



(51) Internationale Patentklassifikation⁶ :

B29C 44/46

A₁

WO 9602376A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

1. Februar 1996 (01.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02604

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1995 (05.07.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 25 319.2 18. Juli 1994 (18.07.94) DE
 P 44 45 790.1 21. December 1994 (21.12.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). MASCHINENFABRIK HENNECKE GMBH [DE/DE]; D-51379 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBELING, Wilfried [DE/DE]; Odenthaler Strasse 52, D-51069 Köln (DE). EIBEN, Robert [DE/DE]; Wolfskaul 12, D-51061 Köln (DE). ALTHAUSEN, Ferdinand [DE/DE]; Wiescheider Strasse 16, D-53819 Neunkirchen (DE). RAFFEL, Reiner [DE/DE]; Müschbungert 2, D-53721 Siegburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, MX, NO, PL, RO, RU, SI, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR PREPARING FOAM USING CARBON DIOXIDE DISSOLVED UNDER PRESSURE

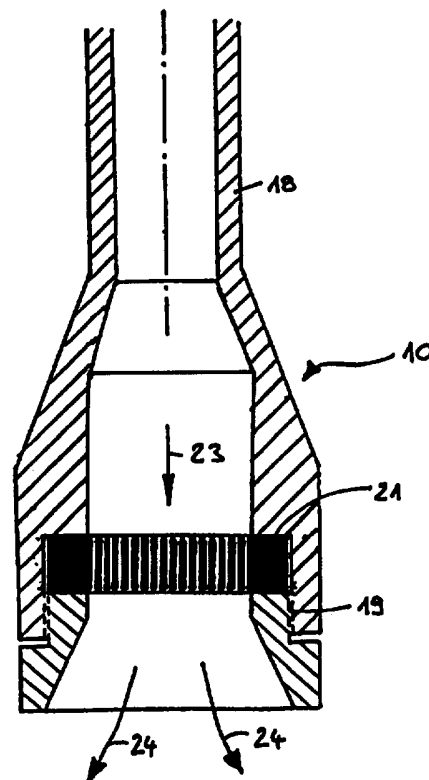
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR SCHAUMHERSTELLUNG MITTELS UNTER DRUCK GELÖSTEN KOHLENDIOXIDS

(57) Abstract

The invention concerns a process and device for preparing foamed materials from two-component reactive plastics materials using carbon dioxide as expanding agent and by mixing at least one of the reactive components with carbon dioxide under pressure and generating a mixture containing liquid carbon dioxide, mixing with the other reactive component, expansion and curing of the plastics material. The reactive component mixture containing carbon dioxide is expanded at ambient pressure through at least one slotted grating (21) having narrow slotted spacings.

(57) Zusammenfassung

Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Schaumstoffen aus Zweikomponenten-Reaktivkunststoffen unter Einsatz von Kohlendioxid als Treibmittel durch Vermischen mindestens einer der Reaktivkomponenten mit Kohlendioxid unter Druck unter Erzeugung einer flüssiges Kohlendioxid enthaltenden Mischung, Vermischen mit der anderen Reaktivkomponente, Entspannen und Aushärten des Kunststoffes, wobei die Kohlendioxid enthaltende Mischung der Reaktivkomponenten durch mindestens ein Spaltgitter (21) mit engem Spaltabstand auf Umgebungsdruck entspannt wird, beschrieben.



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	Letland	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

Verfahren und Vorrichtung zur Schaumherstellung mittels unter Druck gelöstem Kohlendioxid

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Schäumen mittels unter Druck gelöstem Kohlendioxid als
5 Treibmittel, wobei die zu verschäumende Masse unter Druck mit vorzugsweise flüssigem Kohlendioxid vermischt und anschließend unter Schaumbildung entspannt wird. Als verschäumbare Massen werden insbesondere flüssige Ausgangsprodukte für Kunststoffe eingesetzt, die aufgrund einer nach dem Verschäumen einsetzenden Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion zum Schaum-Kunststoff aushärten. Speziell bezieht sich die Erfindung auf Polyurethan-Schaumstoffe.
10

Bei der Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen wird mindestens eine der Reaktivkomponenten (Polyisocyanat und Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen, insbesondere Polyole) mit einem flüssigen oder gasförmigen Treibmittel versetzt, danach mit der anderen Komponente vermischt und
15 die erhaltene Mischung entweder diskontinuierlich in eine Form oder kontinuierlich auf ein Transportband gefördert, wo die Mischung aufschäumt und aushärtet.

Zur Erzeugung des Schaums haben eine Reihe von Verfahren breite Anwendung in der Technik gefunden. Einerseits werden bei niedriger Temperatur verdampfende Flüssigkeiten, wie niedermolekulare Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Methylenchlorid, Pentan usw. eingesetzt, die aus der noch flüssigen Reaktivmischung
20 verdampfen und Bläschen bilden. Ferner kann in die Reaktivmischung bzw. in eine der Komponenten Luft eingeschlagen werden (mechanische Schaumerzeugung) und schließlich wird bei Polyurethanschäumen Wasser als Treibmittel der Polyolkomponente zugesetzt, das nach Vermischung der Isocyanatkomponente durch Reaktion mit dem Isocyanat Kohlendioxid als Schäumgas freisetzt (chemische Schaumerzeugung).
25

Aus Gründen der Umweltverträglichkeit, der Arbeitshygiene und aufgrund der vergleichsweise hohen Löslichkeit von flüssigem Kohlendioxid in der Polyolkomponente wurde flüssiges Kohlendioxid bereits vielfach als Treibmittel vorgeschlagen. Jedoch hat Kohlendioxid bisher keinen Eingang in die Technik gefunden, offenbar
5 aufgrund der Schwierigkeiten, bei der erforderlichen Entspannung der Reaktivmischung von Drücken zwischen 10 und 20 bar gleichmäßige Schäume zu erzeugen. Dabei besteht das Problem einerseits darin, daß unmittelbar nach der Entspannung das Kohlendioxid relativ plötzlich verdampft, so daß eine sehr starke
10 Volumenvergrößerung der Reaktionsmischung um einen Faktor von beispielsweise ca. 10 erfolgt, die schwer zu beherrschen ist, und andererseits die Reaktivmischung zu Freisetzungverzügen des Kohlendioxids neigt, die 3 bis 6 bar unterhalb des Gleichgewichtsdampfdrucks von CO₂ bei der jeweiligen Temperatur liegen können, so daß es zu plötzlichen explosionsartigen Kohlendioxidfreisetzungen kommt, mit der Folge, daß große Blasen oder Lunker in den
15 Schaumstoff eingeschlossen sind.

Gemäß einer Firmenschrift der Cannon-Group soll das Problem der Verschäumung mittels flüssigem Kohlendioxid dadurch gelingen, daß der Reaktivmischung zusätzlich Stickstoff als Blasenkeimbildner zugesetzt wird, die Entspannung
20 stufenweise durchgeführt wird und ferner eine besondere Ablagevorrichtung für den Schaum geschaffen wird. Einzelheiten des Verfahrens wurden bisher nicht bekannt.

Die vorliegende Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, daß es gelingt, eine
25 Vielzahl von mikroskopischen Blasenkeimen zu erzeugen, wenn die Reaktivmischung während der Entspannung hohen Schergeschwindigkeiten in der Größenordnung von oberhalb 500/sec, vorzugsweise oberhalb 5.000/sec, insbesondere bevorzugt oberhalb 10⁵/sec ausgesetzt wird. Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, die flüssiges Kohlendioxid enthaltende Reaktivmischung durch ein Spaltgitter enger Spaltweite zu drücken und dabei zu entspannen.

Vorzugsweise soll die Schergeschwindigkeit zwischen 10⁵ und 10⁸/sec betragen.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen aus Mehrkomponentenkunststoffen, insbesondere Zweikomponentenkunststoffen, unter Einsatz von Kohlendioxid als Treibmittel durch Vermischen mindestens einer der Reaktivkomponenten mit Kohlendioxid unter Druck, Ver-

5 mischen der Kohlendioxid enthaltenden Komponente mit den weiteren Reaktivkomponenten bzw. der zweiten Reaktivkomponente unter Druck, Entspannen der Mischung und Aushärten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kohlendioxid enthaltende Mischung der Reaktivkomponenten durch ein Spaltgitter enger Spaltweite auf Umgebungsdruck entspannt wird.

10 Im folgenden wird unter "flüssiges Kohlendioxid enthaltende Mischung" eine unter erhöhtem Druck stehende homogene Flüssigkeit verstanden, aus der nach Entspannen unter den vom Kohlendioxidgehalt abhängigen Gleichgewichtsdruck oberhalb Umgebungsdruck Kohlendioxid freigesetzt wird. Die flüssiges Kohlendioxid enthaltende Mischung kann durch Auflösen von gasförmigem oder festem Kohlendioxid in der mindestens einen Reaktivkomponente oder durch Vermischen mit flüssigem Kohlendioxid hergestellt worden sein.

15 Als Spaltgitter sind solche mit in Strömungsrichtung ausgedehnten Spalten einer Spaltweite von 0,05 bis 1,5 mm, vorzugsweise 0,1 bis 1 mm, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 0,3 mm, geeignet. Die Ausdehnung der Spalte in Strömungsrichtung beträgt vorzugsweise mindestens das 50- bis 30-fache, besonders bevorzugt das 80- bis 200-fache, der Spaltweite.

20 Beim Durchgang durch die Reaktivmischung wird dieser ein Geschwindigkeitsprofil aufgeprägt, das die geforderte hohe Scherung zur Blasenkeimerzeugung bewirkt.

25 Ferner hat sich für die erfindungsgemäß vorteilhafte Blasenkeim- und Schaumbildung als vorteilhaft erwiesen, wenn das Spaltgitter 70 bis 95 % der Gitter-Querschnittsebene abdeckt, d.h. die lichte Weite des Gitters lediglich 5 bis 30 %, vorzugsweise 7 bis 15 %, beträgt, so daß nach Durchtritt durch das Gitter ein hinreichend großer Zwischenraum zwischen den einzelnen Materialströmen besteht, daß eine auch explosionsartige plötzliche seitliche Ausdehnung des Materialstroms aufgrund der Ausbildung von Gasblasen ohne wesentliche plötzliche Erhöhung der Vorwärtsgeschwindigkeit erfolgen kann.

30 Die Viskosität der flüssiges Kohlendioxid enthaltenden Reaktiv-Mischung kann 50 bis 2.000 mPas, vorzugsweise 70 bis 800 mPas, insbesondere bevorzugt 70 bis 120 mPas, betragen. Unter Berücksichtigung der Viskosität beträgt die Scher-

spannung der Mischung beim Durchgang durch das Sieb mindestens 1.000 Pa. Insbesondere bevorzugt sind Scherspannungen zwischen 10^7 und 10^{10} Pa.

Der erforderliche Druck der Reaktivmischung vor dem Durchtritt durch das Gitter ist abhängig von der gelösten Menge an flüssigem Kohlendioxid. So liegt der Gleichgewichtsdruck bei einem Gehalt von 2 Gew.-% Kohlendioxid in der Reaktivmischung bei 7 bar, bei einem Gehalt von 4 Gew.-% Kohlendioxid in der Reaktivmischung bei 11 bar (Temperatur des Reaktivgemisches ist gleich Umgebungstemperatur). Erfindungsgemäß bevorzugt soll der Druck der Reaktivmischung vor dem Durchtritt durch das Gitter das 1,1-fache bis 1,8-fache, besonders bevorzugt das 1,3-fache bis 1,6-fache, des Gleichgewichtsdrucks betragen. Gleichgewichtsdruck bezeichnet dabei denjenigen Druck, bei dem eine über der Reaktivmischung herrschende Kohlendioxid-Atmosphäre im Gleichgewicht mit dem gelösten Kohlendioxid steht.

Ein oberhalb des Gleichgewichtsdrucks liegender Druck vor dem Durchgang durch das Gitter ist erforderlich, damit die Mischung beim Eintritt in das Gitter noch homogen ist, d.h., daß vor dem Durchtritt durch das Gitter noch keine Bildung von Gasblasen erfolgt. Jedoch kann erfindungsgemäß bevorzugt unmittelbar vor dem Eintritt der Mischung in das Gitter eine Drosselung des Druckes von oberhalb Gleichgewichtsdruck auf einen Druck unterhalb des Gleichgewichtsdruckes erfolgen. Die Drosselung kann durch eine Loch- oder Schlitzplatte erfolgen, die im Abstand von 0,5 bis 3 mm vor dem Gitter angeordnet ist, wobei die Weite der Durchtrittsöffnungen 3 bis 15 mm und die freie Durchtrittsfläche 1 bis 10 % der Fläche der Lochplatte betragen kann. Vorzugsweise beträgt der Druck der Mischung vor dem Eintritt in das Gitter 0,7 bis 1,0 des Gleichgewichtsdrucks.

Aufgrund der hervorragenden Wirkung der Entspannung der Reaktivmischung durch das Gitter im Hinblick auf die Blasenkeimbildung ist die Mitverwendung von Luft oder Stickstoff erfindungsgemäß nicht erforderlich.

Erfindungsgemäß gelingt es, unmittelbar nach Durchtritt der Reaktivmischung durch das Sieb einen Flüssig-Polyurethan-Schaum (Froth) mit einer Dichte von 50 bis 80 kg/m^3 bei Einsatz von 2 bis 3 Gew.-% CO_2 bezogen auf die Reaktivmischung zu erzeugen. Zur Erzeugung von Schäumen mit noch geringerer Dichte wird vorzugsweise zusätzlich Wasser als Treibmittel eingesetzt, das in Reaktion

mit dem Isocyanat ebenfalls Kohlendioxid als Treibgas erzeugt. Auf diese Weise gelingt es, Weichschäume mit einer Rohdichte von unter 15 kg/m^3 zu erzeugen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beigefügten Figuren näher erläutert:

5 Fig. 1 erläutert das erfindungsgemäße Prinzip der Erzeugung hoher Scherung beim Durchgang durch das Gitter. Dargestellt ist der vergrößerte Querschnitt durch senkrecht zur Zeichnungsebene verlaufende Stege des Gitters 1a bis 1d. Ferner sind die Geschwindigkeitsprofile 2, 3 und 4 der Reaktivmischung im Abstand A, B und C von der Gittereintrittsebene dargestellt.

10 Fig. 2 zeigt schematisch in allgemeiner Form das Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum. Dabei wird aus einem Vorratsbehälter 1 über die Dosierpumpe 2 Polyol in den Statikmischer 3 gepumpt. Aus dem Behälter 4 wird flüssiges Kohlendioxid über den Wärmeaustauscher 5 ebenfalls dem Statikmischer zugeführt und hier mit dem Polyol vermischt. Vorzugsweise erfolgt die Vermischung im Statikmischer 3 bei einem am Ausgang des Statikmischers gemessenen Druck P von 60 bis 150 bar. Mittels Wärmeaustauscher 5 wird sichergestellt, daß die Reaktivmischung auch nach evtl. Wärmeaufnahme aus Pumpen und Mischaggregaten usw. unterhalb der kritischen Temperatur von 31°C bleibt. Die Mischung aus Polyol und flüssigem Kohlendioxid wird dem Mischkopf 6 zugeführt, wo die Vermischung mit dem Isocyanat (Pfeil 7) und weiteren
15 20 Additiven wie Schaumstabilisatoren usw. (Pfeil 8) erfolgt. Am Ausgang 9 des Mischkopfes 6 ist die erfindungsgemäße Entspannungsvorrichtung 10 angeflanscht.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Entspannungsgerätes 10. Das Entspannungsgerät besteht aus einem Rohr 18, das gegebenenfalls eine Erweiterung aufweisen kann und in dem ausgangsseitig das Gitter 21 über die Verschraubung 19 fixiert sein kann. Die flüssiges Kohlendioxid enthaltende Reaktivmischung trifft in Richtung Pfeil 23 auf das Gitter und tritt als flüssiger Schaum entlang Pfeilen 24 aus.
25

Fig. 4 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage zur Herstellung von Blockschaum unter Einsatz des erfindungsgemäßen Schaumbildungsgerätes. Aus dem Mischkopf 6 tritt die Reaktivmischung durch das das Gitter enthaltende Schaumbildungsgerät 10 als Flüssigschaum 30 aus und wird auf die untere Kaschierfolie 31, die auf einem nicht gezeichneten Transportband läuft, abgelegt. Die obere Kaschierfolie
30

32 wird über eine Walze 33 geführt, die in den auf der unteren Kaschierfolie 31 abgelegten und damit geförderten Schaum eintaucht, so daß sich eine Barriere 34 bildet, die der Verteilung des Schaums über die Breite und der Verhinderung des Lufteintritts in den Zwischenraum zwischen die Kaschierfolien 31 und 32 dient.
5 Nach Durchgang unter der Walze 33 beginnt der Schaum aufgrund der nun einsetzenden chemischen Reaktion weiter zu expandieren (35).

Fig. 5 zeigt eine Anlage zur Herstellung von Blockschaum gemäß Fig. 4, wobei jedoch eine Hilfskaschierfolie 50 von oben in Richtung auf die untere Kaschierfolie 31 zugeführt wird. Die Hilfskaschierfolie 50 wird mittels einer Rolle
10 51 gegen die untere Kaschierfolie 31 schleifend geführt und umgelenkt und wieder aufgewickelt 52. Der Flüssigschaum 30 wird in den aus im wesentlich senkrecht verlaufender oberer Kaschierfolie 32 und Hilfskaschierfolie 50 gebildeten Trog 54 gefördert.

Fig. 6 zeigt eine alternative Ausführungsform des erfindungsgemäßen Entspannungssiebes 10 im Querschnitt. Bei dieser Ausführungsform ist das Entspannungsgerät in Form eines langgestreckten Rohres 26 ausgebildet, wobei das
15 Gitter 21 durch quer zu einem achsenparallelen Umfangssektor herausgearbeiteten Gitterschlitz gebildet wird. Die flüssiges Kohlendioxid enthaltende Reaktivmischung wird entlang Pfeil 23 zugeführt. Der Schaum tritt über die gesamte
20 Breite des Rohres 26 im wesentlichen radial aus. Ihre Länge des Rohres 26 kann an die Breite des herzustellenden Blockschaumes angepaßt sein, so daß die Verteilung des Schaums über die Breite des Transportbandes (Fig. 4) unmittelbar gegeben ist.

Fig. 7 zeigt die Vorrichtung gemäß Fig. 5 im Querschnitt AA.

25 Fig. 8 zeigt den erfindungsgemäßen Einsatz der Entspannungsvorrichtungen gemäß Fig. 6 und 7 zur Herstellung von Blockschaum. Das Schaumbildungsgerät 10 ist zwischen den Umlenkwalzen 40 und 41, mittels derer die Kaschierfolien 31 und 32 geführt werden, angeordnet. Vorzugsweise werden dabei die Kaschierfolien 31 und 32 so geführt, daß diese gleitend an der Schaumaustragsvorrichtung 10
30 vorbeigeführt werden, so daß ein Lufteintritt zwischen die Folien 31 und 32 sicher vermieden wird. Im Interesse der Klarheit der Darstellung wurden die Folien 31 und 32 im Abstand von der Schaumaustragsvorrichtung dargestellt.

Fig. 9, 10 und 11 zeigen verschiedene Querschnittsformen von erfindungsgemäß einsetzbaren Gitterlamellen in Durchströmrichtung des Gitters.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen aus Zweikomponenten-Reaktivkunststoffen unter Einsatz von Kohlendioxid als Treibmittel durch Vermischen mindestens einer der Reaktivkomponenten mit Kohlendioxid unter Druck unter Erzeugung einer flüssiges Kohlendioxid enthaltenden Mischung, Vermischen mit der anderen Reaktivkomponente, Entspannen und Aushärten des Kunststoffs, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlendioxid enthaltende zweite Mischung unter Aufteilung in eine Vielzahl von Einzelströmen bei Schergeschwindigkeiten von oberhalb 500/sec entspannt wird.
2. Vorrichtung zum Austrag einer zu verschäumenden Zweikomponenten-Reaktivkunststoffmischung, die flüssiges Kohlendioxid enthält, in eine Form oder auf ein Transportband, enthaltend mindestens ein Spaltgitter mit engem Spaltabstand.

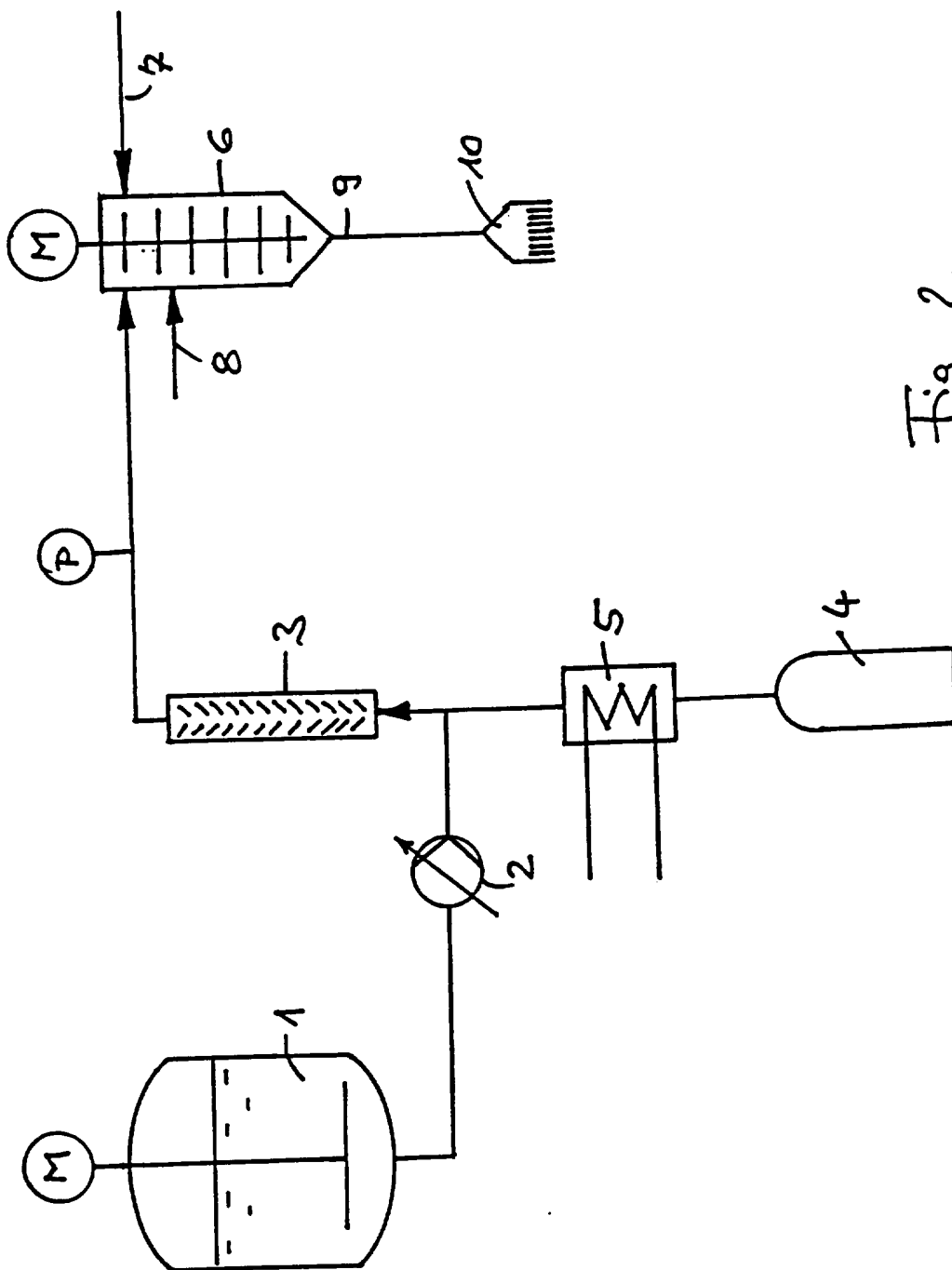


Fig. 2

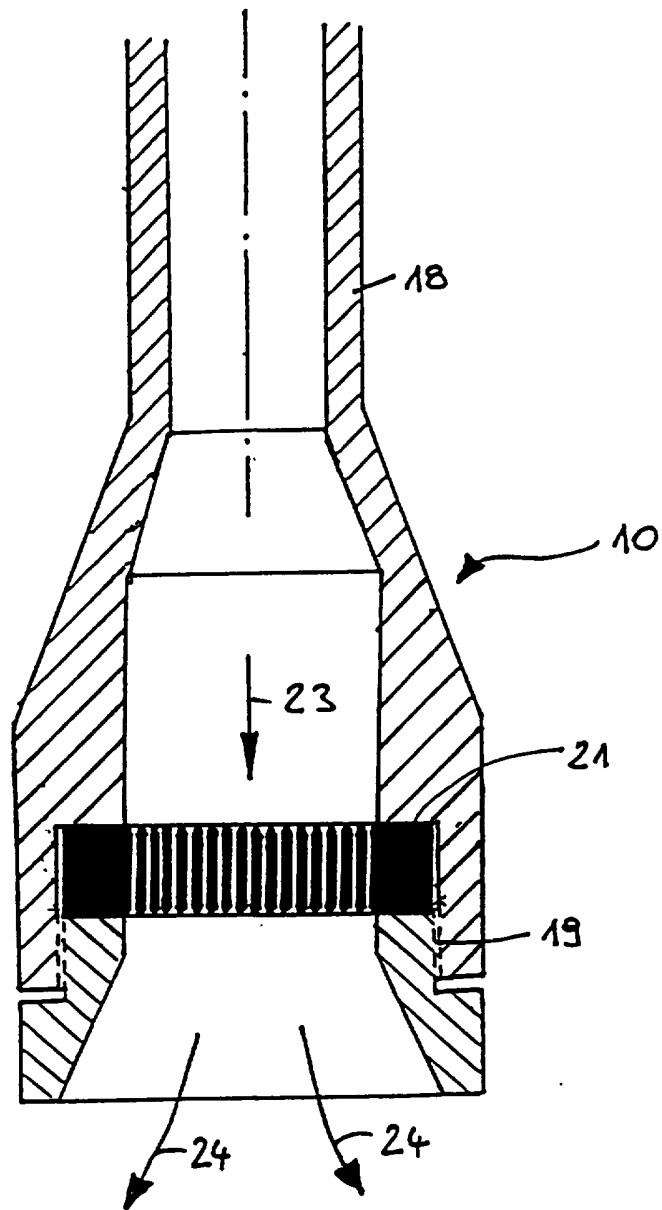


Fig. 3

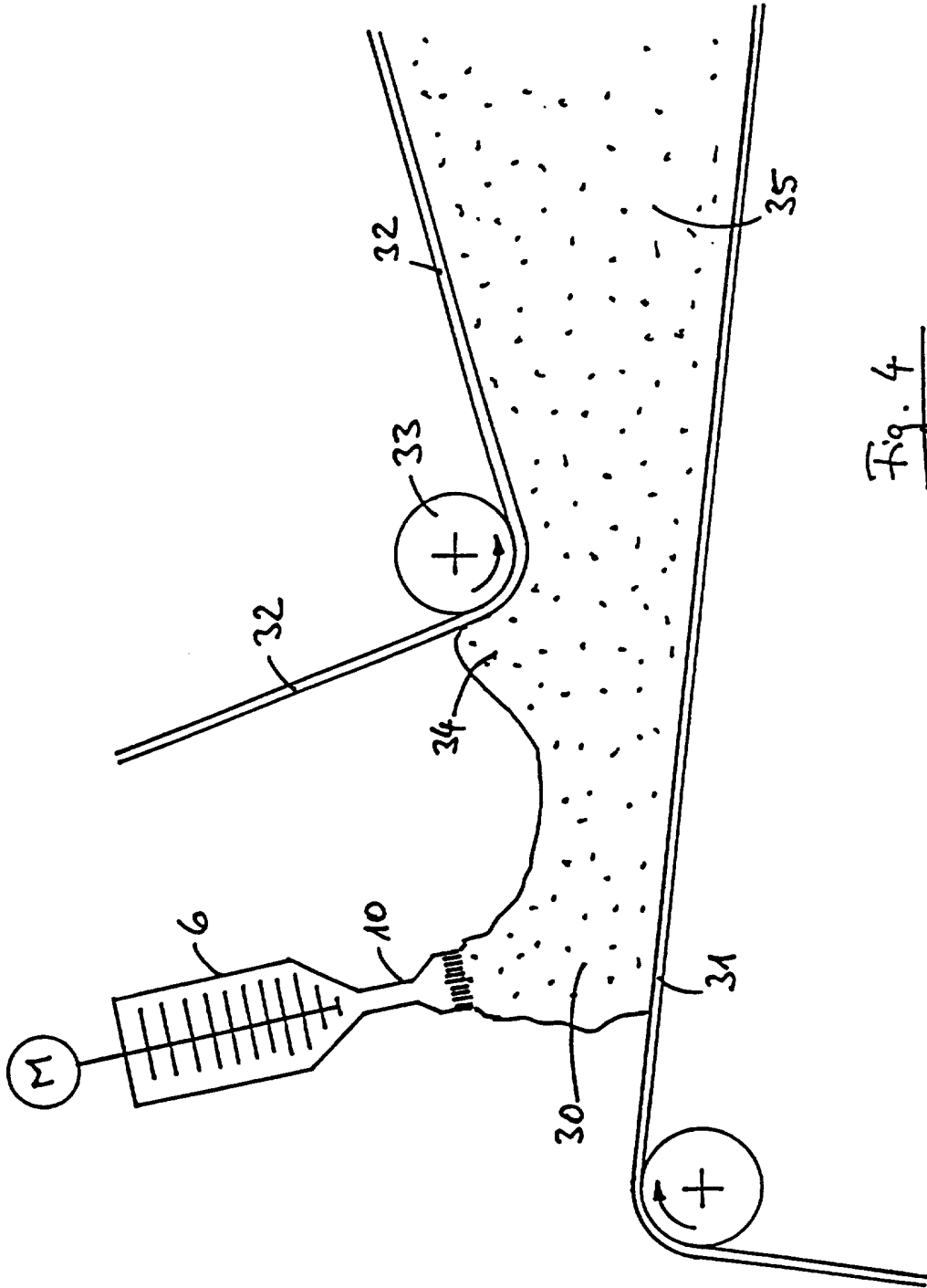


Fig. 4

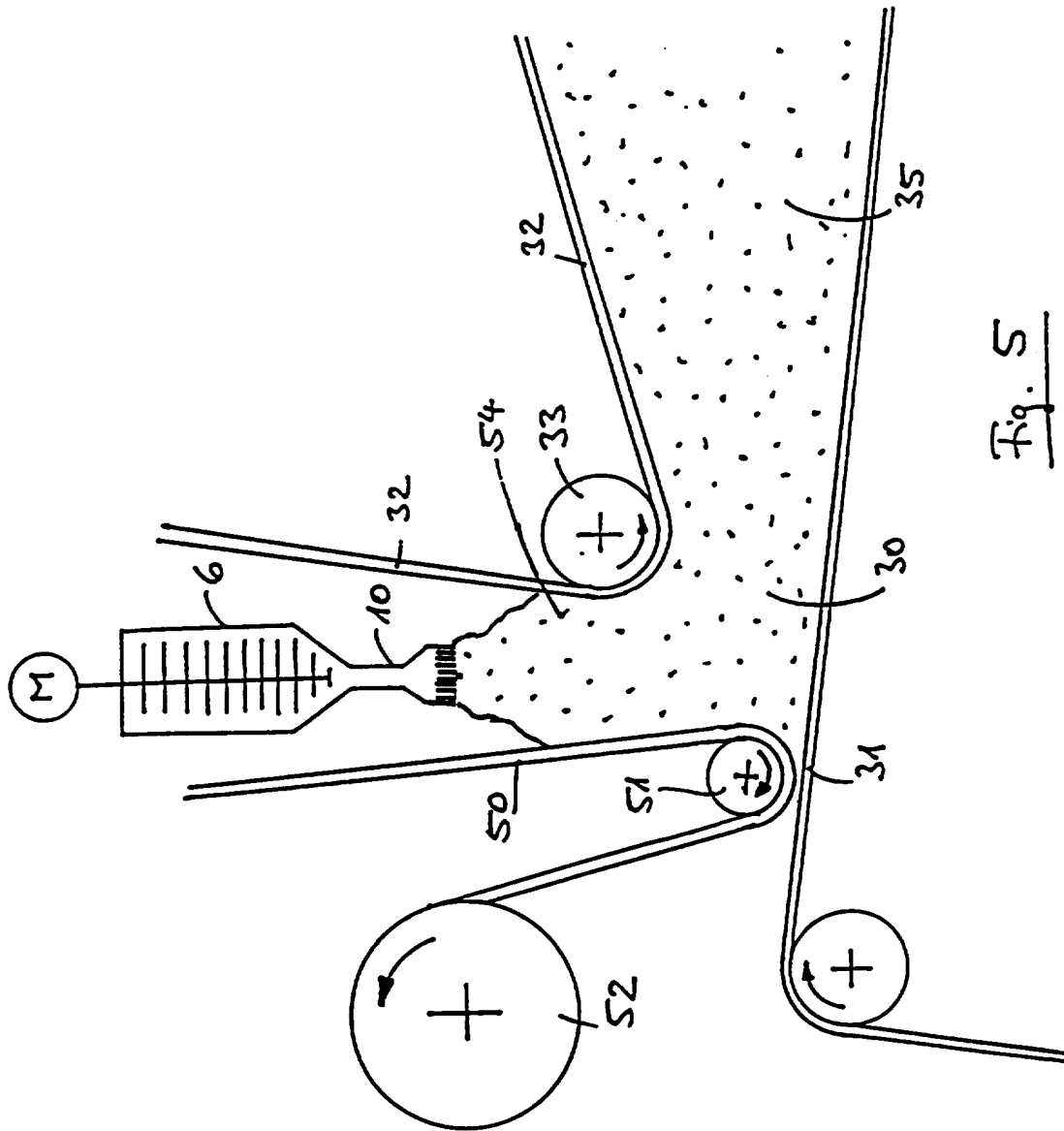


Fig. 5

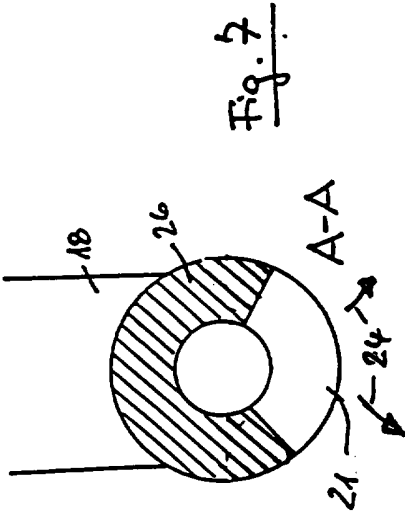


Fig. 7

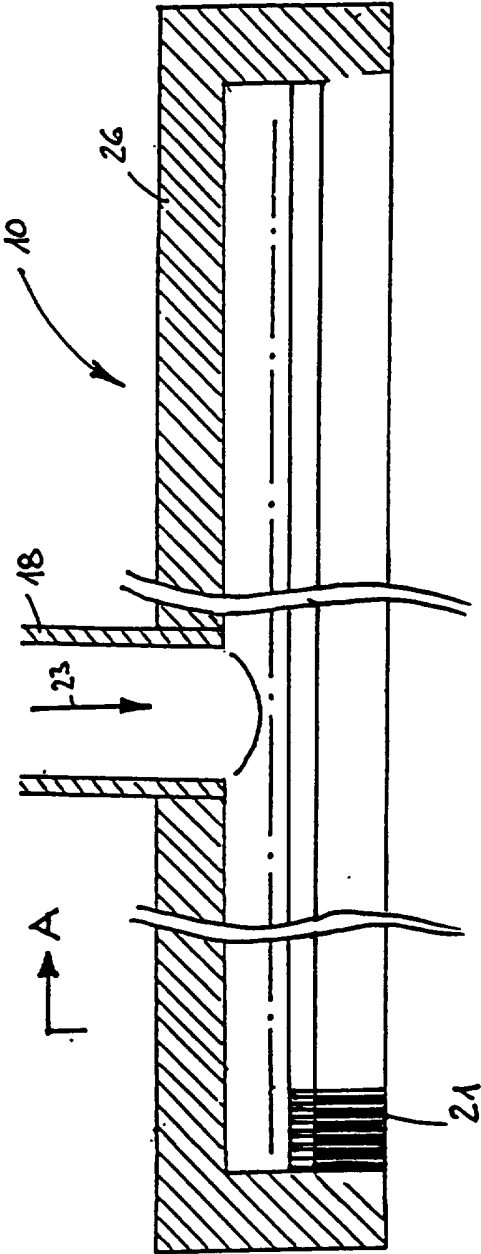


Fig. 6

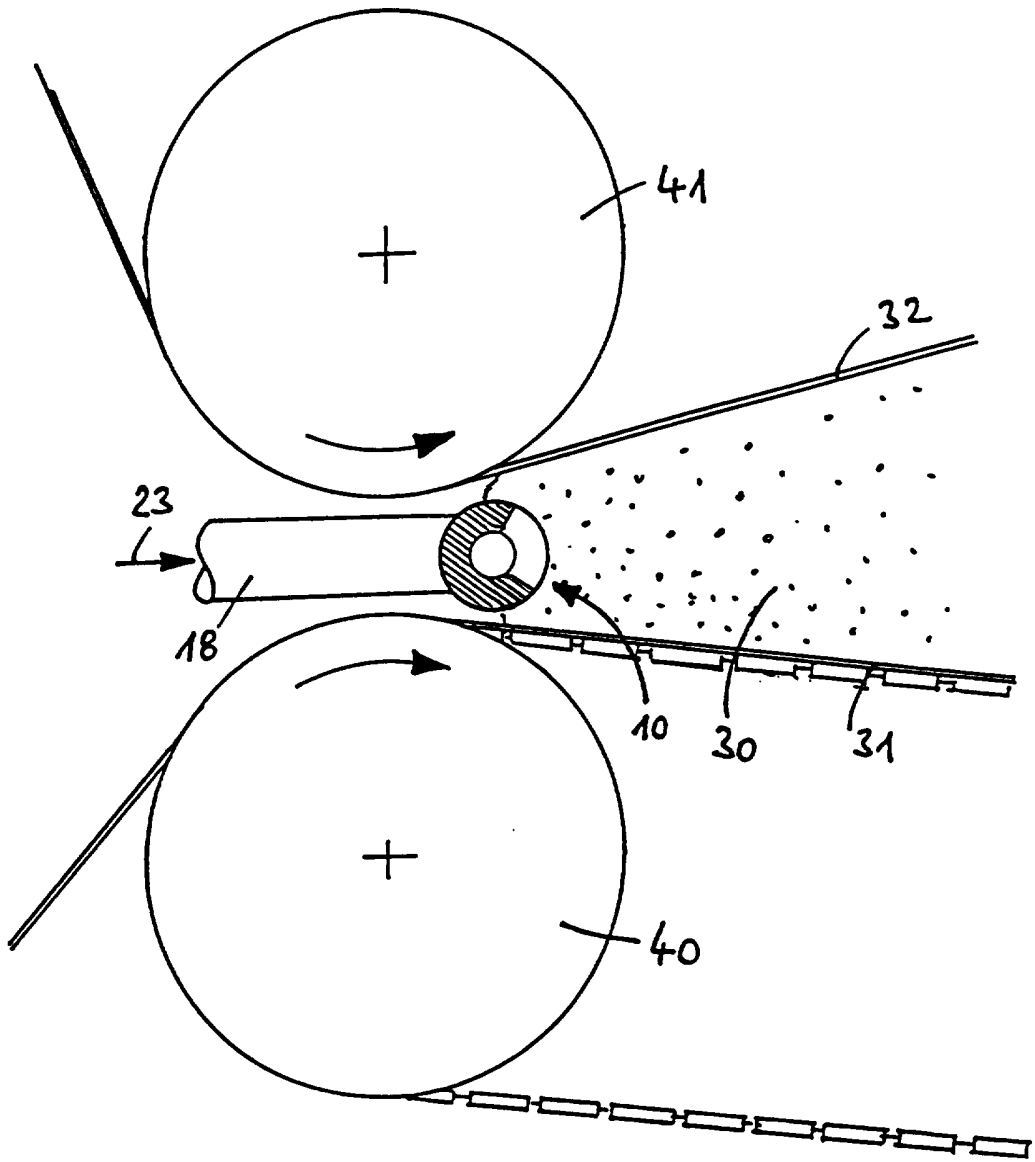


Fig. 8

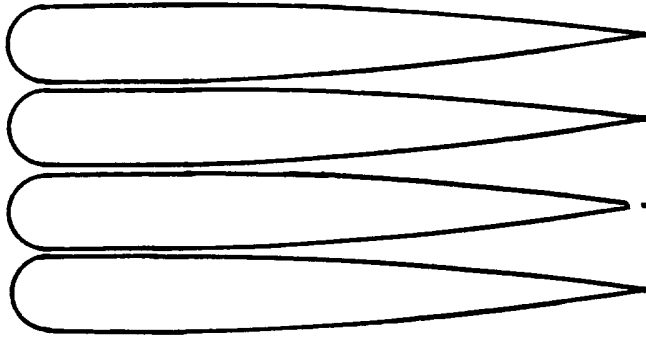


Fig. 11

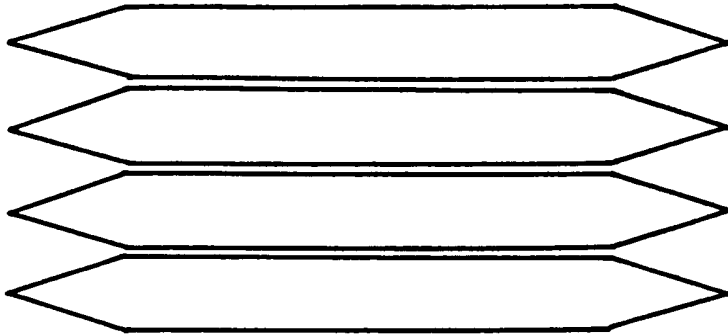


Fig. 10

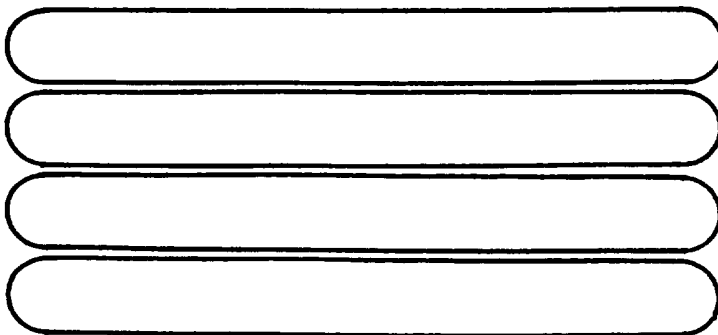


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 95/02604A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B29C44/46

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 B29C

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	WO,A,92 16363 (DOW CHEMICAL CO) 1 October 1992 see the whole document ---	1
X	GB,A,1 034 463 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 29 June 1966 see the whole document ---	2
A	EP,A,0 378 243 (SEALED AIR CORP) 18 July 1990 ---	1
A	WO,A,94 04256 (MARATHON OIL CO) 3 March 1994 ---	1
A	US,A,3 833 202 (CRYSTAL M) 3 September 1974 see the whole document ---	1,2
	-/--	

 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

10 October 1995

Date of mailing of the international search report

20.10.95

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

Pipping, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 95/02604

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,A,0 587 078 (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 16 March 1994 see page 4, last paragraph ---	1
A	US,A,4 337 318 (DOYLE EARL N) 29 June 1982 cited in the application see claim 1 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7849 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 78-88510A & JP,A,53 124 575 (HITACHI CHEMICAL KK) , 31 October 1978 see abstract -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 95/02604

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9216363	01-10-92	AU-A- 1581292	21-10-92
		EP-A- 0587581	23-03-94
		HU-A- 65896	28-07-94
		JP-T- 6505935	07-07-94
		US-A- 5206082	27-04-93

GB-A-1034463		NONE	

EP-A-0378243	18-07-90	US-A- 5055272	08-10-91
		JP-A- 3014847	23-01-91
		US-A- 5118720	02-06-92

WO-A-9404256	03-03-94	US-A- 5356565	18-10-94
		AU-B- 4388193	15-03-94
		CA-A- 2134108	03-03-94

US-A-3833202	03-09-74	NONE	

EP-A-0587078	16-03-94	JP-A- 6228354	16-08-94
		JP-A- 6271693	27-09-94
		JP-A- 6271694	27-09-94
		JP-A- 6271696	27-09-94
		JP-A- 6087969	29-03-94
		US-A- 5308879	03-05-94

US-A-4337318	29-06-82	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02604

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B29C44/46

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfgebiet (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfgebiet 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	WO,A,92 16363 (DOW CHEMICAL CO) 1.Oktober 1992 siehe das ganze Dokument ---	1
X	GB,A,1 034 463 (CHEMISCHE WERKE HULS AG) 29.Juni 1966 siehe das ganze Dokument ---	2
A	EP,A,0 378 243 (SEALED AIR CORP) 18.Juli 1990 ---	1
A	WO,A,94 04256 (MARATHON OIL CO) 3.März 1994 ---	1
A	US,A,3 833 202 (CRYSTAL M) 3.September 1974 siehe das ganze Dokument ---	1,2
	-/--	

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

3

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10.Oktober 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20.10.95

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

Pipping, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 587 078 (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 16.März 1994 siehe Seite 4, letzter Absatz ---	1
A	US,A,4 337 318 (DOYLE EARL N) 29.Juni 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7849 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 78-88510A & JP,A,53 124 575 (HITACHI CHEMICAL KK) , 31.Oktober 1978 siehe Zusammenfassung -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02604

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9216363	01-10-92	AU-A- 1581292	21-10-92
		EP-A- 0587581	23-03-94
		HU-A- 65896	28-07-94
		JP-T- 6505935	07-07-94
		US-A- 5206082	27-04-93

GB-A-1034463		KEINE	

EP-A-0378243	18-07-90	US-A- 5055272	08-10-91
		JP-A- 3014847	23-01-91
		US-A- 5118720	02-06-92

WO-A-9404256	03-03-94	US-A- 5356565	18-10-94
		AU-B- 4388193	15-03-94
		CA-A- 2134108	03-03-94

US-A-3833202	03-09-74	KEINE	

EP-A-0587078	16-03-94	JP-A- 6228354	16-08-94
		JP-A- 6271693	27-09-94
		JP-A- 6271694	27-09-94
		JP-A- 6271696	27-09-94
		JP-A- 6087969	29-03-94
		US-A- 5308879	03-05-94

US-A-4337318	29-06-82	KEINE	
