



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/40, C08J 9/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47673 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02767 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Mai 1997 (28.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 23 065.9 10. Juni 1996 (10.06.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): McCULLOUGH, Dennis [US/DE]; Im Oberiddelsfeld 39, D-51069 Köln (DE). HEINEMANN, Torsten [DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 7, D-51065 Köln (DE). EISEN, Norbert [DE/DE]; Gerolsteiner Strasse 44, D-50937 Köln (DE). KLÄN, Walter [DE/DE]; August-Kekulé-Strasse 12, D-51373 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HARD POLYURETHANE FOAMS WITH LOW HEAT CONDUCTIVITY (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-HARTSCHAUMSTOFFEN MIT GERINGER WÄRMELEITFÄHIGKEIT (57) Abstract <p>The description relates to a process for producing hard polyurethane foams with low heat conductivity from polyols and polyisocyanates, foaming agents and possibly foaming auxiliaries, in which the hard polyurethane foam is obtained by reacting: A. a polyol component containing 1. at least one polyester polyol of a molecular weight of 100 to 30,000 g/mol with at least two hydrogen atoms reactive to isocyanates, 2. at least two hydrogen atoms reactive to isocyanates and compounds containing at least one tertiary nitrogen atom and with a molecular weight of 150 to 12,500 g/mol, 3. compounds containing at least two hydrogen atoms reactive to isocyanates with a molecular weight of 150 to 12,500 g/mol, 4. catalysts, 5. water, 6. foaming agents and 7. possibly auxiliaries and/or additives; with: B. an organic and/or modified organic polyisocyanate with an NCO content of 20 to 48 % wt. In addition, cyclopentane-blown hard foams with low heat conductivity and their use as intermediate layers for composite components and for foam-filling hollow spaces are described.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethan-Hartschaumstoff erhalten wird durch Umsetzung von (A) einer Polyolkomponente, enthaltend: 1) mindestens ein Polyesterpolyol vom Molekulargewicht 100 bis 30000 g/mol mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, 2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome sowie mindestens ein tertiäres Stickstoffatom aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12500 g/mol, 3) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12500 g/mol, 4) Katalysatoren, 5) Wasser, 6) Treibmittel und 7) gegebenenfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffe mit (B) einem organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 48 Gew.-%. Weiterhin werden mit Cyclopentan getriebene Hartschaumstoffe mit geringer Wärmeleitfähigkeit sowie deren Verwendung als Zwischenschicht für Verbundelemente sowie zum Ausschäumen von Hohlräumen beschrieben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit

- 5 Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen.

Polyurethan-Hartschaumstoffe finden aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit Anwendung bei der Dämmung von Kühl- und Gefriergeräten, von industriellen Anlagen, Tanklagern, Rohrleitungen, im Schiffsbau sowie in der Bauindustrie.

- 10 Eine zusammenfassende Übersicht über Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen und ihre Verwendung findet sich im Kunststoff-Handbuch, Band 7 (Polyurethane), 2. Auflage 1983, herausgegeben von Dr. Günter Oertel (Carl Hanser Verlag, München).

- 15 Die Wärmeleitfähigkeit eines weitgehend geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffes ist in starkem Maße abhängig von der Art des verwendeten Treibmittels bzw. Zellgases. Als besonders geeignet hatten sich hierfür die vollhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) erwiesen, insbesondere Trichlorfluormethan (R11), welches eine besonders geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Diese Stoffe sind chemisch inert und ungiftig. Vollhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe gelangen jedoch infolge ihrer hohen Stabilität in die Stratosphäre, wo sie aufgrund ihres Gehaltes an Chlor zum Abbau des dort vorhandenen Ozons beitragen (z.B. Molina, Rowland, Nature 249 (1974) 810; Erster Zwischenbericht der Bundestags-Enquete-Kommision "Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre vom 02.11.1988, Deutscher Bundestag, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn).
- 20
- 25

Um den R11-Gehalt in Polyurethan-Hartschaumstoffen zu reduzieren, wurden Formulierungen, die eine geringere R11-Konzentration enthalten, vorgeschlagen.

- Weiter wurde vorgeschlagen (z.B. EP 344 537, US-PS 4 931 482), als Treibmittel teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (Hydrofluoralkane), die noch mindestens eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung aufweisen, zu verwenden. Stoffe dieser Verbindungsklasse enthalten keine Chloratome und weisen infolgedessen einen ODP-Wert (Ozone Depletion Potential) von Null auf (zum Vergleich: R11: ODP = 1). Typische Vertreter dieser Substanzklasse sind z.B. 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (R356) oder 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (245fa).
- 30

Weiterhin ist bekannt, reine oder eine Mischung von Kohlenwasserstoffen (US 5 391 317) wie n- oder i-Pentan, 2,2-Dimethylbutan, Cyclopentan oder Cyclohexan als Treibmittel zu verwenden. Außerdem ist bekannt, Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit Wasser als Treibmittel zu verwenden (EP 0 421 269).

- 5 Es ist weiter bekannt, daß unsubstituierte Kohlenwasserstoffe aufgrund ihres chemischen Aufbaus sehr unpolar sind und sich daher schlecht mit den für die Hartschaumstoffherstellung gebräuchlichen Polyolen mischen. Vollständige Mischbarkeit ist aber eine für die übliche Herstellungstechnik wichtige Voraussetzung, bei der die Polyol- und Isocyanatkomponenten maschinell verschäumt werden.
- 10 Die Polyolkomponente enthält außer den reaktiven Polyether- oder Polyesterpolyolen auch Treibmittel und Hilfsstoffe wie Aktivatoren, Emulgatoren und Stabilisatoren in gelöster Form. Bekannt ist, daß Polyolformulierungen, die Aminopolyether enthalten, eine besonders hohe Alkanlöslichkeit aufweisen (WO 94/03515).
- 15 Bekannt ist auch, daß Kohlenwasserstoff-getriebene Hartschaumstoffe schlechtere Wärmeleitfähigkeiten als R-11- und R-11-reduziert-getriebene Hartschaumstoffe aufweisen, was durch die höheren Gaswärmeleitfähigkeiten der Kohlenwasserstoffe verursacht wird. (Wärmeleitfähigkeiten der Gase bei 20°C: R-11: 8 mW/mK; Cyclopentan: 10 mW/mK; n-Pentan, 13 mW/mK; i-Pentan, 13 mW/mK).
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Kohlenwasserstoff-getriebene Polyurethan-Hartschaumstoffe zur Verfügung zu stellen, die Wärmeleitfähigkeiten auf dem gleichen niedrigen Niveau wie die mit R11-reduziert getriebenen Schaumstoffe aufweisen.
- 25 Überraschenderweise wurde gefunden, daß Polyolformulierungen auf Basis einer bestimmten Polyolmischung Schaumstoffe mit Wärmeleitfähigkeiten liefern, die auf dem gleichen, niedrigen Niveau wie dem von mit R11-reduziert getriebenen Schaumstoffen liegen, insbesondere, wenn mit Cyclopentan als Treibmittel gearbeitet wird.
- 30 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch ge-

kennzeichnet, daß der Polyurethan Hartschaumstoff erhalten wird durch Umsetzung von

A. einer Polyolkomponente, enthaltend

- 5 1. mindestens ein Polyesterpolyol vom Molekulargewicht 100 bis 30000 g/mol mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen,
 - 10 2. mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12.500 g/mol, die im Molekül mindestens ein tertiäres Stickstoffatom aufweisen,
 3. mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12.500 g/mol,
 4. Katalysatoren,
 - 15 5. Wasser,
 6. Treibmitteln und
 7. gegebenenfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffen
- mit

20 B. einem organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 48 Gew.-%.

Es ist überraschend, daß erfindungsgemäß die Kombination eines Polyesterpolyols mit den angegebenen Aminopolyethern und einem weiteren Polyol in der Polyolkomponente Kohlenwasserstoff-getriebene Schaumstoffe mit einer derartig niedrigen Wärmeleitfähigkeit ergibt.

Erfindungsgemäße Polyolformulierungen enthalten mindestens ein Polyesterpolyol vom Molekulargewicht 100 bis 30000 g/mol, bevorzugt 150 bis 10000 g/mol, besonders bevorzugt 200 bis 600 g/mol aus aromatischen und/oder aliphatischen Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren und mindestens 2 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyolen. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Azelainsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Decandicarbonsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Rizinolsäure. Es können die reinen Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sowie beliebige Mischungen daraus verwendet werden. Anstelle der freien Mono-, Di- und Tricarbonsäuren können auch die entsprechenden Mono-, Di- und Tricarbonsäurederivate, wie z.B. Mono-, Di- und Tricarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Mono-, Di- und Tricarbonsäureanhydride oder Triglyceride eingesetzt werden. Als Alkoholkomponente zur Veresterung werden vorzugsweise verwendet: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, bzw. Mischungen daraus.

Polyolformulierungen können erfindungsgemäß auch Polyether-ester enthalten, wie sie z.B. durch Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol und nachfolgend mit Ethylenoxid erhältlich sind (EP-A 0 250 967).

Erfindungsgemäße Polyolformulierungen enthalten mindestens eine, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12.500 g/mol, vorzugsweise 200 bis 1500 g/mol, die im Molekül mindestens ein tertiäres Stickstoffatom aufweisen. Sie werden erhalten durch Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid, vorzugsweise Propylenoxid oder Ethylenoxid an Starterverbindungen. Als Starterverbindungen werden Ammoniak oder Verbindungen verwendet, die mindestens eine primäre oder sekundäre oder tertiäre Aminogruppe aufweisen, wie beispielsweise aliphatische Amine wie Ethylendiamin, Oligomere des Ethylendiamins (beispielsweise Diethylentriamin, Triethylenteramin oder Pentaethylenhexamin), Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl- oder N-Ethyl-diethanolamin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2- 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-Hexamethylendiamin, aromatische Amine wie Phenylendiamine, Toluylendiamine (2,3-Toluylendiamin, 3,4-Toluylendiamin, 2,4-

Toluylendiamin, 2,5-Toluylendiamin, 2,6-Toluylendiamin oder Gemische der genannten Isomeren), 2,2'-Diaminodiphenylmethan, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder Gemische dieser Isomeren.

5 Erfindungsgemäße Polyolformulierungen enthalten weiterhin mindestens eine, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12.500 g/mol, vorzugsweise 200 bis 1500 g/mol. Sie werden erhalten durch Polyaddition von Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid oder Styroloxid, vorzugsweise Propylenoxid oder Ethylenoxid an Starterverbindungen.
10 Als Starterverbindungen werden vorzugsweise Wasser und mehrwertige Alkohole wie Sucrose, Sorbitol, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin, Propylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol sowie Mischungen aus den genannten Starterverbindungen verwendet. Durch diese erfindungsgemäß mitzuverwendenden Polyole werden in vorteilhafter Weise die in der Praxis üblicherweise geforderten
15 mechanischen Eigenschaften der Polyurethan-Hartschaumstoffe erreicht.

Erfindungsgemäße Polyolformulierungen enthalten einen Aktivator oder eine Aktivatormischung, die zu einer Abbindezeit von 20 bis 50 s, bevorzugt 25 bis 45 s, besonders bevorzugt 27 bis 40 s, führt, wenn die Verschäumung auf einer Hochdruckmaschine HK 270 der Fa. Hennecke bei 20°C erfolgt. Die Abbindezeit
20 verstreicht vom Zeitpunkt der Vermischung bis zu dem Moment, von dem an ein in den Schaum eingeführter Stab beim Herausziehen Fäden zieht.

Erfindungsgemäß können die in der Polyurethanchemie üblichen Katalysatoren verwendet werden. Beispiele für derartige Katalysatoren sind: Triethylendiamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Tetramethylendiamin, 1-Methyl-4-dimethylaminoethylpiperazin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin, Dimethylaminopropylformamid, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, Tetramethylhexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Bis-(dimethylaminopropyl)-ether, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Triethanolamin, Diethanolamine, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutyl-

zinndilaurat, Dibutylzinmaleat, Dioctylzinndiacetat, Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetramethylammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumhydroxid, oder Gemische dieser oder ähnlicher Katalysatoren.

- 5 Erfindungsgemäße Polyolformulierungen enthalten 0,5 bis 7,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Gew.-Teile Wasser pro 100 Gew.-Teile Polyolkomponente A.

Erfindungsgemäß werden Alkane wie Cyclohexan, Cyclopentan, i-Pentan, n-Pentan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylbutan sowie Gemische der genannten Treibmittel verwendet.

- 10 Als Isocyanat-Komponente sind z. B. aromatische Polyisocyanate, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

- 15 n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und
- 20 Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10, C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10, C-Atomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13, C-Atomen bedeuten, z. B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

- 25 Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate "modifizierte Polyisocyanate", insbesondere

modifizierte Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

5 Verwendet werden können auch Prepolymere aus den genannten Isocyanaten und organischen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise 1-4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyol- oder Polyesterkomponenten vom Molekulargewicht 60 - 1400 g/mol.

10 Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakterio­statisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schläm­mkreide, können mitverwendet werden.

15 Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio­statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 121 bis 205, und 2. Auflage 1983, herausgegeben von G. Oertel (Carl Hanser Verlag, München) beschrieben.

20 Bei der Schaumherstellung wird erfindungsgemäß die Verschäumung in geschlossenen Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxiharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber
25 auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine Kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß geht man im erstgenannten Fall so vor, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Die Arbeitsweise im letztgenannten Fall besteht darin, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die
30 Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letzteren Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet, eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen, insbesondere im Kühlmöbelbau.

5 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausschäumung von Hohlräumen von Kühl- und Gefriergeräten verwendet. Selbstverständlich können auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Hartschaumstoffe finden Anwendung z.B. im Bauwesen sowie für die Dämmung von Fernwärmerohren und Containern.

10 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

In allen Beispielen wurden die Polyurethanhartschaumstoffe auf einer Hochdruckmaschine HK 270 der Fa. Hennecke bei 20°C hergestellt.

15 Die Abbindezeiten, die bei den einzelnen Beispielen angegeben sind, wurden wie folgt bestimmt: Die Abbindezeit verstreicht vom Zeitpunkt der Vermischung bis zu dem Moment, wo ein in den Schaum eingeführter Stab beim Herausziehen Fäden zieht.

Polyol A: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 600 auf Basis Sucrose/Glycerin

20 Polyol B: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 1000 auf Basis Propylenglykol

Polyol C: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 630 auf Basis Sucrose / Propylenglykol

Polyol D: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 370 auf Basis Glycerin

25 Polyol E: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 345 auf Basis Ethylen-diamin

- Polyol F: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 440 auf Basis Trimethylolpropan
- Polyol G: Polyether-ester der Molmasse 375 auf Basis von Phthalsäureanhydrid, Diethylenglykol und Ethylenoxid
- 5 Polyol H: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 1120 auf Basis Triethanolamin
- Polyol I: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 560 auf Basis o-Toluyldiamin
- 10 Polyol K: Polypropylenoxid-Polyether der Molmasse 275 auf Basis Ethylen-diamin

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

	80 Gew.-Teile	Polyol A
5	20 Gew.-Teile	Polyol B
	3,5 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
	3,5 Gew.-Teile	Aktivatormischung, die aus Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG), Aktivator Desmorapid 726b (Fa. Bayer AG) und Kaliumacetat (25%-ig) in Diethylenglykol besteht
10		

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 17 Gew.-Teilen CFC R-11 und 145 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 32 kg/m³ verdichtet.

15 Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

	55 Gew.-Teile	Polyol C
	25 Gew.-Teile	Polyol D
20	20 Gew.-Teile	Polyol E
	2,0 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
	2,0 Gew.-Teile	Aktivatormischung, die aus Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG) und Aktivator Desmorapid 726b (Fa. Bayer AG) besteht
25		

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 12 Gew.-Teilen Cyclopentan (Fa. Erdölchemie) und 151 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 38 kg/m³ verdichtet.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

5 Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

	50 Gew.-Teile	Polyol A
	40 Gew.-Teile	Polyol F
	10 Gew.-Teile	Polyol G
10	2,0 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
	2,5 Gew.-Teile	Aktivator Mischung, die aus Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG) und Aktivator Desmorapid 726b (Fa. Bayer AG) besteht
15	100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 13 Gew.-Teilen Cyclopentan (Fa. Erdölchemie) und 148 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 38 kg/m ³ verdichtet.	

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

20 Komponente A

	50 Gew.-Teile	Polyol C
	25 Gew.-Teile	Polyol E
	25 Gew.-Teile	Polyol H
	2,2 Gew.-Teile	Wasser
25	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator

- 1,5 Gew.-Teile Aktivatormischung, die aus Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG) und Aktivator Desmorapid 726b (Fa. Bayer AG) besteht
- 5 100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 11 Gew.-Teilen i,n-Pentan (8:3) und 142 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 36 kg/m³ verdichtet.

Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

- | | | |
|----|----------------|--|
| 10 | 55 Gew.-Teile | Polyol C |
| | 20 Gew.-Teile | Polyol D |
| | 25 Gew.-Teile | Polyesterpolyol Stepanpol® 2352 (Fa. Stepan) |
| | 2,1 Gew.-Teile | Wasser |
| | 2,0 Gew.-Teile | Silikonstabilisator |
| 15 | 1,5 Gew.-Teile | Aktivatormischung, die aus Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG) und Aktivator Desmorapid 726b (Fa. Bayer AG) besteht |

- 20 100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 12 Gew.-Teilen Cyclopentan (Fa. Erdölchemie) gemischt. Die Mischung (Komponente A + Cyclopentan) wird trübe und separiert sofort.

Beispiel 6 (nicht erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

- | | | |
|----|---------------|----------|
| 25 | 55 Gew.-Teile | Polyol C |
| | 20 Gew.-Teile | Polyol D |

	25 Gew.-Teile	Polyesterpolyol Stepanpol® 2352 (Fa. Stepan)
	2,3 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
5	1,5 Gew.-Teile	Aktivatormischung, die aus Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG) und Aktivator Desmorapid 726b (Fa. Bayer AG) besteht

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 11 Gew.-Teilen i,n-Pentan (3:8) gemischt. Die Mischung (Komponente A + i,n-Pentan) wird trübe und separiert sofort.

10 Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

	40 Gew.-Teile	Polyol C
	20 Gew.-Teile	Polyol I
15	15 Gew.-Teile	Polyol K
	25 Gew.-Teile	Polyesterpolyol Stepanpol® 2352 (Fa. Stepan)
	2,4 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
	1,4 Gew.-Teile	Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG)
20	0,4 Gew.-Teile	Aktivator N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 15 Gew.-Teilen Cyclopentan (Fa. Erdölchemie) und 161 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 34 kg/m³ verdichtet.

25 Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

	20 Gew.-Teile	Polyol C
	40 Gew.-Teile	Polyol I
	15 Gew.-Teile	Polyol K
5	25 Gew.-Teile	Polyesterpolyol Stepanpol® 2352 (Fa. Stepan)
	2,4 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
	1,4 Gew.-Teile	Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG)
10	0,4 Gew.-Teile	Aktivator N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 15 Gew.-Teilen Cyclopentan (Fa. Erdölchemie) und 157 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 34 kg/m³ verdichtet.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

15 Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

	10 Gew.-Teile	Polyol C
	50 Gew.-Teile	Polyol I
	15 Gew.-Teile	Polyol K
20	25 Gew.-Teile	Polyesterpolyol Stepanpol® 2352 (Fa. Stepan)
	2,4 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
	0,5 Gew.-Teile	Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG)
	0,5 Gew.-Teile	Aktivator Dimethylaminopropylformamid
25	0,4 Gew.-Teile	Aktivator N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 17 Gew.-Teilen Cyclopentan (Fa. Erdölchemie) und 170 Gew.-Teilen MDI Prepolymer (E577, Fa. Bayer

Corporation) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 36 kg/m³ verdichtet.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

5 Komponente A

	40 Gew.-Teile	Polyol C
	10 Gew.-Teile	Polyol G
	50 Gew.-Teile	Polyol I
	2,5 Gew.-Teile	Wasser
10	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
	0,5 Gew.-Teile	Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG)
	1,6 Gew.-Teile	Aktivator Desmorapid 726b (Fa. Bayer AG)

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 13 Gew.-Teilen Cyclopentan (Fa. Erdölchemie) und 135 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 35 kg/m³ verdichtet.

Beispiel 11 (erfindungsgemäß)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

	20 Gew.-Teile	Polyol C
20	45 Gew.-Teile	Polyol I
	15 Gew.-Teile	Polyol K
	20 Gew.-Teile	Polyesterpolyol Stepanpol® 2352 (Fa. Stepan)
	2,4 Gew.-Teile	Wasser
	2,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
25	1,2 Gew.-Teile	Aktivator Desmorapid PV (Fa. Bayer AG)

- 16 -

0,4 Gew.-Teile

Aktivator N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin

100 Gew.-Teile Komponente A werden mit 13 Gew.-Teilen i,n-Pentan (3:8) und
 151 Gew.-Teilen rohem MDI (Desmodur 44V20, Fa. Bayer AG) bei 20°C
 5 gemischt und in einer geschlossenen Form auf 35 kg/m³ verdichtet.

Von den in den Beispielen 1 bis 11 hergestellten Schaumstoffplatten wurden die in
 der Tabelle dargelegten Prüfwerte erhalten.

Beispiel	Phasenstabilität von Treibmittel-enthaltenen Komponente A	Abbindezeit des Schaumstoffes (s)	Wärmeleitzahl (mW/mK) gemäß DIN 52616, 24 °C
1	Klare, stabile Mischung	50	19,6
2	Klare, stabile Mischung	50	21,5
3	Klare, stabile Mischung	29	21,6
4	Klare, stabile Mischung	50	23,7
5	Trübe, separierte Mischung	--	--
6	Trübe, separierte Mischung	--	--
7	Klare, stabile Mischung	25	19,9
8	Klare, stabile Mischung	25	19,7
9	Klare, stabile Mischung	31	19,9
10	Klare, stabile Mischung	27	19,9
11	Klare, stabile Mischung	28	22,0

20 Beispiel 1 zeigt ein typisches Ergebnis von einem R-11 reduzierten System.

Beispiele 2 und 3 sind dem Stand der Technik entsprechende Cyclopentan-
 getriebene Systeme, die normale Wärmeleitzahlen aufweisen.

Obwohl Beispiele 3 einen Polyester-Polyether und eine erfindungsgemäße Aktivatormischung, die zur Einstellung einer Abbindezeit von 29 s führt, enthalten, wird eine normale Wärmeleitzahl gefunden.

5 Beispiel 4 ist ein dem Stand der Technik entsprechendes i,n-Pentan getriebenes System.

Beispiele 5 und 6 enthalten keine amingestarteten Polyole; daher ist die Polyolformulierung nicht phasenstabil bezüglich Cyclopentan und kann mit üblicher Technik nicht verschäumt werden.

10 Die Beispiele 7 bis 10 zeigen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Cyclopentan als Treibmittel Schaumstoffe mit auf dem gleichen, niedrigen Niveau wie auf dem von R11 reduziert-getriebenen Schaumstoffen liegende Wärmeleitfähigkeiten erhalten werden.

15 Beispiele 11 zeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch mit i,n-Pentan als Treibmittel Schaumstoffe mit niedrigen Wärmeleitfähigkeiten erhalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethan Hartschaumstoff erhalten wird durch Umsetzung von
- 5
- A. einer Polyolkomponente, enthaltend
1. mindestens ein Polyesterpolyol vom Molekulargewicht 100 bis 30000 g/mol mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen,
- 10
2. mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome sowie mindestens ein tertiäres Stickstoffatom aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12.500 g/mol,
- 15
3. mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 12.500 g/mol,
4. Katalysatoren,
5. Wasser,
6. Treibmittel und
- 20
7. gegebenenfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffe
- mit
- B. einem organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 48 Gew.-%.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyesterpolyol (1) ein
- 25

Polyester vom Molekulargewicht 100 bis 30.000 g/mol aus aromatischen und/oder aliphatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und mindestens 2 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyolen verwendet wird.

- 5 3. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (2) ein o-Toluyldiamin gestarteter auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid verwendet wird.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (2) ein Ethylen-diamin gestarteter Polyether auf Basis von 50 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 50 Gew.-% Ethylenoxid verwendet wird.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (2) ein Tri-ethanolamin gestarteter Polyether auf Basis von 50 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 50 Gew.-% Ethylenoxid verwendet wird.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (3) einen Sucrose gestarteten Polyether auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid enthält.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (3) einen Sorbitol gestarteten Polyether auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid enthält.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (3) einen Tri-methylolpropan gestarteten Polyether auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid enthält.
9. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (3) einen

Glycerin gestarteten Polyether auf Basis von 70 bis 100 Gew.-% 1,2-Propylenoxid und 0 bis 30 Gew.-% Ethylenoxid enthält.

10. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt 0,5 bis 7,0 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Polyolkomponente A beträgt.
5
11. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (6) Cyclopentan oder n- und/oder i-Pentan verwendet wird.
12. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (6) Gemische aus c-Pentan und/oder n-Butan und/oder Isobutan und/oder 2,2-Dimethylbutan verwendet wird.
10
13. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel (6) Gemische aus n- und/oder i-Pentan und/oder Cyclopentan und/oder Cyclohexan verwendet wird.
15
14. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 erhaltenen Polyurethan Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbandelemente oder zum Ausschäumen von Hohlräumen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/40 C08J9/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 8, 23 August 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 73906k, XP000405924 see abstract & JP 04 351 620 A (ACHILLES CORP.) 7 December 1992	1-4,7,10
A	--- US 5 173 517 A (KUROISHI KAZUYOSHI ET AL) 22 December 1992 see column 1, line 55 - column 2, line 49 see column 3, line 12 - column 5, line 18 see examples 1-4,7,10-12; table 1 see claims 1,4 --- -/--	1-4,6, 10,14

☒ 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

22 August 1997

Date of mailing of the international search report

15.09.97

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

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 97/02767

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 599 496 A (ICI PLC) 1 June 1994 see page 1, line 37 - line 57 see page 4, line 17 - page 5, line 28 see examples 3,4; tables 3,4 ---	1-6,10
A	EP 0 617 068 A (BAYER AG) 28 September 1994 see column 1, line 1 - column 4, line 49 see examples 7,8 see claims 4,8,9 ---	1,2,6, 10,11,14
A	WO 94 03515 A (MILES INC ;BAYER AG (DE); LAMBERTS WILHELM (DE); EISEN NORBERT (DE) 17 February 1994 cited in the application see page 2, line 31 - page 7, line 15 see page 11, line 6 - page 12, line 32 see claims 1-4,8,9,11 -----	1,4,5, 11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5173517 A	22-12-92	JP 3091522 A	17-04-91
EP 0599496 A	01-06-94	AU 668222 B	26-04-96
		AU 5044293 A	09-06-94
		CA 2109775 A	28-05-94
		CN 1089959 A	27-07-94
		JP 6211957 A	02-08-94
		US 5428104 A	27-06-95
EP 0617068 A	28-09-94	DE 4309691 A	29-09-94
		CA 2119479 A	26-09-94
		FI 941344 A	26-09-94
WO 9403515 A	17-02-94	AT 139789 T	15-07-96
		AU 4571893 A	03-03-94
		CA 2141735 A	17-02-94
		CZ 9500215 A	13-09-95
		DE 59303088 D	01-08-96
		EP 0654054 A	24-05-95
		ES 2088679 T	16-08-96
		FI 950461 A	02-02-95
		HU 69073 A	28-08-95
		JP 7508068 T	07-09-95
		SI 9300412 A	31-03-94
		US 5602190 A	11-02-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 97/02767

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/40 C08J9/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C08J

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 8, 23. August 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 73906k, XP000405924 siehe Zusammenfassung & JP 04 351 620 A (ACHILLES CORP.) 7. Dezember 1992	1-4,7,10
A	US 5 173 517 A (KUROISHI KAZUYOSHI ET AL) 22. Dezember 1992 siehe Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 49 siehe Spalte 3, Zeile 12 - Spalte 5, Zeile 18 siehe Beispiele 1-4,7,10-12; Tabelle 1 siehe Ansprüche 1,4	1-4,6, 10,14



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 nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15. 09. 97

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

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/02767

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 599 496 A (ICI PLC) 1.Juni 1994 siehe Seite 1, Zeile 37 - Zeile 57 siehe Seite 4, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 28 siehe Beispiele 3,4; Tabellen 3,4 ---	1-6,10
A	EP 0 617 068 A (BAYER AG) 28.September 1994 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 49 siehe Beispiele 7,8 siehe Ansprüche 4,8,9 ---	1,2,6, 10,11,14
A	WO 94 03515 A (MILES INC ;BAYER AG (DE); LAMBERTS WILHELM (DE); EISEN NORBERT (DE) 17.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 31 - Seite 7, Zeile 15 siehe Seite 11, Zeile 6 - Seite 12, Zeile 32 siehe Ansprüche 1-4,8,9,11 -----	1,4,5, 11,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5173517 A	22-12-92	JP 3091522 A	17-04-91
EP 0599496 A	01-06-94	AU 668222 B	26-04-96
		AU 5044293 A	09-06-94
		CA 2109775 A	28-05-94
		CN 1089959 A	27-07-94
		JP 6211957 A	02-08-94
		US 5428104 A	27-06-95
EP 0617068 A	28-09-94	DE 4309691 A	29-09-94
		CA 2119479 A	26-09-94
		FI 941344 A	26-09-94
WO 9403515 A	17-02-94	AT 139789 T	15-07-96
		AU 4571893 A	03-03-94
		CA 2141735 A	17-02-94
		CZ 9500215 A	13-09-95
		DE 59303088 D	01-08-96
		EP 0654054 A	24-05-95
		ES 2088679 T	16-08-96
		FI 950461 A	02-02-95
		HU 69073 A	28-08-95
		JP 7508068 T	07-09-95
		SI 9300412 A	31-03-94
		US 5602190 A	11-02-97