

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. November 2005 (24.11.2005)

PCT

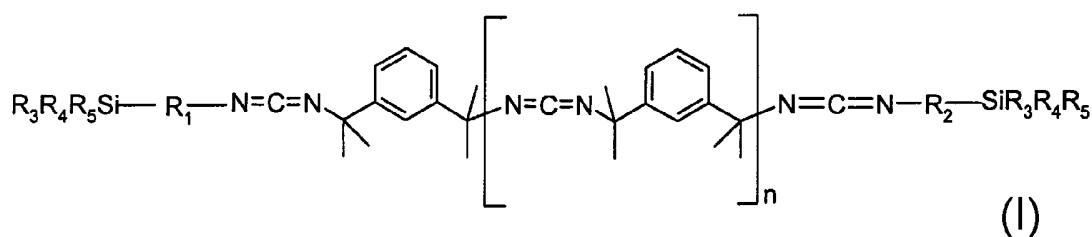
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/111106 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/02, 18/71, 18/76
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004819
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2005 (04.05.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 024 195.3 13. Mai 2004 (13.05.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRÄMER, Markus [DE/DE]; Fritz-Reuter-Weg 8, 49448 Stemshorn (DE). HENZE, Oliver, Steffen [DE/DE]; Heinrich-Heine-Str. 17 b, 39435 Schneidlingen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CARBODIIMIDES CONTAINING SILANE GROUPS

(54) Bezeichnung: CARBODIIMIDE ENTHALTEND SILANGRUPPEN



(57) Abstract: The invention relates to a carbodiimide containing the structure of formula (I), in which n, R₁, R₂, R₃, R₄ and R₅ are defined as follows: n represents 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 or 20; R₁ represents an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic, optionally substituted, optionally branched-chain group; R₂ represents an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic, optionally substituted, optionally branched-chain group; R₃ represents methyl-, ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ or -O-CH₂-CH₂-O-CH₃; R₄ represents methyl-, ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ or -O-CH₂-CH₂-O-CH₃; and R₅ represents methyl-, ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ or -O-CH₂-CH₂-O-CH₃.

(57) Zusammenfassung: Carbodiimid enthaltend die Struktur der Formel (I) mit den folgenden Bedeutungen für n, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅: n: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 oder 20, R₁: aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, R₂: aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, R₃: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, R₄: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, R₅: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃.

WO 2005/111106 A1

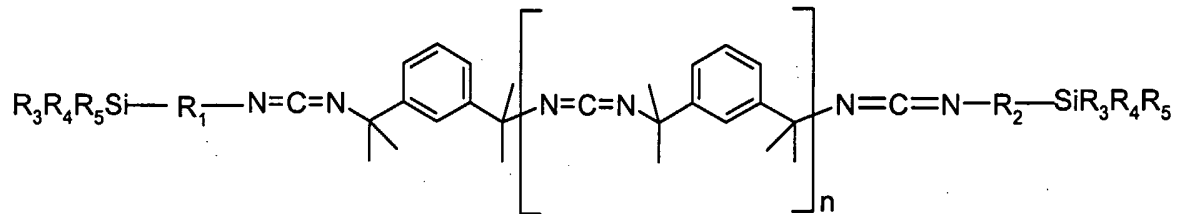


Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Carbodiimide enthaltend Silangruppen

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft Carbodiimide enthaltend die folgende Struktur:



mit den folgenden Bedeutungen für n, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅:

10

n: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 oder 20, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt im Mittel 4 bis 6,

R₁: aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, bevorzugt Alkylrest mit 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenwasserstoffatomen,

15

R₂: aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest, bevorzugt Alkylrest mit 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenwasserstoffatomen,

20

R₃: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, bevorzugt -O-CH₃ oder -O-CH₂-CH₃, besonders bevorzugt -O-CH₃,

R₄: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, bevorzugt -O-CH₃ oder -O-CH₂-CH₃, besonders bevorzugt -O-CH₃,

25

R₅: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃, bevorzugt -O-CH₃ oder -O-CH₂-CH₃, besonders bevorzugt -O-CH₃.

30

Des Weiteren betrifft die Erfindung Mischungen enthaltend die erfindungsgemäßen Carbodiimide und mindestens eine Verbindung aus der folgenden Gruppe: Polyurethane, die Esterstrukturen aufweisen, Polyethylen- und/oder -butylenterephthalat, Polyetherester, Polyesteramide, Polycaprolactone, ungesättigte Polyesterharze, Polyamide, insbesondere thermoplastische Polyurethane enthaltend die erfindungsgemäßen Carbodiimide und bevorzugt Esterstrukturen. Unter dem Ausdruck „Silangruppen“ werden in dieser Schrift insbesondere Silizium-organische Gruppen verstanden.

35

- Organische Carbodiimide sind bekannt und finden beispielsweise Verwendung als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Verbindungen, beispielsweise Polyadditions- und Polykondensationsprodukten wie z.B. Polyurethanen. Carbodiimide können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Einwirkung von basischen Katalysatoren auf Mono- oder Polyisocyanate unter Kohlendioxidabspaltung. Als Katalysatoren geeignet sind z.B. heterocyclische, Phosphor gebunden enthaltende Verbindungen, Metallcarbonyle, Phospholine, Phospholene und Phospholidine sowie deren Oxide und Sulfide.
- Derartige Carbodiimide, ihre Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren gegen die hydrolytische Spaltung von Kunststoffen auf Polyesterbasis werden z.B. beschrieben in DE-A 4 318 979, DE-A 4 442 724 und EP-A 460 481.
- Aus dem Stand der Technik ist weiterhin bekannt, Carbodiimide durch Alkoxysilane zu modifizieren. So beschreiben EP-A 969 029, EP-A 785 222, EP-A 507 407, EP-A 1 162 237 und US 4 118 536 die Herstellung von Carbodiimiden, die Alkoxysilanendgruppen aufweisen.
- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, verbesserte Carbodiimide als Stabilisatoren gegen die hydrolytische Spaltung von Kunststoffen auf Polyesterbasis zu entwickeln, die eine optimale Einarbeitbarkeit in die Ausgangskomponenten der Kunststoffe bzw. in die Kunststoffe selbst aufweisen und zudem die dynamischen und statischen Eigenschaften der Kunststoffe, insbesondere von Polyurethanelastomeren, nicht nachteilig beeinflussen. Ein besonderes Ziel bestand darin, das Eigenschaftsprofil der zu stabilisierenden Kunststoffe, insbesondere des thermoplastischen Polyurethans auch unter Bedingungen, in denen üblicherweise Hydrolyse auftritt zu erhalten.
- Diese Aufgabe konnte durch die eingangs dargestellten Carbodiimide gelöst werden.
- Rein statistisch wird bei dem hydrolytischen Abbau eines Polyesters aus einem Molekül durch Spaltung zwei Moleküle. Dies geht einher mit einem entsprechenden Molmassenverlust. Bei Verwendung des Carbodiimids kommt es durch Abfangen des säurehaltigen Polymerrestes zu einer Kombination dieser zwei Moleküle. Das Problem des Molekulargewichtsabbaus wird dadurch allerdings nicht gelöst. Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Carbodiimide liegt sowohl in ihrer hervorragenden Wirksamkeit als Hydrolysestabilisatoren als auch in ihrer Fähigkeit, über die Siloxan-Gruppen am Ende des Carbodiimids Vernetzungen und damit höhere Molmassen im Polymer aufzubauen. Dieser besondere Vorteil kommt insbesondere in thermoplastischen Kunststoffen, bevorzugt thermoplastischem Polyurethan besonders vorteilhaft zum Tragen.

Durch die Verknüpfung von Silangruppen über die Harnstoffgruppe an das Carbodiimid wird mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden durch ein einfaches und wirtschaftliches Herstellungsverfahren eine sehr gute Vernetzungskapazität bereitgestellt, die einen deutlichen Molekulargewichtsaufbau im Polymer bewirken kann und damit ein hohes

5 Eigenschaftsprofil des Polymers sicherstellt.

Zudem weisen die erfindungsgemäßen Carbodiimide die folgenden Vorteile auf:

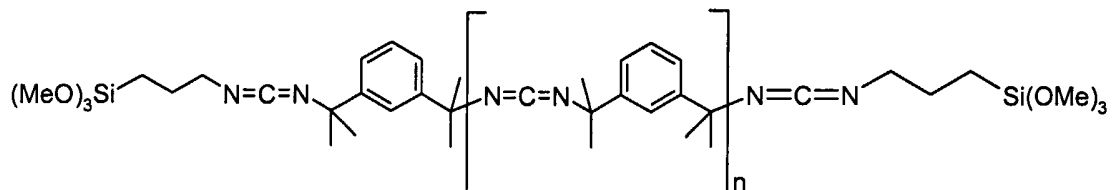
- Leicht herstellbar
- 10 ▪ Ohne Nebenreaktionen in TPU einarbeitbar
- Niedrige Viskositäten bei Verarbeitungstemperatur (60°C)
- Pumpfähig bei Raumtemperatur
- Lagerstabil
- Wirksam als Hydrolyseschutzmittel, insbesondere wenn katalysatorfrei, d.h. mit
- 15 deutlich reduziertem Gehalt z.B. an Phospholen-oxid
- Geringe Flüchtigkeit
- Kostengünstig
- Reaktion in Masse, d.h. ohne Lösungsmittel

20 Die mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden hergestellten TPUs weisen gegenüber herkömmlichen Carbodiimide folgende Vorteile auf:

- Verbesserte hydrolytische Beständigkeit bei Lagerung in Wasser bei 80°C
- Verbesserung (Erhöhung) der Zugfestigkeit und Reißdehnung bei Lagerung un-
- 25 ter Wasser
- Vernetzung der Siloxangruppen in-situ bei Anwendung unter feuchten Bedingungen, d.h. entfall des zusätzlichen Arbeitsschrittes der Vernetzung
- Verringerung der Quelleigenschaften
- Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit
- 30 ▪ Erhöhung der HDT
- Erhöhung des E-Modulus
- Erhöhung der Vicat-Temperatur

Bevorzugt sind die folgenden Carbodiimide:

35



mit der folgenden Bedeutung für n: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 oder 20, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt im Mittel 4 bis 6.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide kann durch allgemein bekannte Umsetzung der Isocyanatgruppen miteinander unter Abspaltung von Kohlendioxid in Gegenwart von üblichen Katalysatoren, die für diese Umsetzung bekannt sind und ein-

gangs beschrieben wurden, erfolgen.

10 Beispielsweise kann man die erfindungsgemäßen Carbodiimide derart erhalten, dass man 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung zu Carbodiimiden umsetzt und anschließend das Isocyanatgruppen-aufweisende Carbodiimid mit einer Verbindung, die mindestens eine Iso-

15 cyanatgruppe sowie mindestens eine oder zwei, bevorzugt zwei Silangruppen, bevorzugt Trialkoxysilangruppen aufweist, in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung zum Carbodiimid umsetzt. Das molare Verhältnis der NCO-Gruppen des Isocyanatgruppen-aufweisenden Carbodiimides zu den Isocyanatgruppen des Silans beträgt üblicherweise 10:1 bis 0,2:1, bevorzugt 5:1 bis 0,5:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 0,5:1, insbesondere 1:1.

20 Alternativ können die erfindungsgemäßen Carbodiimide dadurch erhalten werden, dass man 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol in Mischung mit einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe sowie mindestens eine, bevorzugt eine Silangruppe, bevorzugt Trialkoxysilangruppe aufweist, in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidfreisetzung zu Carbodiimiden umsetzt.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide durch Umsetzung der Isocyanatgruppen kann bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 150 bis 185°C, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung kondensiert werden. Hierfür geeignete Verfahren werden

30 beispielsweise beschrieben in der GB-A-1 083 410, der DE-B 1 130 594 (GB-A-851 936) und der DE-A-11 56 401 (US-A-3 502 722). Als Katalysatoren vorzüglich bewährt haben sich z.B. Phosphorverbindungen, die vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Phospholene, Phospholenoxyde, Phospholidine und Phospholinoxyde. Wenn die Reaktionsmischung den gewünschten Gehalt an NCO-Gruppen be-

35 sitzt, wird die Polycarbodiimidbildung üblicherweise beendet. Hierzu können die Katalysatoren unter vermindertem Druck abdestilliert oder durch Zusatz eines Desaktivators, wie z.B. Phosphortrichlorid, deaktiviert werden. Die Polycarbodiimidherstellung kann ferner in Abwesenheit oder Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

40 Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen wie z.B. der Reaktionstemperatur, der Katalysatorart und der Katalysatormenge sowie der Reaktionszeit kann der Fach-

mann in der üblichen Weise den Kondensationsgrad einstellen. Der Verlauf der Reaktion kann am einfachsten durch Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Auch andere Parameter wie z.B. Viskositätsanstieg, Farbvertiefung oder CO₂-Entwicklung kann man für die Verfolgung des Ablaufs und die Steuerung der Reaktion heranziehen.

5

Als Diisocyanat wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carbodiimide 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol, im Folgenden auch als TMXDI bezeichnet, eingesetzt. Das TMXDI kann in Mischungen mit weiteren, allgemein üblichen Isocyanaten verwendet werden, beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), Di(cyclohexyl)-methandiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecandiisocyanat, Octandiisocyanat und/oder Cyclohexan-1,4-diisocyanat. In diesem Fall werden bevorzugt mindestens 30 mol-% an TMXDI mitverwendet.

10

15 Zur Einfügung der Silangruppe(n) in das Carbodiimid, d.h. zur Umsetzung mit dem TMXDI bzw. mit dem Carbodiimid auf Basis TMXDI können allgemein bekannte Isocyanate, bevorzugt Monoisocyanate enthaltend mindestens eine, bevorzugt eine Silangruppe eingesetzt werden. Bevorzugt wird die folgende Verbindung eingesetzt, die bei Osi Specialties erhältlich ist:

20



25

Die erfindungsgemäßen Carbodiimide enthaltend mindestens eine, bevorzugt eine bis zwanzig Carbodiimidstrukturen, besonders bevorzugt beträgt der mittlere Kondensationsgrad (Zahlenmittelwert), d.h. die mittlere Anzahl an Carbodiimidstrukturen in den erfindungsgemäßen Carbodiimiden eins bis zehn, besonders bevorzugt 2 bis 8, insbesondere 4 bis 6.

30

Die erfindungsgemäßen Monocarbodiimide und/oder oligomeren Polycarbodiimide eignen sich hervorragend als Akzeptor für Carboxylverbindungen und finden daher vorzugsweise Verwendung als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Verbindungen, beispielsweise Estergruppen enthaltende Polymere, z.B. Polykondensationsprodukte wie beispielsweise thermoplastische Polyester wie Polyethylen- und -butylenterephthalat, Polyetherester, Polyamide, Polyesteramide, Polycaprolactone sowie ungesättigte Polyesterharze und Polyesterester wie z.B. Blockcopolymere aus Polyethylen- oder butylenterephthalat und Polycaprolacton. und Polyadditionsprodukte, z.B. Polyurethane, Polyharnstoffe und Polyurethan-Polyharnstoff-Elastomere, die Estergruppen enthalten. Diese Estergruppen enthaltenden Verbindungen sind allgemein bekannt. Ihre Ausgangssubstanzen, Herstellverfahren, Strukturen und Eigenschaften sind in der Standardliteratur vielfältig beschrieben. Aufgrund der guten Löslichkeit in den Aufbaukomponenten zur Herstellung von Poly-

40

urethanen und der guten Verträglichkeit mit den gebildeten Polyurethanen eignen sich die erfindungsgemäßen (Poly)carbodiimide insbesondere als Stabilisatoren gegen den hydrolytischen Abbau von Polyurethanen, vorzugsweise kompakten oder zelligen Polyurethan-Elastomeren und insbesondere thermoplastischen Polyurethanen sowie zelligen oder kompakten Elastomeren.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Carbodiimide in den zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte beträgt im allgemeinen 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. In Einzelfällen kann, je nach der Beanspruchung des Kunststoffes durch Hydrolyse, die Konzentration auch höher sein.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Carbodiimide können nach verschiedenen Methoden in die zu stabilisierenden Estergruppen enthaltenden Produkte eingebracht werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Carbodiimide mit einer der Aufbaukomponenten zur Herstellung der Polyadditionsprodukte, z.B. den Polyisocyanaten oder/und Polyhydroxylverbindungen zur Herstellung von Polyurethanen, gemischt werden oder die Carbodiimide können der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethane zudosiert werden. Nach einer anderen Verfahrensweise können die erfindungsgemäßen Carbodiimide der Schmelze der ausreagierten Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte einverleibt werden. Es ist jedoch auch möglich, Granulate der Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden zu beschichten oder mit den pulverisierten, pelletierten oder granulierten erfindungsgemäßen Carbodiimiden zu mischen und bei einer nachfolgenden Herstellung von Formkörpern durch Schmelzextrusion in die Kunststoffmassen einzubringen. Zur Herstellung von Polyurethan-Gießelastomeren und TPU auf Polyesterbasis werden nach einer bevorzugten Ausführungsform zunächst die carboxylgruppenhaltigen Polyester-polyole zur Reduzierung der Säuregehalte mit den erfindungsgemäßen Carbodiimiden behandelt und danach diese, gegebenenfalls unter Zugabe von weiteren Mengen an Carbodiimiden, mit Polyisocyanaten, gegebenenfalls in Gegenwart zusätzlicher Hilfsmittel und Additive, zur Reaktion gebracht. Weiter können die erfindungsgemäßen Carbodiimide über die Isocyanat-Komponente in das Polyurethan eingebracht werden. Besonders zum Tragen kommen die erfindungsgemäßen Carbodiimide jedoch dann, wenn sie während der üblichen Konfektionierung in das estergruppenhaltige Polymer eingebracht werden.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Carbodiimide bei der Herstellung von Polyurethanen, z.B. zelligen, beispielsweise mikrozelligen Polyurethanen, bevorzugt Polyurethanelastomeren, insbesondere thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt. Die Herstellung dieser Polyurethane, insbesondere Polyurethanelastomere kann durch bekannte Umsetzung von üblichen Ausgangskomponenten, d.h. Isocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, gegebenenfalls Treibmitteln, bevor-

zugt Wasser und gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Carbodiimide erfolgen. Dabei gibt man bevorzugt die erfindungsgemäßen Carbodiimide zu der Komponente, die das Treibmittel, bevorzugt Wasser enthält.

5

Bevorzugt sind somit Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, bevorzugt thermoplastischen Polyurethanen bevorzugt durch Umsetzung von Isocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, gegebenenfalls Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, wobei man die Umsetzung in Gegenwart

10 der erfindungsgemäßen Carbodiimiden durchführt.

Neben der Wirksamkeit als Stabilisator gegen den hydrolytischen Abbau von Estergruppen enthaltenden Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten oder zur Entsäuerung von Polyesterolen, welche zur Herstellung von polyesterhaltigen Kunststoffen, insbesondere Polyurethankautschuken, verwendet werden können, eignen sich

15 die Carbodiimide z.B. auch zum Abbruch von Veresterungsreaktionen bei der Herstellung von Polyestern, wenn der gewünschte Polykondensationsgrad erreicht ist.

Verwendung könne die erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomere für Extrusions-, Spritzguß-, Kalenderartikel sowie für Powder-slush-Verfahren finden.

20

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Carbodiimide in thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt. Die vorliegende Erfindung bezieht sich deshalb auch auf Verfahren zur Herstellung von mit Silizium-organischen Gruppen, in dieser Schrift auch als Silan-modifiziertem, d.h. Silizium-organische Gruppen aufweisendem thermoplastischen Polyurethan und derart erhältliche vernetzbare TPU, insbesondere Kabelummantellungen, Fasern oder Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche, sowie die entsprechenden, über die Silangruppen vernetzten Produkte. Außerdem betrifft die

25 Erfindung Kabelummantellungen, Fasern bzw. Schläuche, insbesondere Druckluftschläuche, auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, das über Silangruppen, insbesondere Siloxangruppen vernetzt ist, insbesondere Kabelummantellungen, Fasern oder Schläuche, bei denen das vernetzte thermoplastische Polyurethan eine Shore-A Härte zwischen 85 und 98 und eine Vicat-Temperatur nach DIN EN ISO 306

30 (10N / 120 K/h) von größer 130°C, besonders bevorzugt größer 140°C, insbesondere größer 145°C aufweist.

35

Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu Spritzguss- und Extrusionsartikeln, z.B. den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B.

40

Spritzguss oder Extrusion. Derartige Spritzguss und Extrusionsartikel können auch aus Compounds, enthaltend das erfindungsgemäße TPU und mindestens einen weiteren thermoplastischen Kunststoff, besonders ein Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyether, Polystyrol, PVC, ABS, ASA, SAN, Polyacrylnitril, EVA, PBT, PET, Polyoxymethylen, bestehen. Insbesondere lässt sich das erfindungsgemäß hergestellte TPU zur Herstellung der eingangs dargestellten Artikel verwenden.

Bevorzugt wird man das Silan-modifizierte thermoplastische Polyurethan nach allgemein bekannten Verfahren zu Fasern verspinnen oder zu Schläuchen, insbesondere Druckluftschläuchen extrudieren und anschließend das thermoplastische Polyurethan über die Silangruppen mittels Feuchtigkeit vernetzen, wobei gegebenenfalls ein Katalysator, der die Vernetzung beschleunigt, eingesetzt wird. Die Vernetzungsreaktionen über und durch die Silangruppen sind dem Fachmann geläufig und allgemein bekannt. Diese Vernetzung erfolgt üblicherweise durch Feuchtigkeit und kann durch Wärme oder für diesen Zweck bekannte Katalysatoren, z.B. Lewis Säuren, Lewis Basen, Brönsted Säuren, Brönsted Basen beschleunigt werden. Bevorzugt setzt man als Katalysator für die Vernetzung bevorzugt mittels Feuchtigkeit Essigsäure, organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche ein, besonders bevorzugt Zinndilaurat und/oder Essigsäure ein.

Beispiel 1:

Herstellung erfindungsgemäßer Stabilisatoren: Isocyanat-Stufe

1000 Gew.-Teile (4,1 mol) 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol mit einem NCO-Gehalt von 34,4 Gew.-% wurden in Gegenwart von 2,0 Gew.-Teilen 1-Methyl-2-phospholen-1-oxid lösungsmittelfrei auf 180°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter mäßiger Kohlendioxidentwicklung kondensiert. Nach Erreichen eines NCO-Gehalts der Reaktionsmischung von 10 Gew.-%, hierzu war eine Reaktionszeit von ungefähr 24 Stunden erforderlich, wurde die Carbodiimidisierung beendet. Die Reaktionsmischung wurde auf 100°C abgekühlt.

Beispiel 2: Herstellung erfindungsgemäßer Stabilisatoren: Carbodiimidisierung mit dem Isocyanato-Siloxan (Stabilisator 1)

Zu 500 g der Verbindung aus Beispiel 1 wurden unter intensivem Rühren innerhalb von ca. 10 min 117,9 g Silquest® A-Link™ 35 Silane zugetropft. Die Temperatur wurde bis max 120°C erhöht und die Carbodiimidisierung bis zu einen Isocyanatgehalt von max. 1 Gew.-% weitergeführt. Nach Erreichen eines NCO-Gehalts der Reaktionsmischung von 1 Gew.-%, hierzu war eine Reaktionszeit von ungefähr 5 Stunden erforderlich, wurde der zugesetzte Katalysator und Reste von nicht umgesetztem 1,3-Bis-(1-methyl-

1-isocyanato-ethyl)-benzols und Silquest® A-Link™ 35 Silane bei einer Temperatur von 190°C und unter einem Druck von 0,2 mbar abdestilliert.

- Die Struktur der Isocyanatgruppen aufweisenden Mischung aus Mono- und oligomeren Polycarbodiimiden mit Siloxan-Engruppen wurde durch ¹H-NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen.

Beispiel 3: Herstellung von TPU Proben

- 10 Polyol 1)
Polyesterpolyol (Butandiol/Hexandiol-Adipat, Molekulargewicht 2000, OH-Zahl = 56.1; BASF Aktiengesellschaft)

- Polyol 2)
15 Polyesterpolyol (Butandiol/Ethylenglykol-Adipat, Molekulargewicht 2000, OH-Zahl = 56.1; BASF Aktiengesellschaft)

- Die in der Tabelle 1 angegebenen Polyole wurden bei 80°C mit Butandiol-1,4 vermischt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der verschiedenen Hydrolyseschutzstabilisatoren wie in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Versuch	1	2	3	4
Polyol 1	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
Butandiol	110 g	110 g	110 g	110 g
Elastostab H01®	8 g	-	-	-
Stabaxol 1®	-	8 g	-	-
Stabilisator 1	-	-	8 g	-

25

Versuch	5	6	7	8
Polyol 2	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
Butandiol	110 g	110 g	110 g	110 g
Elastostab H01®	8 g	-	-	-
Stabaxol 1®	-	8 g	-	-
Stabilisator 1	-	-	8 g	-

- Elastostab® H01: polymeres Carbodiimid (Hydrolyseschutzmittel) der Elastogran GmbH
- 30 Stabaxol® 1: monomeres Carbodiimid (Hydrolyseschutzmittel) der Rheinchemie GmbH
- Stabilisator 1: Stabilisator hergestellt in Beispiel 1

Die Glykol-Mischung wurde unter Rühren auf 80°C temperiert.

Danach wurden 425 g 4,4'-MDI (Methyldiphenyldiisocyanat) zugegeben und solange gerührt, bis die Reaktionsmischung homogen war. Anschließend wurde die Mischung

- 5 in eine flache Teflonschale gegossen und bei 125°C auf einer Heizplatte 10 min getempert. Die entstandene TPU-Schwarte wurde in einem Heihschrank 24 h bei 100°C getempert. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2 mm Spritzplatten verarbeitet. Die mechanischen Werte wurden bestimmt und sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

10

Tabelle 2

Stabilisierung	Shore-Härte [A]	Zugfestigkeit [mPas]	Reißdehnung [%]	Weiterreißwiderstand [N/mm]	Abrieb [mm ³]	Dichte [g/cm ³]
Versuch 1	82	49	580	65	35	1,183
Versuch 2	82	52	600	68	34	1,183
Versuch 3	85	53	560	71	33	1,181
Versuch 4	84	44	630	75	33	1,185

Stabilisierung	Shore-Härte [A]	Zugfestigkeit [mPas]	Reißdehnung [%]	Weiterreißwiderstand [N/mm]	Abrieb [mm ³]	Dichte [kg/m ³]
Versuch 5	84	47	700	67	36	1,218
Versuch 6	85	50	700	73	41	1,218
Versuch 7	84	51	670	72	37	1,220
Versuch 8	85	47	620	70	38	1,225

15

Tabelle 3

Kennwerte	Einheit	DIN	ISO
Härte	Shore A	53505	868
Dichte	kg/m ³	53479	1183
Zugfestigkeit	MPa	53504	37
Reißdehnung	%	53504	37
Weiterreißwiderstand	N/mm	53515	34
Abrieb	mm ³	53516	4649

20

Bestimmung Hydrolysebeständigkeit

- Es wurden aus den Spritzplatten S2 Prüfkörper gestanzt, diese in Gläser (250 und 500 ml) mit destilliertem Wasser gegeben und in einen Temperierschrank definierter Temperatur (80°C) gestellt. In bestimmten Abständen (z.B. wöchentlich) wurden drei Prüfkörper entnommen. Danach wurden die Proben min. 30 Minuten im Normklima 23/50 gelagert und Zugfestigkeit sowie Reißdehnung bestimmt.

Tabelle 4:

10

Messung Zugfestigkeit [MPa] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

Dauer [d]	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
0	49	52	53	44
7	44	44	47	25
14	45	46	46	7
21	44	44	45	zerstört
28	43	43	45	
35	42	40	44	
42	42	38	44	
49	42	40	43	
56	42	33	41	
63	40	17	42	
70	41	4,75	40	
77	36	2	41	
84	24	zerstört	39	
91	6		35	
98	zerstört		31	
105			16	
112			3	

15

Tabelle 5:

Messung Reißdehnung [%] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

Dauer [d]	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
0	580	600	560	630
7	520	560	500	770
14	550	570	520	530
21	540	580	510	zerstört
28	550	600	530	
35	540	580	550	
42	620	650	590	
49	590	650	620	
56	620	730	630	
63	590	780	650	
70	610	275	660	
77	610	40	650	
84	750	Zerstört	680	
91	450		710	
98	Zerstört		790	
105			220	
112			30	

5

Tabelle 6:

Messung Zugfestigkeit [MPa] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

10

Dauer [d]	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8
0	47	50	51	47
7	42	41	47	27
14	-	-	#NV	6
21	39	36	43	Zerstört
28	35	32	39	
35	27	16	35	
42	7	4	29	
49	zerstört	zerstört	18	
56			3	
63			zerstört	
70				

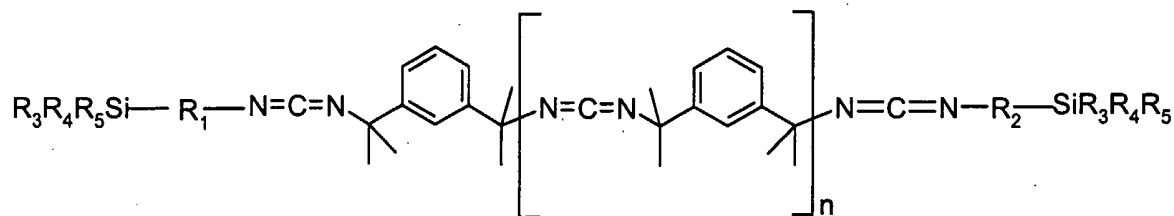
Tabelle 7:

5 Messung Reißdehnung [%] in Abhängigkeit der Zeit [Tage]

Dauer [d]	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7	Versuch 8
0	700	700	670	620
7	640	660	630	770
14	-	-	#NV	420
21	690	700	650	Zerstört
28	680	780	680	
35	840	900	700	
42	580	280	750	
49	zerstört	zerstört	810	
56			250	
63			zerstört	
70				

Patentansprüche

1. Carbodiimid enthaltend die folgende Struktur:

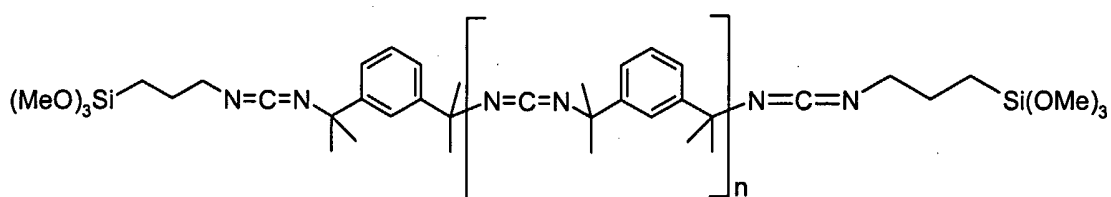


5

mit den folgenden Bedeutungen für n, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅:

- 10 n: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 oder 20,
 R₁: aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest,
 R₂: aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter gegebenenfalls verzweigt-kettiger Rest,
 15 R₃: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃
 R₄: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃
 20 R₅: Methyl-, Ethyl-, -O-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -O-CH(CH₃)₂, -O-C(CH₃)₃ oder -O-CH₂-CH₂-O-CH₃

2. Carbodiimid enthaltend die folgende Struktur:



25

mit der folgenden Bedeutung für n: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 oder 20.

- 30 3. Mischungen enthaltend Carbodiimide gemäß Anspruch 1 oder 2 und mindestens eine Verbindung aus der folgenden Gruppe: Polyurethane, die Esterstrukturen aufweisen, Polyethylen- und/oder -butylenterephthalat, Polyetherester, Polyesteramide, Polycaprolactone, ungesättigte Polyesterharze, Polyamide.

4. Thermoplastische Polyurethane enthaltend Carbodiimid gemäß Anspruch 1 oder 2 und bevorzugt Esterstrukturen.
5. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimiden, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung zu Carbodiimiden umsetzt und anschließend das Isocyanatgruppen-aufweisende Carbodiimid mit einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe sowie mindestens eine oder zwei Silangruppen aufweist, in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidabspaltung zum Carbodiimid umsetzt.
15. 6. Verfahren zur Herstellung von Carbodiimiden, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,3-Bis-(1-methyl-1-isocyanato-ethyl)-benzol in Mischung mit einer Verbindung, die mindestens eine Isocyanatgruppe sowie mindestens eine Silangruppe aufweist, in Gegenwart von Katalysatoren unter Kohlendioxidfreisetzung zu Carbodiimiden umsetzt.
20. 7. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, bevorzugt thermoplastischen Polyurethanen bevorzugt durch Umsetzung von Isocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, gegebenenfalls Treibmitteln und gegebenenfalls Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Carbodiimiden gemäß Anspruch 1 oder 2 erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/02 C08G18/71 C08G18/76				
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 7 C08G				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	EP 0 628 541 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14 December 1994 (1994-12-14) cited in the application claim 3 -----	1-7		
A	EP 1 162 237 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 12 December 2001 (2001-12-12) cited in the application example 7 -----	1-7		
A	EP 0 969 029 A (BASF CORPORATION) 5 January 2000 (2000-01-05) cited in the application claim 1; example 1 -----	1-7		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> </tr> </table>			*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
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			
27 July 2005	04/08/2005			
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 Lanz, S			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004819

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
EP 0628541	A	14-12-1994	DE 4318979 A1	15-12-1994			
			AT 151745 T	15-05-1997			
			BR 1100151 A3	25-07-2000			
			BR 9402198 A	07-03-1995			
			DE 59402423 D1	22-05-1997			
			EP 0628541 A1	14-12-1994			
			ES 2099993 T3	01-06-1997			
			JP 3573790 B2	06-10-2004			
			JP 7017939 A	20-01-1995			
			US 5597942 A	28-01-1997			

			EP 1162237	A	12-12-2001	AU 4801201 A	06-12-2001
CN 1327015 A ,C	19-12-2001						
EP 1162237 A1	12-12-2001						
JP 2002053759 A	19-02-2002						
US 2002007001 A1	17-01-2002						

EP 0969029	A	05-01-2000	US 6063890 A	16-05-2000			
			AU 2695299 A	16-12-1999			
			BR 9901662 A	28-12-1999			
			CA 2270731 A1	05-12-1999			
			CN 1238362 A	15-12-1999			
			EP 0969030 A1	05-01-2000			
			EP 0969029 A1	05-01-2000			
			JP 2000038543 A	08-02-2000			
			KR 2000005709 A	25-01-2000			
			AU 3122099 A	20-01-2000			
			BR 9902269 A	18-01-2000			
			CA 2276232 A1	01-01-2000			
			CN 1245175 A ,C	23-02-2000			
			DE 69913038 D1	08-01-2004			
			DE 69913038 T2	16-09-2004			
			ES 2212416 T3	16-07-2004			
			JP 2000063468 A	29-02-2000			
KR 2000011268 A	25-02-2000						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004819

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/02 C08G18/71 C08G18/76

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 628 541 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 3	1-7
A	EP 1 162 237 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 7	1-7
A	EP 0 969 029 A (BASF CORPORATION) 5. Januar 2000 (2000-01-05) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1	1-7

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2005

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

Lanz, S

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
EP 0628541	A	14-12-1994	DE 4318979 A1	15-12-1994			
			AT 151745 T	15-05-1997			
			BR 1100151 A3	25-07-2000			
			BR 9402198 A	07-03-1995			
			DE 59402423 D1	22-05-1997			
			EP 0628541 A1	14-12-1994			
			ES 2099993 T3	01-06-1997			
			JP 3573790 B2	06-10-2004			
			JP 7017939 A	20-01-1995			
			US 5597942 A	28-01-1997			

			EP 1162237	A	12-12-2001	AU 4801201 A	06-12-2001
CN 1327015 A ,C	19-12-2001						
EP 1162237 A1	12-12-2001						
JP 2002053759 A	19-02-2002						
US 2002007001 A1	17-01-2002						

EP 0969029	A	05-01-2000	US 6063890 A	16-05-2000			
			AU 2695299 A	16-12-1999			
			BR 9901662 A	28-12-1999			
			CA 2270731 A1	05-12-1999			
			CN 1238362 A	15-12-1999			
			EP 0969030 A1	05-01-2000			
			EP 0969029 A1	05-01-2000			
			JP 2000038543 A	08-02-2000			
			KR 2000005709 A	25-01-2000			
			AU 3122099 A	20-01-2000			
			BR 9902269 A	18-01-2000			
			CA 2276232 A1	01-01-2000			
			CN 1245175 A ,C	23-02-2000			
			DE 69913038 D1	08-01-2004			
			DE 69913038 T2	16-09-2004			
			ES 2212416 T3	16-07-2004			
			JP 2000063468 A	29-02-2000			
			KR 2000011268 A	25-02-2000			
