 zwischen zwei Substrate gebracht und dann ausgehärtet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 02/03056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J175/04 C09J183/04 C09K3/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 23 300 A (BAYER AG) 23 November 2000 (2000-11-23) claims 1-6 page 4, line 23 - line 24 page 4, line 35 - line 39 examples 1-4	1-10
Y	DE 195 07 416 C (BAYER AG) 19 September 1996 (1996-09-19) claims 1,11 page 4, line 30 - line 32	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2002

Date of mailing of the international search report

06/11/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 02/03056

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19923300	A	23-11-2000	DE 19923300 A1	23-11-2000
			AU 4918100 A	12-12-2000
			WO 0071595 A1	30-11-2000
			EP 1185572 A1	13-03-2002
DE 19507416	C	19-09-1996	DE 19507416 C1	19-09-1996
			AT 222593 T	15-09-2002
			AU 705622 B2	27-05-1999
			AU 4943796 A	23-09-1996
			BR 9607650 A	16-06-1998
			CA 2214289 A1	12-09-1996
			CN 1183110 A ,B	27-05-1998
			DE 59609575 D1	26-09-2002
			WO 9627636 A1	12-09-1996
			EP 0813570 A1	29-12-1997
			HU 9801878 A2	28-12-1998
			JP 11501073 T	26-01-1999
			NO 974027 A	24-10-1997
			NZ 303199 A	25-02-1999
			PL 322008 A1	05-01-1998
			TR 9700887 T1	21-02-1998
			TW 446732 B	21-07-2001
			ZA 9601675 A	11-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 02/03056

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J175/04 C09J183/04 C09K3/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 23 300 A (BAYER AG) 23. November 2000 (2000-11-23) Ansprüche 1-6 Seite 4, Zeile 23 - Zeile 24 Seite 4, Zeile 35 - Zeile 39 Beispiele 1-4	1-10
Y	DE 195 07 416 C (BAYER AG) 19. September 1996 (1996-09-19) Ansprüche 1,11 Seite 4, Zeile 30 - Zeile 32	1-10



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

28. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 02/03056

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19923300 A	23-11-2000	DE 19923300 A1	23-11-2000
		AU 4918100 A	12-12-2000
		WO 0071595 A1	30-11-2000
		EP 1185572 A1	13-03-2002
DE 19507416 C	19-09-1996	DE 19507416 C1	19-09-1996
		AT 222593 T	15-09-2002
		AU 705622 B2	27-05-1999
		AU 4943796 A	23-09-1996
		BR 9607650 A	16-06-1998
		CA 2214289 A1	12-09-1996
		CN 1183110 A ,B	27-05-1998
		DE 59609575 D1	26-09-2002
		WO 9627636 A1	12-09-1996
		EP 0813570 A1	29-12-1997
		HU 9801878 A2	28-12-1998
		JP 11501073 T	26-01-1999
		NO 974027 A	24-10-1997
		NZ 303199 A	25-02-1999
		PL 322008 A1	05-01-1998
		TR 9700887 T1	21-02-1998
		TW 446732 B	21-07-2001
		ZA 9601675 A	11-09-1996