

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 ⁵ : C08J 9/00, C08G 18/10, C09K 3/30 // (C08G 18/10, 101:00)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/18265 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. August 1994 (18.08.94)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00383 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1994 (10.02.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 03 849.2 10. Februar 1993 (10.02.93) DE P 43 03 848.4 10. Februar 1993 (10.02.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RATHOR AG [CH/CH]; Rüstistrasse, CH-9050 Appenzell (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULS, Mathias [DE/CH]; Mooshaldestrasse, CH-9050 Appenzell (CH). SCHUMACHER, René [CH/CH]; Stelzenrebenstrasse 1, CH-9403 Goldach (CH). (74) Anwälte: HERRMANN-TRENTHEPOHL, Werner usw.; Schaeferstrasse 18, D-44623 Herne (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, 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> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00383 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1994 (10.02.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 03 849.2 10. Februar 1993 (10.02.93) DE P 43 03 848.4 10. Februar 1993 (10.02.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RATHOR AG [CH/CH]; Rüstistrasse, CH-9050 Appenzell (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULS, Mathias [DE/CH]; Mooshaldestrasse, CH-9050 Appenzell (CH). SCHUMACHER, René [CH/CH]; Stelzenrebenstrasse 1, CH-9403 Goldach (CH). (74) Anwälte: HERRMANN-TRENTHEPOHL, Werner usw.; Schaeferstrasse 18, D-44623 Herne (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, 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>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00383 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1994 (10.02.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 03 849.2 10. Februar 1993 (10.02.93) DE P 43 03 848.4 10. Februar 1993 (10.02.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RATHOR AG [CH/CH]; Rüstistrasse, CH-9050 Appenzell (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULS, Mathias [DE/CH]; Mooshaldestrasse, CH-9050 Appenzell (CH). SCHUMACHER, René [CH/CH]; Stelzenrebenstrasse 1, CH-9403 Goldach (CH). (74) Anwälte: HERRMANN-TRENTHEPOHL, Werner usw.; Schaeferstrasse 18, D-44623 Herne (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, 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: PREPOLYMER COMPOSITION FOR INSULATING FOAMS (54) Bezeichnung: PREPOLYMERZUSAMMENSETZUNG FÜR DÄMMSCHÄUME (57) Abstract A prepolymer composition for preparing polyurethane insulating foams from pressurized containers consists of a prepolymer component with at least one polyurethane prepolymer containing 4-20 % by weight of NCO groups, and commonly used additives, as well as a propellant gas, with 0.01 to 2 % by weight of polybutadiene based on the weight of the prepolymer component. (57) Zusammenfassung Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Prepolymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen, sowie einer Treibgaskomponente besteht, mit einem Gehalt von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, an Polybutadien.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Prepolymerzusammensetzung für Dämmschäume.

Beschreibung;

Die Erfindung betrifft eine Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Prepolymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen sowie einer Treibgaskomponente besteht. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von Polybutadien als Zusatz zu Prepolymerzusammensetzungen für die Herstellung von 1K- und 2K-Polyurethandämmschäumen zur Steuerung der Zellöffnung und der Dimensionsstabilität sowie Druckdosen mit einer solchen Prepolymerzusammensetzung und gegebenenfalls einer davon getrennten Polyolkomponente zur Erzeugung von 1K- und 2K-Polyurethandämmschäumen.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung dient zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen, die vor allem zu Dämmzwecken durch Ausschäumen von Hohlräumen eingesetzt werden. Hauptsächliche Anwendungsgebiete sind das Bauwesen, aber auch technische Produkte, bei denen Hohlräume zur Vermeidung von Schwitzwassernebenstern verfüllt werden müssen. Soweit Einkomponenten-Polyurethanschäume angesprochen sind, werden diese durch Ausbringen der Prepolymerzusammensetzung aus Druckbehältern, beispielsweise Aerosoldosen, mit Hilfe von Treibmitteln an Ort und Stelle mit einem Raumgewicht von 10 bis 50 g/l ausgebracht und verarbeitet. 1K-Schäume sind feuchtigkeitshärtend, d. h. sie können allein mit Hilfe der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit und Substratfeuchte aushärten.

Zweikomponenten-Polyurethanschäume benötigen zum Aushärten der Prepolymerzusammensetzung eine zweite hydroxylhaltige Komponente, in der Regel ein Polyol, das unmittelbar vor der Schaumbildung zugesetzt werden muß. Die Aushärtung kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. Raumgewichte bei 2K-Schäumen liegen typischerweise bei 10 bis 100 g/l.

Übergangsformen zwischen 1K- und 2K-Schäumen sind möglich. In diesem Fall wird dem Prepolymer vor dem Ausbringen eine zur Umsetzung der Isocyanatgruppen nicht ausreichende Menge einer Hydroxylkomponente zugesetzt. Auch solche "1,5-K-Schäume" werden erfindungsgemäß erfaßt, ebenso solche Schäume, die mit mehr als nur einer separat zugesetzten Komponente erzeugt werden.

Herkömmliche Prepolymerzusammensetzungen für 1K- und 2K-Polyurethandämmschäume enthalten eine Prepolymerkomponente, die einen Mindestgehalt an reaktiven NCO-Gruppen aufweisen. Das Prepolymer selbst ist ein Polymer geeigneter Viskosität mit endständigen NCO-Gruppen. Die Zusammensetzung enthält eine mehr oder weniger große Menge an monomerem Isocyanat. Geeignete Isocyanate sind beispielsweise Isophorondiisocyanat, als IPDI bezeichnet, Tolylendiisocyanat, auch als TDI bezeichnet, Diisocyanatotoluol, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, als NDI bezeichnet, Triisocyanatotri-methylmethan, 1,6-Diisocyanatohexan, als HDI bezeichnet, oder 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan in roher und reiner Form oder als Gemisch. Besonders gebräuchlich ist 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan, auch als MDI bezeichnet, das sowohl in roher Form (Roh-MDI) als auch in Form der reinen 2,4- und 4,4-Isomeren oder von deren Mischungen verwandt wird. Ebenso können die beiden gebräuchlichen TDI-Isomeren allein oder in Abmischung eingesetzt werden. Zur Herstellung der Prepolymerkomponente werden solche Isocyanate mit

hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, Polyestern oder mehrwertigen Alkoholen umgesetzt, wobei darauf geachtet wird, daß das Prepolymer eine für die Zusammensetzung geeignete Viskosität erhält.

Wie bereits angesprochen, enthalten zur Herstellung von Polyurethandämmschäumen aus Druckbehältern geeignete PU-Prepolymere einen Restgehalt an nicht umgesetztem monomerem Isocyanat, der bis zu 40 % betragen kann. Dieser Restgehalt ist zumeist herstellungsbedingt, aber auch erwünscht, da es sich gezeigt hat, daß sich dieser Restgehalt positiv auf die Gebrauchsfähigkeit, insbesondere auch die Form- und Dimensionsstabilität der damit erzeugten Schäume auswirkt. Andererseits gelten monomere Isocyanate, trotz ihrer in der Regel recht niedrigen Flüchtigkeit, wegen ihrer Toxizität als kennzeichnungspflichtige Gefahrenstoffe. Für MDI, das bevorzugte Ausgangsisocyanat für 1K-Schäume, gilt ein MAK-Wert von 500 ppm. Wegen der Toxizität der Inhaltsstoffe unterliegen Emballagen, die Rückstände dieser Prepolymere enthalten, kostenträchtigen Beschränkungen bei der Entsorgung.

Zwar ist es möglich, monomerarme oder auch im wesentlichen monomerfreie Prepolymere mit niedrigen Restmonomergehalten herzustellen, jedoch hat die geringe Gebrauchsfähigkeit, insbesondere das Schrumpfverhalten daraus hergestellter Schäume den Einsatz solcher Prepolymerzusammensetzungen bislang verhindert. Monomerarme Prepolymere können beispielsweise durch Entzug des Monomeren durch Destillation und ggf. weitere Umsetzung mit einem reaktiven hydroxylgruppenhaltigen Polyether und/oder Polyester und/oder Pflanzenöl, modifiziert wie unmodifiziert, hergestellt werden.

Angesichts der Nachteile bislang bekannter monomeres Isocyanat enthaltender PU-Prepolymerer wäre es wün-

schenswert, ein PU-Prepolymer bereitzustellen, das weniger monomeres Isocyanat als bisher enthält und trotzdem die vor allem von der Bauindustrie verlangte Dimensionsstabilität des Schaums gewährleistet. Insbesondere ist es Ziel der Erfindung, eine Prepolymerzusammensetzung für dimensionsstabile 1K- und 2K-PU-Schäume bereitzustellen, die toxische und/oder reizende Bestandteile in nur noch solch geringen Mengen enthält, die nicht mehr kennzeichnungspflichtig sind.

Des weiteren besteht ein Bedarf an die Dimensionsstabilität von Dämmschäumen fördernden Zusätzen, die sowohl bei monomerhaltigen wie monomerarmen und monomerfreien Prepolymeren eingesetzt werden können.

Dieses Ziel wird mit einer Prepolymerzusammensetzung der eingangs bezeichneten Art erreicht, die einen Gehalt von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, an Polybutadien, aufweist.

Durch den Zusatz einer geringen Menge an Polybutadien ist es möglich, das Dimensionsverhalten monomerarmer PU-Prepolymere zu verbessern und ein voll verschäumbares, im wesentlichen dimensionsstabiles und voll gebrauchsfähiges Dämmmaterial zu erhalten. Das Polybutadien kann in Verbindung mit PU-Prepolymeren aus allen üblichen Isocyanaten eingesetzt werden, ist jedoch besonders vorteilhaft in Verbindung mit PU-Prepolymeren auf HDI- und MDI-Basis.

Als geeignete Polybutadiene können insbesondere flüssige Produkte eingesetzt werden, wie sie von der Firma Hüls AG mit einer Viskosität von wenigstens 500 mPa.s bei 20° C angeboten werden. Vorzugsweise beträgt die Viskosität wenigstens 2000 mPa.s bei 20° C und insbesondere etwa 3000 mPa.s bei 20° C. Besonders geeignet ist ein unter der Bezeichnung Polyöl 130 vertriebenes flüssiges Polybutadien mit etwa 75 %

1,4-cis-Doppelbindungen, etwa 24 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % Vinyl-Doppelbindungen und einem Molekulargewicht (dampfdruckosmotisch) von etwa 3000. Der Gehalt an flüssigem Polybutadien beträgt erfindungsgemäß 0,01 bis 2 Gew.-% und vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente, der es zugemischt wird.

Geeignete Polybutadiene sind ferner solche Produkte höheren Molekulargewichts, die der Prepolymerzusammensetzung in gelöster Form zugesetzt werden können oder darin in Lösung gebracht werden können. Außerdem können höher molekulare polymere Kohlenwasserstoffe verwandt werden, die Doppelbindungen enthalten.

Das Molekulargewicht geeigneter stabilisierender Zusätze beträgt zweckmäßigerweise 1000 bis 9000, insbesondere bis 5000.

Neben reinem (flüssigem) Polybutadien können auch Copolymere von 1,3-Butadien mit anderen 1,3-Dienen verwandt werden, wie beispielsweise Isopren, 2,3-Dimethylbutadien und Piperylen, wie auch mit vinylaromatischen Verbindungen, etwa Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und Divinylbenzol. Der Gehalt an Comonomeren in den Copolymerisaten soll 50 Mol-% nicht überschreiten. Derartige Copolymerisate werden, sofern sie flüssig oder löslich sind, als unter die Bezeichnung "(flüssiges) Polybutadien" fallend angesehen.

Es wird angenommen, daß die dimensionsstabilisierende Wirkung des Polybutadiens auf dessen Fähigkeit zur Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff beruht.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Prepolymerzusammensetzung werden übliche aliphatische und aromatische Polyisocyanate verwandt.

Insbesondere werden dazu mehrfunktionelle Isocyanate mit dem Mittel 2 bis 4 Isocyanatgruppen eingesetzt, sowohl in monomerer als auch oligomerer Form. Wie eingangs festgehalten, sind diese Prepolymerzusammensetzungen selbst Reaktionsprodukte aus isocyanatgruppenhaltigen Monomeren oder Oligomeren und damit reaktiven Komponenten, insbesondere hydroxyfunktionellen Verbindungen. Als Ausgangs-Polyisocyanate kommen die eingangs genannten in Frage wie auch diejenigen, die beispielsweise in der DE-A-42 15 647 genannt sind.

Besonders geeignet für diese Prepolymerzusammensetzungen sind Isocyanat-Prepolymere auf Basis von HDI, trimerisiertem TDI, NDI, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und IPDI, die sich besonders einfach in monomerarme oder im wesentlichen monomerfreie Prepolymere überführen lassen. Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, daß der besondere Effekt der Förderung der Dimensionsstabilität nicht nur in Verbindung mit monomerarmen oder im wesentlichen monomerfreien Prepolymeren eintritt, sondern auch bei üblichen Prepolymerzusammensetzungen mit hohen Monomergehalten.

Der NCO-Gehalt in der zum Einsatz kommenden Prepolymerkomponente liegt zwischen 4 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 6 und 18 Gew.-% und insbesondere zwischen 7 und 13 Gew.-%.

Bei der Herstellung der Isocyanat-Prepolymere kommen hierfür übliche hydroxylgruppenhaltige Komponenten zum Einsatz, beispielsweise Polyether, Polyester oder auch modifizierte Pflanzenöle mit einer ausreichenden OH-Zahl, etwa im Bereich von 100 bis 300. Ricinusöl mit einer OH-Zahl von etwa 160 ist geeignet, ebenso übliche Glykole, insbesondere Polyethylenglykole.

Das monomerreduzierte Prepolymer selbst ist beispielsweise durch Entzug des Monomeren in einem Dünnschichtverdampfer erhältlich. Alternativ oder zusätzlich kann (verbliebenes) Isocyanatmonomer mit einem hydroxylgruppenhaltigen Polyether und/oder Polyester und/oder modifiziertem Pflanzenöl umgesetzt werden. Geeignete Pflanzenöle sind solche mit einer OH-Zahl von 100 bis 300, beispielsweise Ricinusöl mit einer OH-Zahl von etwa 160. Erfindungsgemäß ist es ohne weiteres möglich, mit solcherart monomerreduzierten Prepolymerkomponenten stabile Schäume zu erzielen, sofern das Polybutadien zugesetzt wird. Als monomerarm wird eine Prepolymerzusammensetzung mit weniger als 10 % Monomer, insbesondere weniger als 5 % Monomer bezeichnet, als im wesentlichen monomerfrei eine solche mit weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1 und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% Monomer, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente, d. h. die in der Zusammensetzung vorliegende reaktive isocyanathaltige Komponente.

Geeignete Ausgangs-Prepolymere für erfindungsgemäße 1K- und 2K-Schäume auf MDI-Basis sind beispielsweise von der Firma Bayer unter der Bezeichnung Desmodur E21, E23, VP LS 2905 und VP LS 2924 erhältlich, die bereits relativ monomerarm eingestellt sind. Diese Materialien haben bislang in Prepolymerzusammensetzungen für Dämmschäume aus Druckdosen gemäß TRG 300 keinen Eingang gefunden.

Als ferner geeignet für erfindungsgemäße 1K- und 2K-Schäume haben sich Ausgangs-Prepolymere auf HDI-Basis gezeigt, wie sie beispielsweise von der Firma Bayer unter der Bezeichnung Desmodur DA und N 3400 angeboten werden. Diese weisen einen Restgehalt an monomerem HDI von weniger als 0,5 Gew.-% auf. Desmodur N 3400 ist ein dimeres HDI. Auch diese Materialien sind

bislang bei der Druckdosen-Schaumherstellung nicht zum Einsatz gekommen.

Das Prepolymer kann übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Polysiloxane zur Zellregulierung, Flammschutzmittel, Weichmacher, Katalysatoren, Viskositätsregulierer, Farbstoffe, rheologiesteuernde Zusätze und dergleichen. Zweckmäßigerweise hat die Prepolymerzusammensetzung, d. h. das PU-Prepolymer einschließlich aller Zusätze ohne Treibgase, eine Anfangs-Gebrauchsviskosität bei 20° C von 5000 bis 20000 mPa.s und vorzugsweise von 8000 bis 15000 mPa.s. Erfindungsgemäß liegt der Gehalt an NCO-Gruppen im PU-Prepolymer bei 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 6 bis 18 Gew.-% und insbesondere bei 7 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Prepolymer.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung enthält insbesondere Propan, Butan und/oder Dimethylether als Treibgaskomponente. Als weitere Treibgase in der Komponente kommen Fluorkohlenwasserstoffe in Frage, die unter den in einem Druckbehälter herrschenden Druckbedingungen verflüssigbar sind, beispielsweise R 125, R 134a, R 143 und R 152a. Um den Anteil an brennbaren und halogenhaltigen Treibgasen niedrig zu halten, können weitere Gase zugesetzt werden, die unter den in der Druckdose herrschenden Druckbedingungen nicht kondensierbar sind, beispielsweise CO₂, N₂O oder N₂. Hiervon ist insbesondere CO₂ bevorzugt, da es sich z. T. in der Prepolymerkomponente lösen und dadurch zur Schaumbildung beitragen kann, daneben aber auch als gutes Treibmittel wirkt.

Die Treibgaskomponente der Prepolymerzusammensetzung macht zweckmäßigerweise 5 bis 40 Gew.-% aus. Der CO₂-Gehalt im Treibgas kann beispielsweise etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Treibgaskomponente, betragen. Der Gehalt an unter den herrschenden Druckbedingungen

nicht kondensierbaren Gasen sollte so bemessen sein, daß das auf den Leerraum des Druckbehälters bezogene Volumen einen Druck von etwa 8 bis 10 bar ergibt, je nach der einschlägigen nationalen Vorschrift für Druckbehälter (Aerosoldosen). Der Leerraum des Druckbehälters ist der Raum, der von den nicht kondensierten Bestandteilen der Prepolymerzusammensetzung eingenommen wird.

Zweckmäßigerweise wird das flüssige Butadien der Prepolymerzusammensetzung in Lösung zusammen mit einem Emulgator - beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis 80/20 - zugesetzt, vorzugsweise in Lösung mit einem hydroxylgruppenhaltigen Pflanzenöl, das geeignet ist, den Isocyanatgehalt des PU-Prepolymers zu steuern. Als hierfür besonders geeignet hat sich Ricinusöl mit einer OH-Zahl von 160 erwiesen, jedoch können beliebige andere hydroxylgruppenhaltige Pflanzenöle wie auch hydroxylgruppenhaltige Polyether und Polyester eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um hydroxylgruppenhaltige Komponenten, wie sie üblicherweise bei der Formulierung von Prepolymerzusammensetzungen zur Modifizierung der Viskosität verwandt werden.

Die erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen können als 1K- und als 2K-Polyurethanschäume eingesetzt werden. Bei 2K-Schäumen wird die zur Aushärtung des Schaums benötigte Polyolkomponente in bekannter Weise getrennt von der Prepolymerzusammensetzung gehalten und erst unmittelbar vor oder bei der Ausbringung zugesetzt. Die Verfahren hierzu sind vielfach beschrieben und dem Fachmann bekannt, ebenso dafür geeignete Zweikomponenten-Druckdosen mit einem separaten Behälter für die zweite Komponente.

Als zweite Komponente kommen insbesondere übliche Polyole in Frage, insbesondere Glykol, Glycerin und

Butandiol. Zur Beschleunigung der Aushärtungsreaktion kann es zweckmäßig sein, dieser zweiten Komponente einen üblichen Katalysator zuzusetzen, beispielsweise Zinndioctoat, Kobaltnaphthenat und -octoat, Dibutylzinndilaurat, Metall-, insbesondere Eisenacetylacetat, DABCO kristallin und N-Methyl-2-azanorbornan. Weitere Katalysatoren sind Triethylendiamin, Trimethylaminoethylpiperazin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyliminobispropylamin, Bis(dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin. Ferner geeignet sind heteroaromatische Amine, wie sie beispielsweise in der DE-A-42 15 647 genannt sind.

Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von flüssigem Polybutadien, wie oben definiert, als Zusatz zu Isocyanat-Prepolymerzusammensetzungen für 1K- und 2K-Polyurethandämmschäume zur Steuerung der Zellöffnung und der Dimensionsstabilität. Die Erfindung betrifft ferner Druckdosen zur Ausbringung von 1K- und 2K-Polyurethandämmschäumen mit einer Prepolymerzusammensetzung und gegebenenfalls einer davon getrennten Polyolkomponente, wie vorstehend beschrieben.

Abgesehen von der bereits erwähnten Dimensionsstabilität der mit dem Zusatz an flüssigem Polybutadien hergestellten erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzung besitzt diese als weiteren Vorteil, daß sie im wesentlichen frei von Chlor und Brom hergestellt und feuerhemmend eingestellt werden kann, ohne daß übliche halogenhaltige Flammenschutzmittel zugesetzt werden müssen. Dies heißt, daß auf den Zusatz von Flammenschutzmitteln für B2-Schäume nach DIN 4102 weitgehend oder vollständig verzichtet werden kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Zusammensetzung Phosphor enthaltende Verdüner oder Weichmacher (Viskositätsregulierer) enthält, beispielsweise Triethylphosphat. Eine synergistische

Wirkung mit diesen Weichmachern haben N-haltige Zusätze und Pflanzenöle, etwa Ricinusöl. Falls erforderlich, können die Prepolymerzusammensetzungen auch im wesentlichen halogenfrei eingestellt werden, d. h. neben halogenhaltigen Flammenschutzmitteln kann auch auf Fluorkohlenwasserstoffe als Treibgase verzichtet werden. In diesem Fall ist es ausreichend, daß die Treibgaskomponente Propan, Butan, Dimethylether und/oder CO₂ enthält.

Es hat sich gezeigt, daß diese flammhemmenden Eigenschaften insbesondere den Trialkyl- und Triarylphosphaten und -phosphonaten zukommen. Genannt werden können Diphenylkresylphosphat, Triphenylphosphat, Triethylphosphat, Dimethylmethanphosphonat, und dergleichen. Ferner können genannt werden 2-Ethylhexyldiphenylphosphat und Phosphorsäure-1,3-phenylenteträphenylester, welche unter den Bezeichnungen Posflex 362 und Fyroflex RDP im Handel erhältlich sind. Solche Phosphate und Phosphonate können in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, in der Prepolymerzusammensetzung zugegen sein. Sie haben den Vorteil, daß sie das in der Prepolymerzusammensetzung austarierte Gleichgewicht aus Prepolymer, Treibmittel und Verdünnern nicht stören, sondern vielmehr stabilisieren, während herkömmliche halogenhaltige Flammenschutzmittel in dieses Gleichgewicht eingreifen und nur zu etwa 12 bis 14 Gew.-% zugegen sein können.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung wird auf dem Fachmann an und für sich bekannte Weise hergestellt, wobei bei Verwendung von monomerarmem Prepolymer dieses als solches in den Druckbehälter gegeben wird oder dort entsteht. Dem Prepolymer wird dann das flüssige Polybutadien, etwa in Abmischung mit einem Tensid und emulgiert in einem hydroxyhaltigen Öl, beispielsweise Ricinusöl, zugesetzt. Das

hydroxylhaltige Öl bzw. Ricinusöl dient gleichzeitig der Feineinstellung des NCO-Gehalts des Prepolymeren und der Herabsetzung des Monomergehalts. Anschließend werden die Zusatzstoffe, wie Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Katalysatoren, etc. zugesetzt, wonach der Druckbehälter (Aerosoldose) verschlossen und das Treibmittel aufgedrückt oder eingepreßt wird.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Zusammensetzungen erläutert.

Beispiel 1

Desmodur E21 als Prepolymer wird unter Schutzgas mit einer 1 %-igen Emulsion eines flüssigen Polybutadiens mit einem Molekulargewicht von etwa 3000 und einer Viskosität bei 20° C von 3000 mPa.s und einem Tensid als Emulgator (Gewichtverhältnis 80/20; erhältlich von der Fa. Goldschmidt unter der Bezeichnung TEGO IMR 830) in Ricinusöl mit einer Hydroxylzahl von 160 versetzt, wobei die Temperatur sorgfältig kontrolliert wird. Anschließend werden übliche Polysiloxane zur Stabilisierung und kolloidales Kieselgel zur Steuerung der Rheologie zusammen mit einem Aminkatalysator (Texacat DMDEE, 2,2-Dimorpholino-diethylether) zugesetzt.

Unter ständigem Rühren wird die gewünschte Menge des zuvor beschriebenen Gemisches in einen feuchtigkeitsfreien Druckbehälter gegeben und, gegebenenfalls unter Einbringung einer Patrone mit der zweiten Komponente, mit einem mit Ventil versehenen Dom verschlossen. Nach dem Verschließen wird eine abgestimmte Menge Treibgas aufgedrückt. Zweckmäßigerweise werden die einzelnen Komponente der Treibgas Mischung nacheinander aufgedrückt und gegebenenfalls in einem zweiten Durchgang noch einmal aufgefüllt. Besonders

geeignet ist eine Mischung aus 40 % Propan, 40 % Butan und 20 % Dimethylether in Verbindung mit einem Fluorkohlenwasserstoff (R 152a und R 134a) und CO₂.

Nachstehend sind eine monomerreduziert eingestellte Prepolymerzusammensetzung und Füllanteile für einen Druckbehälter mit einem Füllgrad von 75 % angegeben. Die Zusammensetzung ergibt einen Dämmschaum mit guter Dimensionsstabilität und guten Dämmeigenschaften. Der Gehalt an Restmonomer der Zusammensetzung liegt unter 10 Gew.-%.

Bestandteil

Beispiel 1

Desmodur E21 (16 % NCO)	890
Polysiloxan	
Tegostab B 8863T	15
Polysiloxan	
Tegostab BF 2270	
(OH-Zahl 40)	15
Tego IMR 830 (1%ig)*	50
Kieselgel Aerosil 200	15
Aminkatalysator	
Texacat DMDEE	15
Prepolymerzus. (Gew.-Teile)	1000
NCO (Gew.-%)	13,7
Prepolymerdichte (g/cm ³)	1,11

Prepolymerzusammensetzung	
modifiziertes Prepolymer	312 g
Propan/Butan/Dimethylether-	
Gasgemisch (d=0,56)	30 g
Fluorkohlenwasserstoff	
R 152a	45 g
CO ₂	4 g
Insgesamt	391 g
Gasanteil (Gew.-%)	20 %

* 1%ige Emulsion in Ricinusöl, OH-Zahl 160; Tego IMR 830 enthält 80 % des oben genannten flüssigen Butadiens und 20 % eines Tensid-Emulgators

Beispiele 2 und 3

Erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen unter Verwendung herkömmlicher Ausgangs-Isocyanate wurden nach folgenden Rezepturen analog zu Beispiel 1 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen Dämmschaum mit guter Dimensionsstabilität und guten Dämmeigenschaften. Der Gehalt an Restmonomer in den Zusammensetzungen liegt bei 7 Gew.-%.

In der Liste bezeichnen Desmophen PU 1578 ein Polyol mit der OH-Zahl 213 und Desmodur 44 V 20 L ein Polyisocyanat mit 31,6 Gew.-% NCO-Gruppen. Disflamoll DPK bezeichnet einen Weichmacher auf Diphenylkresylphosphatbasis. Das Flammenschutzmittel Fyroflex RDP bezeichnet Phosphorsäure-1,3-phenylenteträphenylester.

Bestandteil	Bsp. 2	Bsp. 3
Desmophen PU 1578	380	380
Disflamoll DPK	543	273
Fyroflex RDP	-	270
Tegostab BF 2270	20	20
Tego IMR 830 (10 %)*	50	50
Texacat DMDEE	7	7
Polyol-Mischung (Gew.-Teile) 1000		1000
Polyol-Mischung	275 g	275 g
Desmodur 44 V 20 L	385 g	385 g
R 134a	75 g	75 g
i-Butan	30 g	30 g
Dimethylether	35 g	35 g
Insgesamt	800 g	800 g
Gasanteil (Gew.-%)	18 %	18 %
NCO (Gew.-%)	15,6	15,6

* 10 %ige Emulsion in Ricinusöl, OH-Zahl 160

Beispiele 4 bis 6

Erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen unter Verwendung herkömmlicher Ausgangs-Isocyanate wurden nach folgenden Rezepturen analog zu den Beispielen 1 bis 3 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen Dämmschaum mit guter Dimensionsstabilität und guten Dämmeigenschaften. Der Gehalt an Restmonomer in den Zusammensetzungen liegt unter 10 Gew.-%.

In der Liste bezeichnet Desmodur VPLS 2924 ein Prepolymer mit einem Isocyanatgehalt von 24,0 %, Firemaster 836 ein handelsübliches Flammenschutzmittel und die Gas Mischung eine Treibgas Mischung aus 30 % Propan, 30 % Isobutan und 40 % Dimethylether.

Bestandteil	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Desmodur VPLS 2924	308	308	308
Firemaster 836	100	100	100
Disflammol DPK	500	500	500
Tegostab BF 2270	20	20	20
Tego IMR 830*	50	50	50
Aerosil 200	15	15	15
Prepolymerzusammens. (Gew.-Teile)	1000	1000	1000
NCO (Gew.-%)	13,7	13,7	13,7
Dichte (g/ml)	1,11	1,11	1,11
mod.Prepolymerzusammens.			
Gasgemisch	700 g	670 g	725 g
R 152a	160 g	70 g	
R 134a		80 g	140 g
Dimethylether			20 g
CO ₂	4 g	4 g	4 g
Insgesamt	864 g	824 g	889 g
Gasanteil (Gew.-%)	19 %	19 %	18 %

* 10 %ige Emulsion in Ricinusöl, OH-Zahl 160.

Beispiel 7

Eine Zusammensetzung für 1,5K-Schäume wurde wie folgt erstellt.

Bestandteil	Gew.-Teile
Ricinusöl	320
Weichmacher	420
Levagard PP (TMCP)	
Ixol M 125	170
Tego IMR 830 (10 %)	50
Tegostab B 1048	30
Katalysator	10
Polyolkomponente	1000
Polyolkomponente	142 g
Desmodur N 3400	181 g
Treibgas R 134a	30 g
R 152a	60 g
DME	10 g
Vernetzer: Ethylenglykol	12 g
Thancat AN 10	5 g
Gesamt	427 g
NCO (Gew.-%)	3,86

Desmodur N 3400 ist ein aliphatisches HDI-Polyisocyanat mit 20 % NCO. Ixol M 125 ist ein Polyesterpolyol mit einer OH-Zahl von 239. TMCP bezeichnet Trismonochlorisopropylphosphat.

Patentansprüche

1. Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämschäumen aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Prepolymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen, sowie einer Treibgaskomponente besteht, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, an Polybutadien.
2. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein PU-Prepolymer auf Basis von aliphatischen und aromatischen Polyisocyanaten und hydroxygruppenhaltige Reaktionskomponenten.
3. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat eines auf Basis von Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Tolylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat oder Dicyclohexylmethandiisocyanat ist.
4. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Gehalt an flüssigem Polybutadien von 0,02 bis 1 Gew.-%.
5. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Polybutadien etwa 75 % 1,4-cis-Doppelbindungen, etwa 24 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % Vinyl-Doppelbindungen enthält, ein Molekulargewicht, bestimmt durch

Dampfdruckosmose, von etwa 3000 und eine Viskosität bei 20° C von etwa 3000 mPa.s hat.

6. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Treibgasgehalt von 5 bis 40 Gew.-%.
7. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente Propan, Butan und/oder Dimethylether enthält.
8. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente Fluorkohlenwasserstoff, insbesondere R 125, R 134a, R 143 und/oder R 152a, enthält.
9. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente CO₂ enthält.
10. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch einen CO₂-Gehalt von etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Treibgaskomponente.
11. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Anfangs-Gebrauchsviskosität des PU-Prepolymers bei 20° C von 5000 bis 20000 mPa.s.
12. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine Anfangs-Gebrauchsviskosität des PU-Prepolymers von 8000 bis 15000 mPa.s.
13. Verwendung von flüssigem Polybutadien als Zusatz zu Prepolymerzusammensetzungen zur Herstellung von

19

1K- und 2K-Polyurethandämschäumen zur Steuerung der Zellöffnung und der Dimensionsstabilität.

14. Druckdose zur Ausbringung von 1K-Polyurethandämschäumen mit einer Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
15. Druckdose zur Ausbringung von 1,5K- und 2K-Polyurethandämschäumen mit einer Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 und wenigstens einer davon getrennten weiteren Komponente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 94/00383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08J9/00 C08G18/10 C09K3/30 //(C08G18/10,101:00)

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)
IPC 5 C08J C08G C08L C09K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,C,38 37 351 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 23 November 1989 see claims 1-4 see page 3, line 13 - line 21 ----	1
A	EP,A,0 118 171 (TEXACO DEVELOPMENT CORP.) 12 September 1984 see claims 1-5,8,9 see page 4, line 25 - line 37 see page 8, line 9 - line 18 ----	1
A	EP,A,0 480 342 (TBS ENGINEERING) 15 April 1992 see claims 1-3,14 see page 2, line 56 - page 3, line 17 ----- -/--	1

☒ 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

11 May 1994

Date of mailing of the international search report

25.05.94

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

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No
PCT/EP 94/00383

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,40 25 843 (P. BUSGEN) 20 February 1992 see claims 1,5,8 see page 2, line 44 - page 3, line 9 ---	1
A	EP,A,0 462 438 (BAYER) 27 December 1991 see claims 1,4 see page 4, line 1 - line 17 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 94/00383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-3837351	23-11-89	EP-A, B 0367071 ES-T- 2045339 US-A- 5079270	09-05-90 16-01-94 07-01-92
EP-A-0118171	12-09-84	US-A- 4521581 JP-B- 4069174 JP-A- 59168021	04-06-85 05-11-92 21-09-84
EP-A-0480342	15-04-92	DE-A- 4032294	16-04-92
DE-A-4025843	20-02-92	NONE	
EP-A-0462438	27-12-91	DE-A- 4019306 CA-A- 2044526 JP-A- 4239039	19-12-91 17-12-91 26-08-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C08J9/00 C08G18/10 C09K3/30 //(C08G18/10,101:00)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C08J C08G C08L C09K

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,C,38 37 351 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 23. November 1989 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 3, Zeile 13 - Zeile 21 ---	1
A	EP,A,0 118 171 (TEXACO DEVELOPMENT CORP.) 12. September 1984 siehe Ansprüche 1-5,8,9 siehe Seite 4, Zeile 25 - Zeile 37 siehe Seite 8, Zeile 9 - Zeile 18 ---	1
A	EP,A,0 480 342 (TBS ENGINEERING) 15. April 1992 siehe Ansprüche 1-3,14 siehe Seite 2, Zeile 56 - Seite 3, Zeile 17 --- -/--	1

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25.05.94

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

Van Puymbroeck, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,40 25 843 (P. BUSGEN) 20. Februar 1992 siehe Ansprüche 1,5,8 siehe Seite 2, Zeile 44 - Seite 3, Zeile 9 ----	1
A	EP,A,0 462 438 (BAYER) 27. Dezember 1991 siehe Ansprüche 1,4 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 17 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-C-3837351	23-11-89	EP-A, B 0367071 ES-T- 2045339 US-A- 5079270	09-05-90 16-01-94 07-01-92
EP-A-0118171	12-09-84	US-A- 4521581 JP-B- 4069174 JP-A- 59168021	04-06-85 05-11-92 21-09-84
EP-A-0480342	15-04-92	DE-A- 4032294	16-04-92
DE-A-4025843	20-02-92	KEINE	
EP-A-0462438	27-12-91	DE-A- 4019306 CA-A- 2044526 JP-A- 4239039	19-12-91 17-12-91 26-08-92