

(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  
19. Oktober 2006 (19.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/108833 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 18/10 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)  
C08G 18/42 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft;  
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/061506

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. April 2006 (11.04.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102005017363.2 14. April 2005 (14.04.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHMANN, Pit [DE/DE]; Johannistorwall 30, 49074 Osnabrück (DE). MALOTKI, Peter [DE/DE]; Lerchenweg 2, 49448 Lemförde (DE). HENSIEK, Rainer [DE/DE]; Bergfeld 5, 49328 Melle (DE). SCHÖN, Lars [DE/DE]; Sebrinksheide 17, 48529 Nordhorn (DE).

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: METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE AND POLYISOCYANURATE RIGID FOAM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN- UND POLYISOCYANURAT-HART-SCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyurethane or polyisocyanurate rigid foam by reacting polyisocyanates a) with compounds comprising at least two hydrogen atoms reactive with isocyanate groups b) in the absence of foaming agents. Said method is characterised in that c) the polyisocyanates used are a) prepolymers containing isocyanate groups and having an NCO content of between 25 and 31 wt. % in relation to the weight of the prepolymer, said prepolymers being produced by reacting ai) mixtures of monomer and polymer diphenylmethane diisocyanate with at least one compound comprising more than one hydrogen atom aii) reactive with isocyanate groups, and the compounds comprising at least two hydrogen atoms reactive with isocyanate groups b) contain at least one polyester alcohol bi) containing at least one hydrophobic initial constituent.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- bzw. Polyisocyanurathart-schaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten a) mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) in Anwesenheit von Treibmitteln c), dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate a) Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere, mit einem NCO-Gehalt im Bereich von 25 bis 31 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, hergestellt durch Umsetzung von ai) Mischungen aus monomerem und polymerem Diphenylmethandiisocyanat mit mindestens einer Verbindung mit mehr als einem mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatom aii), eingesetzt werden, und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, b) mindestens einen Polyesteralkohol bi), der mindestens eine Ausgangskomponente enthält, die hydrophob ist, enthalten.

WO 2006/108833 A1

## Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe sind seit langem bekannt und werden in der Technik breit eingesetzt. Ein wesentliches Einsatzgebiet der Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe sind Verbundelemente.

Die Herstellung von Verbundelementen aus insbesondere metallischen Deckschichten und einem Kern aus Schaumstoffen auf Isocyanatbasis, zumeist Polyurethan- (PUR) oder Polyisocyanurat-(PIR) Schaumstoffen, häufig auch als Sandwichelemente bezeichnet, auf kontinuierlich arbeitenden Doppelbandanlagen wird gegenwärtig in großem Umfang praktiziert. Neben Sandwichelementen zur Kühlhausisolierung gewinnen Elemente mit farbigen Deckschichten zur Gestaltung von Fassaden verschiedenster Gebäude immer mehr an Bedeutung. Als Deckschichten werden dabei neben beschichteten Stahlblechen auch Edelstahl-, Kupfer- oder Aluminiumbleche eingesetzt. Insbesondere bei den Fassadenelementen spielt die Haftung zwischen Schaum und der Deckschicht eine entscheidende Rolle. Bei einem dunklen Farbton kann sich die isolierte äußere Deckschicht leicht auf Temperaturen um 80°C aufheizen. Bei einer unzureichenden Haftung des Schaums an der Deckschicht entstehen auf der Oberfläche Ausbeulungen, die durch Schaumablösungen vom Blech hervorgerufen werden und die Fassade unansehnlich machen sowie die Statik der Konstruktion negativ beeinflussen können. Solche Ausbeulungen können auch durch Bodenstörungen des Schaums auf der Blechunterseite hervorgerufen werden. Typische Bodenstörungen sind beispielsweise Lunker, die zum Beispiel durch Kontaminationen auf der Blechrückseite hervorgerufen werden können. Zur Beseitigung dieser Probleme werden schon bei der Coil-Herstellung Haftvermittlerlacke aufgetragen. Aus verfahrenstechnischen Gründen sind jedoch in den Haftvermittlerlacken Zusatzstoffe wie Fließhilfsmittel, Hydrophobiermittel, Entlüfter und Ähnliches enthalten. Diese Zusatzstoffe stören den Polyurethanschäumprozess zum Teil erheblich. Hinzu kommen Wechselwirkungen im Stahlcoil zwischen Gutseiten- und Rückseitenlack. Die so zusätzlich auf die Rückseite übertragenen Substanzen haben häufig ebenfalls einen negativen Einfluss auf den PUR-Schäumprozess und führen zu ungewünschten Effekten wie beispielsweise Lunker im Sandwichelement. Auch die bekannte Corona-Behandlung der Deckschichten reicht in vielen Fällen nicht aus, um diese Störungen zu beseitigen. Weiterhin ist es möglich, dass die Temperatur des Doppelbandes nicht optimal auf das jeweilige System abgestimmt ist. Dies gilt insbesondere bei Anfahrvorgängen in der Produktion; wenn noch kein stationärer Zustand erreicht ist. Dieses kann ebenfalls einen negativen Einfluss auf den Schäumprozess und die Haftung des Schaums zu den metallischen Deckschichten haben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Polyurethan- bzw. Polyisocyanuratsystem zur Verfügung zu stellen, welches auch bei schwankenden äußeren Einflüssen und Produktionsbedingungen eine gleichbleibend hohe Qualität der produzierten Sandwichelemente sicherstellt. Dabei sollte insbesondere eine gute Haftung des Schaums zu den Deckschichten, auch über einen langen Zeitraum, sichergestellt, Bodenstörungen minimiert sowie ein möglichst hoher Umsatz der Isocyanatgruppen erreicht werden.

Die Aufgabe konnte überraschend gelöst werden, indem als Polyisocyanate Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere eingesetzt werden und die Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffen mindestens einen Polyesteralkohol enthalten, der unter Mitverwendung mindestens einer hydrophoben Einsatzkomponente hergestellt wurde.

Der Einsatz von Isocyanatprepolymeren zur Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurathartschaumstoffen ist bekannt. US 5164422 beschreibt den Einsatz von Isocyanatprepolymeren mit R11 als Treibmittel zur Verbesserung der Dämmeigenschaften der Schaumstoffe. EP 320134 beschreibt den Einsatz von Isocyanatprepolymeren mit R11 als Treibmittel zur Verbesserung der Verträglichkeit von A- und B-Komponente. Ebenfalls bessere Verarbeitungseigenschaften durch den Einsatz von Isocyanatprepolymeren wurden in US 5254600 gezeigt. Eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit der Hartschaumstoffe durch den Einsatz von Isocyanatprepolymeren wurde in EP 394736 gezeigt. JP 2000-264945 beschreibt Sandwichelemente mit guten Oberflächen durch den Einsatz von Isocyanatprepolymeren. In WO 240566 ist der Einsatz von Isocyanatprepolymeren zur Verbesserung der flammhemmenden Eigenschaften sowie der Mechanik des Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaums beschrieben.

Es wird jedoch in keinem der genannten Dokumente beschrieben oder auch nur nahegelegt, dass durch den Einsatz von Prepolymeren mit den von uns beanspruchten Eigenschaften in Verbindung mit der Verwendung der Polyesteralkohole bi) die Aufgabe der vorliegenden Erfindung gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten a) mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) in Anwesenheit von Treibmitteln c), dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate a) Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere auf Basis von monomerem (MMDI) und polymerem Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) mit einem NCO-Gehalt im Bereich von 25 bis 31 Gew.-%, vorzugsweise 26 – 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 28-29 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, hergestellt durch Umsetzung von ai) Mischungen aus monomerem und polymerem Diphenyl-

## 3

methandiisocyanat mit aii) mindestens einer Verbindung mit mehr als einem mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatom, eingesetzt werden und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens einen Polyesteralkohol bi), der unter Verwendung mindestens einer Ausgangskomponente, die hydrophob ist, hergestellt wurde, enthalten.

Durch den erfindungsgemäßen NCO-Gehalt werden Verbesserungen in den Verarbeitungseigenschaften des Systems erreicht, beispielsweise eine verringerte Bodenstöranfälligkeit und eine verbesserte Haftung, und es werden für den Fall der Herstellung von Polyisocyanurathartschaumstoffen auch noch ausreichend PIR-Strukturen gebildet, um einen hervorragenden Flammenschutz zu erreichen. Wird der NCO-Gehalt der Prepolymere unter den angegebenen Bereich abgesenkt, stehen nicht mehr genügend Isocyanatgruppen für die PIR-Reaktion zur Verfügung, und die flammhemmenden Eigenschaften des Schaumstoffes verschlechtern sich. Weiterhin steigt bei NCO-Gehalten von kleiner 26 Gew.-% die Viskosität des Prepolymers stark an, sodass die Verarbeitbarkeit des Systems beeinträchtigt wird.

Die Herstellung der als Polyisocyanate a) eingesetzten Prepolymere erfolgt nach üblichem Verfahren durch Umsetzung eines Überschusses einer Isocyanatkomponente ai) mit einer Polyolkomponente aii), wobei der NCO-Wert der Prepolymere 25-31 Gew.-%, bevorzugt 26-30 Gew.-%, besonders bevorzugt 28-29 Gew.-% beträgt.

Als Isocyanatkomponente ai) für die Herstellung der Prepolymere werden monomeres MDI oder Gemische aus monomerem und polymerem MDI eingesetzt. Derartige Gemische werden auch als Roh-MDI bezeichnet. Vorzugsweise haben diese Gemische einen NCO-Gehalt von 29-33 Gew.-%, und einen Anteil an 2-Kern MDI von  $41 \pm 5$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des PMDI.

Als monomeres MDI können 4,4'-MDI, 2,4'-MDI und 2,2'-MDI sowie beliebige Mischungen der genannten Isomere eingesetzt werden. Es ist weiterhin möglich, das monomere MDI durch Einbau von funktionellen Gruppen zu modifizieren. Dies kann dazu dienen, das monomere MDI zu verflüssigen, es können jedoch auch gezielt die Eigenschaften des MDI verändert werden. Als funktionelle Gruppen können beispielsweise Allophanat-, Uretidion- oder Isocyanuratgruppen in das MDI eingebaut werden. Weiterhin können TDI, HDI, NDI und IPDI als Isocyanate eingesetzt werden.

Aus Gründen der Verarbeitbarkeit auf dem Doppelband sollte die Viskosität des Prepolymers bei 25°C im Bereich zwischen 100 - 3000 mPas, bevorzugt 200 - 1500 mPas, besonders bevorzugt 300 - 1200 mPas liegen. Das Prepolymer sollte weiterhin einen Gehalt an monomerem MDI von 28 bis 38 Gew.-%, bevorzugt 28-29 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, aufweisen.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen aii) für die Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere a) werden insbesondere multifunktionelle Alkohole eingesetzt. Vorzugsweise kommen Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole zum Einsatz. Insbesondere werden 1,5- bis 3-funktionelle, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5-funktionelle Polyether- und/oder Polyesteralkohole eingesetzt. Bei Verwendung von Alkoholen mit höheren Funktionalitäten würde die Viskosität der Prepolymere zu stark ansteigen.

Die als Komponente aii) eingesetzten Polyesteralkohole haben vorzugsweise eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 50 und 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt 100 und 300 mg KOH/g, und insbesondere 150 und 250 mg KOH/g.

Die Polyesteralkohole aii) werden zumeist auf üblichem Wege durch Umsetzung von multifunktionellen Alkoholen mit multifunktionellen Carbonsäuren oder Carbonsäurederivaten, insbesondere Anhydriden, hergestellt. Als Alkohole werden zumeist 2- oder 3-funktionelle Alkohole eingesetzt, beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan und/oder Butandiol. Als Carbonsäuren werden vorzugsweise Adipinsäure, Phthalsäure und/oder Phthalsäureanhydrid eingesetzt.

Die als Komponente aii) eingesetzten Polyetheralkohole haben vorzugsweise eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 50 und 300 mgKOH/g, insbesondere 80 und 250 mg KOH/g.

Die Polyetheralkohole aii) werden vorzugsweise durch Anlagerung von Alkylenoxiden an 2- und/oder 3-funktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von 62 bis 400 hergestellt. Als Alkylenoxide werden zumeist Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt. Als Alkohole können beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder beliebige Mischungen aus diesen Alkoholen eingesetzt werden. Die Anlagerung der Alkylenoxide an die Startsubstanzen erfolgt auf üblichem Wege, zumeist unter Verwendung von basischen Katalysatoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bei der Herstellung der Polyesteralkohole aii) auch hydrophobe Einsatzstoffe mitverwendet. Bei den hydrophoben Stoffen handelt es sich um wasserunlösliche Stoffe die einen unpolaren organischen Rest enthalten sowie über mindestens eine reaktive Gruppe aus der Reihe Hydroxyl, Carbonsäure, Carbonsäureester oder Mischungen derer verfügen. Das Äquivalentgewicht der hydrophoben Materialien liegt zwischen 130 und 1000. Verwendet werden können zum Beispiel Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure oder Linolsäure sowie Fette und Öle wie zum Beispiel Rizinusöl, Maisöl, Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl, Kokosnussöl, Olivenöl oder Tallöl. Wenn hyd-

rophobe Einsatzstoffe mitverwendet werden, kommen Sie in einer Menge von 1-20 Mol-%, bevorzugt 4-15 Mol%, bezogen auf den Polyesteralkohol, zum Einsatz.

5 Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) zur Herstellung der Polyurethane und/oder Polyisocyanurate kommen vorzugsweise Alkohole, insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole, zum Einsatz. Die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) enthalten mindestens einen Polyesteralkohol bi), der unter Verwendung von hydrophoben Einsatzstoffen hergestellt wurde. Diese Polyesteralkohole entsprechen in ihrem Aufbau den zur Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden  
10 Prepolymere verwendeten hydrophoben Polyesteralkoholen aii). Die Polyesteralkohole aii) und bi) können verschieden oder identisch sein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polyesteralkohole aii) und bi) identisch.

15 Der Polyesteralkohol bi) kann als alleinige Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden neben dem Polyesteralkohol bi) weitere Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

20 Die in Kombination mit den Polyesteralkoholen bi) eingesetzten Polyole können Polyetheralkohole bii) und/oder Polyesteralkohole biii) sein.

25 Bei den Polyetheralkoholen bii) handelt es sich bevorzugt um solche mit einer Funktionalität von 2 bis 3 und einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 50 und 300 mg KOH/g, wie sie zur Herstellung der Prepolymere eingesetzt werden und oben beschrieben sind.

30 Bei den Polyesteralkoholen biii) handelt es sich vorzugsweise um 1,5- bis 3-, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5-funktionelle mit einer Hydroxylzahl im Bereich zwischen 50 und 400 mg KOH/g, wie sie auch zur Herstellung der Prepolymere eingesetzt werden können und oben beschrieben sind. Die Polyesteralkohole biii) werden ohne Mitverwendung einer hydrophoben Einsatzkomponente hergestellt.

35 In einer besonderen Ausführungsform sind sowohl die zur Herstellung der Prepolymere verwendeten Polyesteralkohole aii) als auch die in der Komponente b) eingesetzten Polyesteralkohole bi) frei von Terephthalsäure.

40 Die Anteile der Polyole bi), bii) und biii) betragen vorzugsweise bi) 20-90 Gew.-%, bii) 5-30 Gew.-%, biii) 0-90 Gew.-% und besonders bevorzugt bi) 20-90 Gew.-%, bii) 5-30 Gew.-% und biii) 5-90 Gew.-% wobei die Summe aus bi), bii) und biii) 100 beträgt.

Als Polyetheralkohole bii) können zusätzlich zu den oben beschriebenen Polyetheralkoholen oder an Stelle der oben beschriebenen Polyetheralkohole auch Polyetheralkohole eingesetzt werden, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen Anwendung finden. Dabei handelt es sich um Polyetheralkohole, die eine Funktionalität von mindestens 2 bis 6 und eine Hydroxylzahl größer 250 mg KOH/g aufweisen und, wie auch die in der Komponente aii) eingesetzten Polyetheralkohole, nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen in Gegenwart von basischen Katalysatoren, insbesondere Alkalihydroxiden, hergestellt werden. Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Als Startermoleküle kommen in Betracht: Wasser, Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin und Trialkanolamine wie z.B. Triethanolamin und Ammoniak sowie Toluylendiamin und Diaminodiphenylmethan.

Vorzugsweise können mehrwertige, insbesondere zwei- bis achtwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose, mehrwertige Phenole, wie z.B. 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan und 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan-2,2, Resole, wie z.B. oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd und Mannich-Kondensate aus Phenolen, Formaldehyd und Dialkanolaminen sowie Melamin eingesetzt werden.

Die Polyesteralkohole biii) können, wie bei der Behandlung der Komponente ai) ausgeführt, durch Umsetzung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise in Gegenwart von Treibmitteln c) sowie Katalysatoren, Flammenschutzmitteln und üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen durchgeführt. Zu diesen Verbindungen ist im einzelnen folgendes zu sagen.

Als Treibmittel c) kann Wasser verwendet werden, das mit Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid reagiert. Weiterhin können Carbonsäuren, bevorzugt Ameisensäure und/oder Essigsäure als chemisches Treibmittel eingesetzt werden. In Kombination mit oder vorzugsweise an Stelle von Wasser können auch sogenannte physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um gegenüber den Einsatzkomponenten inerte Verbindungen, die zumeist bei Raumtemperatur flüssig sind und bei den Bedingungen der Urethanreaktion verdampfen. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt dieser Verbindungen unter 50°C. Zu den physikalischen Treibmitteln zählen auch Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind und unter Druck in

die Einsatzkomponenten eingebracht bzw. in ihnen gelöst werden, beispielsweise Kohlendioxid, niedrigsiedende Alkane und Fluoralkane.

Die physikalischen Treibmittel werden zumeist ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend  
5 Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, Fluoralkane mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, und Tetraalkylsilane mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Tetramethylsilan.

Beispielhaft seien genannt Propan, n-Butan, iso- und Cyclobutan, n-, iso- und Cyclopentan, Cyclohexan, Dimethylether, Methylethylether, Methylbutylether, Ameisensäuremethylester, Aceton, sowie Fluoralkane, wie Trichlorfluormethan (R11), Dichlorfluormethan (141b), 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (365 mfc), 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (245fa) und 1,1,1,2-Tetrafluorethan (134a). Die genannten physikalischen Treibmittel  
10 können allein oder in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Isomere des Pentans, insbesondere Cyclopentan und n-Pentan, besonders bevorzugt n-Pentan, eingesetzt.

Bevorzugt ist weiterhin, als chemisches Treibmittel Carbonsäuren, bevorzugt Ameisensäure, und als physikalisches Treibmittel Wasserstofffluorkohlenwasserstoffe einzusetzen  
20

Weiterhin ist bevorzugt, dass als chemisches Treibmittel Wasser und als physikalisches Treibmittel Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Homologe des Pentan, besonders bevorzugt n-Pentan verwendet werden.  
25

Weiterhin ist bevorzugt, dass als chemisches Treibmittel Carbonsäuren, bevorzugt Ameisensäure, und als physikalisches Treibmittel Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Homologe des Pentan, besonders bevorzugt n-Pentan verwendet werden.

30 Die eingesetzten Treibmittel sind vorzugsweise frei von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW), bevorzugt frei von FCKW und FKW, besonders bevorzugt frei von FCKW, FKW und HFKW.

Die Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaumstoffe enthalten weiterhin Flammenschutzmittel. Vorzugsweise werden bromfreie Flammenschutzmittel eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Flammenschutzmittel enthaltend Phosphoratome wie beispielsweise Trischlorisopropylphosphat, Diethylethanphosphonat, Triethylphosphat, Diphenylkresylphosphat und alkoxylierte Alkyl-Phosphonsäuren wie z.B. Exolit OP 560.  
35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden ausschließlich halogenfreie  
40 Flammenschutzmittel eingesetzt.

Als Katalysatoren werden insbesondere Verbindungen eingesetzt, welche die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen stark beschleunigen. Solche Katalysatoren sind zumeist stark basische Amine, wie z.B. tertiäre aliphatische Amine, Imidazole, Amidine, sowie Alkanolamine, und/oder metallorganische Verbindungen, insbesondere solche auf Basis von Zinn.

Falls in den Hartschaumstoff Isocyanuratgruppen eingebaut werden sollen, werden spezielle Katalysatoren benötigt. Als Isocyanurat-Katalysatoren werden üblicherweise Metallcarboxylate, insbesondere Kaliumformiat, Kaliumacetat und Kaliumoktoat, die äquivalenten Ammoniumsalze sowie deren Lösungen, eingesetzt.

Die Katalysatoren können, je nach Erfordernis, allein oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe kommen die für diesen Zweck an sich bekannten Stoffe, beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Hydrolyseschutzmittel, Antistatika, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Mittel zum Einsatz.

Zur Herstellung der Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis werden die Polyisocyanate a) und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass der Isocyanatindex im Falle der Polyurethan-Schaumstoffe in einem Bereich zwischen 100 und 220, vorzugsweise zwischen 105 und 180, liegt. Bei der Herstellung von Polyisocyanuratschäumen kann auch mit einem Index von > 180, vorzugsweise 200-500, bevorzugt 225-400, besonders bevorzugt 280-400, gearbeitet werden.

Die Polyurethan-bzw. Polyisocyanurat-Hartschaumstoffe können diskontinuierlich oder kontinuierlich mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen hergestellt werden. Die Vermischung der Ausgangskomponenten kann mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen erfolgen.

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen PUR-Hartschaumstoffe nach dem Zweikomponenten-Verfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren werden die Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen den Treibmitteln, den Katalysatoren sowie den weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen zu einer sogenannten Polyolkomponente vermischt und diese mit den Polyisocyanaten oder Mischungen aus den Polyisocyanaten und gegebenenfalls Treibmitteln zur Umsetzung gebracht.

Die Ausgangskomponenten werden zumeist bei einer Temperatur von 15 bis 35°C, vorzugsweise von 20 bis 30°C gemischt. Das Reaktionsgemisch kann mit Hoch- oder Niederdruckdosiermaschinen vermischt werden.

- 5 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Hartschaumstoffe auf kontinuierlich arbeitenden Doppelbandanlagen hergestellt. Hier werden, bevorzugt mit einer Hochdruckmaschine, die Polyol- und Isocyanatkomponente dosiert und in einem Mischkopf vermischt. Dem Polyolgemisch können zuvor mit separaten Pumpen Katalysatoren und/oder Treibmittel zudosiert werden. Das Reaktionsgemisch wird kontinuierlich auf
- 10 die untere Deckschicht aufgetragen. Die untere Deckschicht mit dem Reaktionsgemisch und die obere Deckschicht laufen in das Doppelband ein. Hier schäumt das Reaktionsgemisch auf und härtet aus. Nach dem Verlassen des Doppelbandes wird der endlose Strang in den gewünschten Abmessungen zerschnitten. Auf diese Weise können Sandwichelemente mit metallischen Deckschichten oder Dämmelemente mit flexiblen Deckschichten hergestellt werden
- 15

- Die Verbundelemente können auch diskontinuierlich hergestellt werden. Die Ausgangskomponenten werden dabei zumeist bei einer Temperatur von 15 bis 35°C, vorzugsweise von 20 bis 30°C gemischt. Das Reaktionsgemisch kann mit Hoch- oder
- 20 Niederdruckdosiermaschinen in geschlossene Stützwerkzeuge gegossen werden.

Die Dichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hartschaumstoffe beträgt 10 bis 400 kg/m<sup>3</sup>, vorzugsweise 20-200, insbesondere 30 bis 100 kg/m<sup>3</sup>.

- 25 Die Dicke der Verbundelemente beträgt üblicherweise 5 bis 300 mm, bevorzugt 5 bis 250 mm.

- Nähere Angaben über die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Ausgangsstoffe, Treibmittel, Katalysatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, „Polyurethane“ Carl-Hanser-Verlag München, 1. Auflage, 1966, 2. Auflage, 1983 und 3. Auflage, 1993.
- 30

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren konnten unter konstanten Verarbeitungsbedingungen eine Verbesserung der Haftung, eine geringere Bodenstörempfindlichkeit sowie ein signifikant höherer Umsatz der NCO-Gruppen, besonders auch in der Randzone der Sandwichelemente, festgestellt werden. Ein möglichst hoher Umsatz der NCO-Gruppen ist erforderlich, da ein unvollständiger Umsatz, besonders in der Randzone, eine Untervernetzung des Schaums zur Folge hat, die für lokale Schwachstellen bezüglich der Mechanik des Schaums verantwortlich sein kann. Das Brandverhalten sowie die Wärmeleitfähigkeit des Schaums blieben unverändert. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnten bei schwankenden Produktionsbedingungen die damit im
- 35
- 40 Normalfall einhergehende Erhöhung der Bodenstöranfälligkeit, die Verschlechterung

der Haftung des Schaums zu metallischen Deckschichten sowie ein verminderter Umsatz der Isocyanatgruppen vermieden werden.

Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben werden.

5

#### Eingesetzte Rohstoffe

- Polyesterol 1 hergestellt aus Phthalsäureanhydrid und Diethylenglycol, Funktionalität 2, OHZ 250 mg KOH/g
- 10 - Polyesterol 2 hergestellt aus Phthalsäureanhydrid, Diethylenglycol, Monoethylenglycol und Ölsäure, Funktionalität 1,8, OHZ 200 mg KOH/g
- Polyetherol 1 hergestellt aus Propylenglycol und Propylenoxid, Funktionalität 2, OHZ 100 mg KOH/g
- Polyetherol 2 hergestellt aus Monoethylenglycol und Ethylenoxid, Funktionalität
- 15 2, OHZ 200 mg/KOH/g
- Flammschutzmittel TCPP (Trischlorisopropylphosphat)
- Stabilisator Tegostab® B 8443 (Degussa)
- Katalysator 1 Trimerisierungskatalysator (Salz einer Carbonsäure gelöst in Poly-
- 20 ol)
- Katalysator 2 aminhaltiger PUR-Katalysator
- Treibmittel 1 n-Pentan
- Treibmittel 2 ZM 99 (Wasser in Propylenglycol)
- 25 - Isocyanat 1 monomeres MDI (Lupranat® ME, BASF AG)
- Isocyanat 2 polymeres MDI (Lupranat® M 20W bzw. Lupranat® M 20S, BASF AG)
- Isocyanat 3 polymeres MDI (Lupranat® M 50, BASF AG)
- Isocyanat 4 polymeres MDI (Lupranat® M 70R, BASF AG)
- Isocyanat 5 polymeres MDI (Lupranat® M 200R, BASF AG)

30

#### Herstellung der Prepolymere

##### Beispiel 1

- 35 100 Teile Isocyanat 2 wurden in einem Rundkolben vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Unter Stickstoff wurden 11,7 Teile Polyesterol 2 zugegeben und anschließend 2 Stunden bei 80°C gerührt. Das Prepolymer (Nummer 1) wurde abgekühlt und die Viskosität und der NCO-Gehalt bestimmt.
- 40 Das Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 26,3 Gew.-%, und eine Viskosität bei 25°C von 1780 mPas.

## Beispiel 2

100 Teile Isocyanat 2 wurden in einem Rundkolben vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Unter Stickstoff wurden 8 Teile Polyesterol 2 zugegeben und anschließend 2 Stunden bei 80°C gerührt. Das Prepolymer (Nummer 2) wurde abgekühlt und die Viskosität, der NCO-Gehalt sowie die Kernverteilung bestimmt.

Das Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 28,2 Gew.-%, eine Viskosität bei 25°C von 910 mPas und einen Gehalt an 2-Kern-MDI von 34,6 Gew.-%.

10

## Beispiel 3

100 Teile Isocyanat 2 wurden in einem Rundkolben vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Unter Stickstoff wurden 4,5 Teile Polyesterol 2 sowie 4,5 Teile Polyetherol 1 zugegeben und anschließend 2 Stunden bei 80°C gerührt. Das Prepolymer (Nummer 9) wurde abgekühlt und die Viskosität und der NCO-Gehalt bestimmt.

Das Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 27,8 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C von 860 mPas und einen Gehalt an 2-Kern-MDI von 33,1 Gew.-%.

20

Alle weiteren Prepolymere wurden nach dem gleichen Verfahren hergestellt. Die Menge an Polyolkomponente wurde dabei je nach gewünschtem Ziel NCO-Wert variiert.

Prepolymer-Nr.	Iso-Komp.	Polyol-Komp.	NCO [%]	Viskosität [25°C, mPas]	Zweikern-Anteill [Gew.-%]
1	Isocyanat 2	Polyesterol 2	26,3	1780	n.b.
2	Isocyanat 2	Polyesterol 2	28,2	910	34,6
3	Isocyanat 2	Polyesterol 2	29,4	540	n.b.
4	Isocyanat 1	Polyesterol 2	27,5	Fest, (20 bei 75°C)	80,4
5	Isocyanat 4	Polyesterol 2	27,5	3400	24,3
6	Isocyanat 5	Polyesterol 2	27,4	14100	17,2
7	Isocyanat 2	Polyetherol 1	28,0	620	35,6
8	Isocyanat 2	Polyetherol 2	28,2	660	35,1
9	Isocyanat 2	Polyesterol 2 + Polyetherol 1	27,8	860	33,1

25 Tabelle 1. Bestandteile der Prepolymere und analytische Daten (n.b. = nicht bestimmt)

Die Viskosität der Prepolymere wurde mit einem Haake VT 500 Rotationsviskosimeter bei 25°C direkt nach Beendigung der Prepolymersynthese bestimmt (angegebene



	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Stabilisator	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Katalysator 1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Katalysator 2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Treibmittel 1	13	14	14	14	14	14	14	14	14
Treibmittel 2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Isocyanat 3	190								
Prepolymer 2		210							210
Prepolymer 4			210						
Prepolymer 5				210					
Prepolymer 6					210				
Prepolymer 7						210			
Prepolymer 8							210		
Prepolymer 9								210	
Index	340	340	330	330	330	335	340	333	330
Haftung [N/mm <sup>2</sup> ]	0,11	0,15	0,14	0,18	0,16	0,16	0,15	0,16	0,12
Anzahl der Bodenstörungen	mittel	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	mittel
NCO-Umsatz (Mitte)	91%	94%	93%	95%	93%	94%	94%	95%	93%
NCO-Umsatz (Rand)	85%	89%	88%	87%	89%	88%	88%	89%	87%

- 5 Tabelle 2 Verschäumte Lupranat<sup>®</sup> M 50 (Vergleichsbeispiel 1) sowie Prepolymer-systeme unter konstanten Versuchsbedingungen. Die Sandwichelemente zur Beurteilung der Bodenstörungen wurden mit einer Doppelbandtemperatur von 60°C und konstanter Blechqualität produziert. Die Wärmeleitfähigkeit (21,4 mW/mK bei 23 °C nach DIN 52612) der Systeme 1-9 war identisch.

	10	11	12	13
Polyesterol 1	48	48	48	48
Polyesterol 2	20	20	20	20
Polyetherol 2	10	10	10	10
Flammschutzmittel	20	20	20	20
Stabilisator	2	2	2	2

	10	11	12	13
Katalysator 1	1,5	1,5	1,5	1,5
Katalysator 2	1,5	1,5	1,5	1,5
Treibmittel 1	13	14	13	14
Treibmittel 2	0,7	0,7	0,7	0,7
Isocyanat 3	190		190	
Prepolymer 2		210		210
Index	340	340	340	340
Haftung [N/mm <sup>2</sup> ]	0,08	0,12	0,07	0,1
Anzahl der Bodenstörungen	hoch	mittel	hoch	mittel

Tabelle 3. Beispiele für den Einfluss von nicht konstanten Verarbeitungsbedingungen: Doppelbandtemperatur von 55°C (Beispiele 1 und 2) sowie Einsatz von kontaminierten Blechen (Beispiele 3 und 4).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- bzw. Polyisocyanurathartschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten a) mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) in Anwesenheit von Treibmitteln c), dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate a) Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere, mit einem NCO-Gehalt im Bereich von 25 bis 31 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, hergestellt durch Umsetzung von ai) Mischungen aus monomerem und polymerem Diphenylmethandiisocyanat mit mindestens einer Verbindung mit mehr als einem mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatom aii), eingesetzt werden, und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, b) mindestens einen Polyesteralkohol bi), der mindestens eine Ausgangskomponente enthält, die hydrophob ist, enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere einen NCO-Gehalt im Bereich von 26 – 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere einen Gehalt an 2-Kern Diphenylmethandiisocyanat von 28 bis 38 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, bevorzugt 30 bis 36-Gew% aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gemische aus monomerem und polymerem Diphenylmethandiisocyanat ai) einen NCO-Gehalt von 29 bis 33 Gew.-% aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gemische aus monomerem und polymerem Diphenylmethandiisocyanat ai) einen Anteil an monomerem 2-Kern-MDI von  $41 \pm 5$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens 2-funktionellen Polyole zur Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere Polyetheralkohole aii) sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyetheralkohole aii) eine Hydroxylzahl von 50 bis 300 mg KOH/g aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens 2-funktionellen Polyole aii) zur Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere Polyesteralkohole sind.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesteralkohole aii) eine Hydroxylzahl von 50 bis 400 mg KOH/g aufweisen.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesteralkohole aii) unter Mitverwendung mindestens einer hydrophoben Einsatzkomponente hergestellt wurden.
- 10
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyole aii) zur Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere Mischungen aus Polyetheralkoholen und Polyesteralkoholen sind.
- 15
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesteralkohol bi) eine Hydroxylzahl von 100 bis 300 mg KOH/g aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Einsatzkomponente zur Herstellung des Polyesteralkohols bi) Ölsäure ist.
- 20
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesteralkohol bi) im Gemisch mit mindestens einem Polyetheralkohol bii) und/oder mindestens einem Polyesteralkohol biii) eingesetzt wird dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesteralkohol biii) ohne die Verwendung einer hydrophoben Einsatzkomponente hergestellt wurde.
- 25
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in der Komponente b) das Polyol bi) in einer Menge von 20 - 90 Gew.-%, das Polyol bii) in einer Menge von 5 - 30 Gew.-% und biii) in einer Menge von 0 - 90 Gew.-% eingesetzt wird, wobei die Summe aus bi), bii) und biii) 100 beträgt.
- 30
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Treibmittel physikalische Treibmittel und optional chemische Treibmittel eingesetzt werden.
- 35
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als chemisches Treibmittel Wasser sowie als physikalisches Treibmittel Wasserstofffluorkohlenstoffe verwendet werden.
- 40
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als chemisches Treibmittel Carbonsäuren, bevorzugt Ameisensäure, und als physikalisches Treibmittel Wasserstofffluorkohlenwasserstoffe verwendet werden.

- 5 19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als chemisches Treibmittel Wasser und als physikalisches Treibmittel Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Homologe des Pentan, besonders bevorzugt n-Pentan verwendet werden.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass als chemisches Treibmittel Carbonsäuren, bevorzugt Ameisensäure, und als physikalisches Treibmittel Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Homologe des Pentan, besonders bevorzugt n-Pentan verwendet werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/061506

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08G18/10 C08G18/42 C08J9/00

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

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/23491 A (STIELAU) 27 April 2000 (2000-04-27) page 1, line 21 - page 3, line 18; claims 1-8; example 2 -----	1,8,10
A	EP 0 415 159 A (BAYER) 6 March 1991 (1991-03-06) page 2, line 45 - page 5, line 45 page 6, line 6 - line 16; claims 1-10; examples -----	1-7, 16-18
A	US 5 962 541 A (PETERSON ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) column 1, line 28 - column 3, line 53 column 4, line 66 - column 5, line 32; claims 1-6 -----	1-20
	-/--	

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

\* Special categories of cited documents :

*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search  <b>18 July 2006</b>	Date of mailing of the international search report  <b>28/07/2006</b>
--	---

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  <b>Bourgonje, A</b>
---	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/061506

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/40566 A (BAYER) 23 May 2002 (2002-05-23) cited in the application page 2, line 8 - page 4, line 3; claim 1; examples -----	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/061506

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0023491	A	27-04-2000	AU 4606799	08-05-2000
			EP 1137686	04-10-2001
			PT 102214	28-04-2000
<hr/>				
EP 0415159	A	06-03-1991	BR 9004194	03-09-1991
			CA 2023641	27-02-1991
			DD 298115	06-02-1992
			DE 3928330	28-02-1991
			ES 2058704	01-11-1994
			JP 2949598	13-09-1999
			JP 3097716	23-04-1991
			KR 160499	15-01-1999
			US 5028636	02-07-1991
<hr/>				
US 5962541	A	05-10-1999	NONE	
<hr/>				
WO 0240566	A	23-05-2002	AU 2953702	27-05-2002
			CA 2429021	23-05-2002
			CN 1474840	11-02-2004
			CZ 20031402	13-08-2003
			EP 1339769	03-09-2003
			HK 1062919	13-04-2006
			JP 2002155125	28-05-2002
			MX PA03004399	17-05-2004
			PL 366418	24-01-2005
			US 2002120029	29-08-2002
			ZA 200303813	17-05-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061506

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/10 C08G18/42 C08J9/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/23491 A (STIELAU) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 1, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 18; Ansprüche 1-8; Beispiel 2 -----	1,8,10
A	EP 0 415 159 A (BAYER) 6. März 1991 (1991-03-06) Seite 2, Zeile 45 - Seite 5, Zeile 45 Seite 6, Zeile 6 - Zeile 16; Ansprüche 1-10; Beispiele -----	1-7, 16-18
A	US 5 962 541 A (PETERSON ET AL) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 3, Zeile 53 Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 32; Ansprüche 1-6 -----	1-20
	-/--	

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

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  18. Juli 2006	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  28/07/2006
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  Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/061506

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/40566 A (BAYER) 23. Mai 2002 (2002-05-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 8 - Seite 4, Zeile 3; Anspruch 1; Beispiele -----	1-20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061506

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0023491	A	27-04-2000	AU	4606799 A	08-05-2000
			EP	1137686 A1	04-10-2001
			PT	102214 A	28-04-2000
EP 0415159	A	06-03-1991	BR	9004194 A	03-09-1991
			CA	2023641 A1	27-02-1991
			DD	298115 A5	06-02-1992
			DE	3928330 A1	28-02-1991
			ES	2058704 T3	01-11-1994
			JP	2949598 B2	13-09-1999
			JP	3097716 A	23-04-1991
			KR	160499 B1	15-01-1999
			US	5028636 A	02-07-1991
US 5962541	A	05-10-1999	KEINE		
WO 0240566	A	23-05-2002	AU	2953702 A	27-05-2002
			CA	2429021 A1	23-05-2002
			CN	1474840 A	11-02-2004
			CZ	20031402 A3	13-08-2003
			EP	1339769 A2	03-09-2003
			HK	1062919 A1	13-04-2006
			JP	2002155125 A	28-05-2002
			MX	PA03004399 A	17-05-2004
			PL	366418 A1	24-01-2005
			US	2002120029 A1	29-08-2002
			ZA	200303813 A	17-05-2004