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 : C08G 18/48, C08J 9/14 // C08L 75:04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03515

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01959

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juli 1993 (22.07.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 25 760.3 4. August 1992 (04.08.92) DE

(71) Anmelder *(nur für CA):* MILES INC. [US/US]; One Mellon Center, 500 Grant Street, Pittsburgh, PA 15209-2502 (US).

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayerwerk, D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* LAMBERTS, Wilhelm [DE/DE]; Carl-Duisberg-Strasse 331, D-51373 Leverkusen (DE). EISEN, Norbert [DE/DE]; Gerolsteiner Strasse 14, D-50937 Köln (DE). THOMPSON-COLON, James [US/DE]; Auf dem Kämpchen 3, D-42699 Solingen (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HARD POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HARTEN POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract

Hard polyurethane foams are produced by reacting: 1) polyisocyanates with 2) compounds having at least two hydrogen atoms active with respect to isocyanates with 150 to 1 500 molecular weight, and having a tertiary nitrogen atom in the molecule, in the presence of 3) hydrofluoroalkanes as foaming agents and if required in the presence of 4) other additives and, auxiliary substances known per se.

(57) Zusammenfassung

Harte Polyurethanschaumstoffe werden durch Umsetzung von 1) Polyisocyanaten mit 2) mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 1.500, die im Molekül ein tertiäres Stickstoffatom aufweisen, in Gegenwart von 3) Hydrofluoralkanen als Treibmittel sowie gegebenenfalls in Gegenwart von 4) weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen hergestellt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HARTEN POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN

Polyurethan-Hartschaumstoffe finden seit vielen Jahren aufgrund ihrer hervorragenden Wärmedämmeigenschaften Anwendung bei der Dämmung von Kühl- und Gefriergeräten, von industriellen Anlagen, Tanklagern, Rohrleitungen, im Schiffsbau sowie bei zahlreichen Dämmaufgaben in der Bauindustrie.

Die Wärmeleitfähigkeit des Polyurethan-Hartschaumstoffes, der weitgehend geschlossene Zellen aufweist, ist in starkem Maße abhängig von der Art des verwendeten Treibmittels bzw. Zellgases. Als besonders geeignet hatten sich hierzu die perhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) erwiesen, insbesondere Trichlorfluormethan (R11), welches eine besonders geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Diese Stoffe sind chemisch inert, ungiftig und nicht brennbar. Die perhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe gelangen jedoch infolge

ihrer hohen Stabilität in die Stratosphäre, wo sie aufgrund ihres Gehaltes an Chlor zum Abbau des dort vorhandenen Ozons beitragen sollen (z.B. Molina, Rowland Mature 249 (1974) 810; Erster Zwischenbericht der Bundestags-Enquete-Kommision "Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre" vom 02.11.1988, Deutscher Bundestag, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn).

Es wurde bereits vorgeschlagen (s. z.B. EP-PS 344 537, US-PS 4 931 482), als Treibmitel teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (Hydrofluoralkane), die noch mindestens eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung aufweisen, zu verwenden.

Stoffe dieser Verbindungsklasse enthalten keine Chloratome mehr und weisen infolgedessen einen ODP-Wert (Ozone Depletion Potential) von Null auf. (Zum Vergleich: R11 : ODP = 1)

Typische Vertreter dieser Substanzklasse sind z.B. 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (R356) oder 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a).

Weiterhin ist bekannt, Kohlenwasserstoffe wie n- oder i-Pentan, 2,2-Dimethylbutan, Cyclopentan oder Cyclohexan als Treibmittel zu verwenden.

Teilfluorierte und reine, d.h. unsubstituierte Kohlenwasserstoffe sind aufgrund ihres chemischen Aufbaus sehr unpolar und mischen sich insofern schlecht mit den für die Hartschaumstoffherstellung gebräuchlichen Polyolen. Dies ist aber eine für die übliche Herstellungstechnik

wichtige Voraussetzung, bei der die Polyol- und Isocyanatkomponenten maschinell miteinander vermischt werden.

Die Polyolkomponente enthält außer den reaktiven Polyether- oder Polyesterpolyolen auch das Treibmittel und die Hilfsstoffe wie Aktivatoren, Emulgatoren und Stabilisatoren in gelöster Form. Auf der Polyolseite liegt also ein einphasiges Gemisch vor.

Die geringe Löslichkeit der teilfluorierten oder reinen Kohlenwasserstoffe führt bei äquimolarem Austausch von herkömmlichen Treibmitteln wie z.B. R11 gegen sie in handelsüblichen Formulierungen oft zur Bildung zweier Phasen, die sich herkömmlich nicht mehr verarbeiten lassen.

Aufgabe der Erfindung war, eine Polyolkomponente zu verwenden, in der die Löslichkeit von teilfluorierten und reinen Kohlenwasserstoffen erhöht ist, so daß sie als einphasiges Gemisch in der Polyolkomponente vorliegen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß in Polyolen, die ein tertiäres Stickstoffatom enthalten, die Löslichkeit von teilfluorierten und reinen Alkanen stark erhöht wird.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von

1. mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 1.500, die im Moleküi ein tertiäres Stickstoffatom aufweisen, zur Erhöhung

der Löslichkeit von Hydrofluoralkanen und/oder reinen Kohlenwasserstoffen in der Polyolkomponente bei der Herstellung von harten Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung mit

2. Polyisocyanten in Gegenwart von

3. Hydrofluoralkanen und/oder reine Kohlenwasserstoffe als Treibmittel sowie gegebenenfalls in Gegenwart von

4. weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen.

Für die Herstellung von harten Polyurethanschaumstoffen werden erfindungsgemäß verwendet:

1. Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 150 bis 1 500, die ein tertiäres Stickstoffatom im Molekül aufweisen ("Polyolkomponente"). Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 200 bis 1200, vorzugsweise 250 bis 500, z.B. derartige, mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 6, Hydroxylgruppen aufweisende Polyether und/oder Polyester, die an sich bekannt sind.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Polyether, die ein Molekulargewicht von 250 bis 500 aufweisen.

Bevorzugt sind speziell Polyether, die durch Umsetzung von Triethanolamin oder Ethylendiamin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten worden sind.

Anteilmäßig (bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf Komponente 2) können erfindungsgemäß auch andere Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 62 bis 10.000 wie die an sich bekannten Polyether und Polyester sowie Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (vergl. DE-OS 2 832 253, Seiten 11 bis 20) mitverwendet werden.

Ausgangskomponenten für die Herstellung der harten Polyurethanschaumstoffe sind ferner

2. Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562 Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel,

$$Q(NCO)_n,$$

in der

n 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen bedeuten,

z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 2 832 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

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

3. Als Treibmittel werden leicht flüchtige teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (Hydrofluoralkane) verwendet, vorzugsweise 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (R356), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a) und/oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (R227).

Weiterhin werden reine Kohlenwasserstoffe als Treibmittel verwendet, vorzugsweise n- oder i-Pentan oder Cyclopentan.

Als zusätzliche Treibmittel können Wasser und/oder andere leicht flüchtige organische Verbindungen mitverwendet werden.

4. Gegebenenfalls mitverwendet werden weitere an sich bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Katalysatoren, Emulgatoren, Flammschutzmittel und Schaumstabilisatoren.

Als Emulgatoren sind solche auf Basis alkoxilierter Fettsäuren und höherer Alkohole bevorzugt. Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen können mitverwendet werden.

Als Flammschutzmittel sei beispielsweise Trikresylphosphat genannt.

Auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogeni-

de, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide, können mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113, beschrieben.

Durchführung der Erfindung:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solche, die in der US-PS 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben

von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Erfindungsgemäß wird im Kennzahlbereich von 100 bis 300, vorzugsweise 100 bis 130 gearbeitet.

Bei der Schaumstoffherstellung kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage.

In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln,

verwenden, wie sie z.B. aus den DE-OS 2 121 670 und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Kühl- und Kältegeräten ausgeschäumt.

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

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

Beispiele

100 g einer Polyolmischung, bestehend aus Grundpolyol, Aktivator, Stabilisator und Wasser wird solange mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan oder Cyclopentan versetzt, bis eine Phasentrennung zu verzeichnen ist. Diese Menge wird als Grenzkonzentration der Löslichkeit in der jeweiligen Polyolabmischung bezeichnet.

Die beispielhaften Polyolabmischungen bestehen jeweils 95 g Grundpolyol, 1 g Aktivator (Dimethylcyclohexylamin), 2 g Stabilisator B 8421 (Goldschmidt AG) und 2 g Wasser.

Polyol 1: (Vergleich)	Polyol auf Basis von Sucrose, Propylenglykol, Wasser, Propylenoxid mit mittlerem Molekulargewicht von 850
Polyol 2: (Vergleich)	Polyol auf Basis Trimethyolpropan und Propylenoxid mit mittlerem Molekulargewicht von 440
Polyol 3: (Vergleich)	Polyol auf Basis Sorbit, Propylenglykol, Propylenoxid mit mittlerem Molekulargewicht von 750
Polyol 4: (Vergleich)	Polyesterpolyol auf Basis Phthalsäureanhydrid, Sorbit, Diethylenglykol und Ethylenoxid mit mittlerem Molekulargewicht von 650
Polyol 5: (Erfindung)	Polyol auf Basis von Ethylendiamin, Propylenoxid mit mittlerem Molekulargewicht von 480

Polyol 6: (Erfindung) Polyol auf Basis von Ethylendiamin, Propylenoxid mit mittlerem Molekulargewicht von 360

Polyol 7: (Erfindung) Polyol auf Basis von Triethanolamin und Propylenoxid mit mittlerem Molekulargewicht vo 1.100

Löslichkeit von 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan [g] (A) und Cyclopentan [g] (B)

	A	B
Polyol 1	11	6
Polyol 2	18	13
Polyol 3	9	2
Polyol 4	9	4
Polyol 5	29	> 30
Polyol 6	24	> 30
Polyol 7	27	> 30

Die erfindungsgemäßen Beispiele 5 bis 7 zeigen, daß die löslichen Mengen von 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan und Cyclopentan im Polyol gegenüber den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 deutlich gesteigert werden konnten.

Je höher die lösliche Menge des Treibmittels im Polyol, um so höher ist sein Anteil im Zellgas des darauf gefertigten Hartschaumstoffes und um so geringer ist damit auch die Wärmeleitzahl.

Patentansprüche

1. Verwendung von

   1. mindestens zwei gegenüber Isocyanaten aktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 150 bis 1.500, die im Molekül ein tertiäres Stickstoffatom aufweisen, zur Erhöhung der Löslichkeit von Hydrofluoralkanen und/oder reinen Kohlenwasserstoffen in der Polyolkomponente bei der Herstellung von harten Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzung mit

   2. Polyisocyanaten in Gegenwart von

   3. Hydrofluoralkanen und/oder reinen Kohlenwasserstoffen als Treibmittel sowie gegebenenfalls in Gegenwart von

   4. weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 1) ein Polyether mit einem Molekulargewicht von 250 bis 500 ist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 1) ein Polyether ist, der durch Umsetzung von Triethanolamin mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid erhalten worden ist.

4. Verwendung gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 1) ein Polyether ist, der durch Umsetzung von Ethylendiamin mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid erhalten worden ist.

5. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel 3) 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan verwendet wird.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel 3) 1,1,1,2-Tetrafluorethan verwendet wird.

7. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel 3) 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan verwendet wird.

8. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel Cyclopentan verwendet wird.

9. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel n- und/oder i-Pentan verwendet wird.

10. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel 2,2-Dimethylbutan verwendet wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel Gemische aus n-, i-Pentan und/oder Cyclopentan und/oder Cyclohexan verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/01959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08G18/48 C08J9/14 //C08L75:04

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 477 920 (ECP ENICHEM POLIMERI S.R.L.) 1 April 1992 see claims 1,2,4,8,9,12 see examples see page 3, line 18 - line 46 see page 4, line 23 - line 25 see page 5, line 32 - line 55 ---	1,3,4,6
X	EP,A,0 450 308 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 9 October 1991 siehe Vergleichsbeisbiele 2,3 ---	1,6,7
X	EP,A,0 351 614 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 24 January 1990 see claims 1,2,5,11,23 see page 6, line 2 - line 26 see page 12, line 51 - line 58 --- -/--	1-4,7

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
17 November 1993	17. 12. 93
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 NIAOUNAKIS, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 421 269 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 10 April 1991 see claims 1,2,5,9,10 see page 5, column 7, line 54 - column 8, line 43 see page 6, column 9, line 34 - column 10, line 5	1,3,4,7, 8
X	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-344720[47] & JP,A,3 231 916 (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 15 October 1991 see abstract	1,4,6
X	EP,A,0 364 854 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 25 April 1990 see claim 1 see page 5, line 27 - line 47	1-4,9
X	EP,A,0 432 672 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 19 June 1991	1,4
Y	see claim 1 see examples	1,4,9,10
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 10, 5 March 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 78784j, AOYANAGI MINAKO ET AL 'Manufacture of polyurethane foams with halocarbon-hydrocarbon blowing agents' see abstract & JP,A,1 234 432 (ASAHI GLASS CO. LTD.) 19 September 1989	1,4,9,10
P,X	EP,A,0 507 214 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 7 October 1992 see claim 1 see examples	1,4
A	EP,A,0 344 537 (BAYER AG.) 6 December 1989 cited in the application see claims 1,5-7	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 93/01959

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0477920	01-04-92	AU-A-	8476591	02-04-92
		CA-A-	2052227	27-03-92
		JP-A-	5163325	29-06-93
EP-A-0450308	09-10-91	DE-A-	4006952	12-09-91
		US-A-	5169873	08-12-92
EP-A-0351614	24-01-90	DE-A-	3824354	25-01-90
		JP-A-	2086635	27-03-90
		US-A-	4972002	20-11-90
EP-A-0421269	10-04-91	DE-A-	3933335	11-04-91
		CA-A-	2024714	07-04-91
		JP-A-	3152160	28-06-91
		US-A-	5096933	17-03-92
EP-A-0364854	25-04-90	DE-A-	3835193	19-04-90
		CA-A-	2000019	15-04-90
		JP-A-	2149205	07-06-90
EP-A-0432672	19-06-91	AU-B-	634323	18-02-93
		AU-A-	6793790	20-06-91
		DE-A-	4039308	13-06-91
		JP-A-	4298544	22-10-92
		US-A-	5164418	17-11-92
JP-A-1234432	19-09-89	NONE		
EP-A-0507214	07-10-92	US-A-	5155141	13-10-92
EP-A-0344537	06-12-89	DE-A-	3818692	07-12-89
		JP-A-	2029440	31-01-90
		US-A-	4931482	05-06-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/01959

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08G18/48 C08J9/14 //C08L75:04

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

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 477 920 (ECP ENICHEM POLIMERI S.R.L.) 1. April 1992 siehe Ansprüche 1,2,4,8,9,12 siehe Beispiele siehe Seite 3, Zeile 18 - Zeile 46 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 25 siehe Seite 5, Zeile 32 - Zeile 55 ---	1,3,4,6
X	EP,A,0 450 308 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 9. Oktober 1991 siehe Vergleichsbeisbiele 2,3 ---	1,6,7
X	EP,A,0 351 614 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 24. Januar 1990 siehe Ansprüche 1,2,5,11,23 siehe Seite 6, Zeile 2 - Zeile 26 siehe Seite 12, Zeile 51 - Zeile 58 --- -/--	1-4,7

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. November 1993	17. 12. 93
Name und Postanschrift der Internationale 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 NIAOUNAKIS, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 421 269 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 10. April 1991 siehe Ansprüche 1,2,5,9,10 siehe Seite 5, Spalte 7, Zeile 54 - Spalte 8, Zeile 43 siehe Seite 6, Spalte 9, Zeile 34 - Spalte 10, Zeile 5	1,3,4,7, 8
X	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-344720[47] & JP,A,3 231 916 (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 15. Oktober 1991 siehe Zusammenfassung	1,4,6
X	EP,A,0 364 854 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 25. April 1990 siehe Anspruch 1 siehe Seite 5, Zeile 27 - Zeile 47	1-4,9
X	EP,A,0 432 672 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 19. Juni 1991	1,4
Y	siehe Anspruch 1 siehe Beispiele	1,4,9,10
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 10, 5. März 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 78784j, AOYANAGI MINAKO ET AL.·'Manufacture of polyurethane foams with halocarbon-hydrocarbon blowing agents' siehe Zusammenfassung & JP,A,1 234 432 (ASAHI GLASS CO. LTD.) 19. September 1989	1,4,9,10
P,X	EP,A,0 507 214 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 7. Oktober 1992 siehe Anspruch 1 siehe Beispiele	1,4
A	EP,A,0 344 537 (BAYER AG.) 6. Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,5-7	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/01959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0477920	01-04-92	AU-A-	8476591	02-04-92
		CA-A-	2052227	27-03-92
		JP-A-	5163325	29-06-93
EP-A-0450308	09-10-91	DE-A-	4006952	12-09-91
		US-A-	5169873	08-12-92
EP-A-0351614	24-01-90	DE-A-	3824354	25-01-90
		JP-A-	2086635	27-03-90
		US-A-	4972002	20-11-90
EP-A-0421269	10-04-91	DE-A-	3933335	11-04-91
		CA-A-	2024714	07-04-91
		JP-A-	3152160	28-06-91
		US-A-	5096933	17-03-92
EP-A-0364854	25-04-90	DE-A-	3835193	19-04-90
		CA-A-	2000019	15-04-90
		JP-A-	2149205	07-06-90
EP-A-0432672	19-06-91	AU-B-	634323	18-02-93
		AU-A-	6793790	20-06-91
		DE-A-	4039308	13-06-91
		JP-A-	4298544	22-10-92
		US-A-	5164418	17-11-92
JP-A-1234432	19-09-89	KEINE		
EP-A-0507214	07-10-92	US-A-	5155141	13-10-92
EP-A-0344537	06-12-89	DE-A-	3818692	07-12-89
		JP-A-	2029440	31-01-90
		US-A-	4931482	05-06-90