

(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
29. Oktober 2009 (29.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/130194 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08G 18/09 (2006.01) C08G 18/61 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/054694
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
21. April 2009 (21.04.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2008 001 384.6
25. April 2008 (25.04.2008) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** CREMER, Jens [DE/DE]; Kleinstr. 14, 81379 München (DE).
- (74) **Anwälte:** BUDCZINSKI, Angelika et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2009/130194 A1

(54) **Title:** SILICON-CONTAINING HALTIGER POLYISOCYANURATE FOAM

(54) **Bezeichnung:** SILICONHALTIGER POLYISOCYANURATSCHAUM

(57) **Abstract:** The invention relates to foamable preparations comprising hyper-branched siloxanes (A) of formula $V-(R^2)_p-n([SiR_2O]_1-SiR_2R^1)_m$ (I), optionally polyisocyanates (B) and trimerisation catalysts (G), wherein the groups and indices have the meanings given in claim 1, silicon-containing polyisocyanurate foams with low density and methods for production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft verschumbare Zubereitungen, die hypervverzweigte Siloxane (A) der Formel $V-(R^2)_p-n([SiR_2O]_1-SiR_2R^1)_m$ (I), gegebenenfalls Polyisocyanate (B) sowie Trimerisierungskatalysatoren (G) enthalten, worin die Reste und Indizes die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, siliconhaltige Polyisocyanuratschäume mit niedrigen Dichten sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Siliconhaltiger Polyisocyanuratschaum

Die Erfindung betrifft verschäumbare Zubereitungen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen, siliconhaltige Polyisocyanuratschäume mit niedrigen Dichten sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Obwohl es in den letzten Jahrzehnten nicht an intensiven Forschungsaktivitäten gefehlt hat, die Flammverzögerungseigenschaften von Polymerschäumen zu verbessern, ist es bisher nicht gelungen, stark brandgehemmte PU-Schäume im Markt zu etablieren.

Als ein relativ erfolgreicher Ansatz zur Darstellung von brandgehemmten Polyurethanschäumen hat sich die Polyisocyanuratchemie herausgestellt. Bei der Herstellung entsprechender Schäume erfolgt üblicherweise eine Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen z.B. Polypropylenglykole, wobei der Isocyanatindex mindestens 180 beträgt. Dabei bilden sich in Gegenwart eines Trimerisierungskatalysators zusätzlich zu den Urethan- auch Isocyanuratstrukturen. Die so erhaltenen Polyisocyanurat-(PIR)-Schäume sind typischerweise geschlossenzellige Hartschäume, die unter allen Polyurethanschaumstofftypen die besten Brandeigenschaften in Bezug auf Brandhemmung aufweisen.

25

Im Allgemeinen werden bei der Herstellung von Polyisocyanurat-Hartschaumstoffen sowohl Treib- und Gelkatalysatoren, meistens Amine, als auch Trimerisierungskatalysatoren als Katalysatoren eingesetzt. Auch Katalysatorsysteme bestehend aus einer Mischung verschiedener Katalysatoren finden sich im Stand der Technik. Diese PIR-Hartschäume werden üblicherweise unter Verwendung von physikalischen und chemischen Treibmitteln hergestellt. Als physikalische Treibmittel werden z.B. Fluorchlor-

30

kohlenwasserstoffe (FCKWs), Wasserstofffluorkohlenwasserstoffe (HFKWs), Kohlenwasserstoffe sowie flüssiges Kohlenstoffdioxid eingesetzt, während als chemische Treibmittel hauptsächlich Wasser und Carbonsäuren Verwendung finden.

5

Obwohl die PIR-Hartschäume bereits über relativ gute Brandeigenschaften verfügen, besteht dennoch großer Verbesserungsbedarf, da zum Erhalt einer optimalen Brandhemmung hohe Zugaben von Flammschutzmitteln notwendig sind. Derartige Flammschutzmittel wirken sich zum einen negativ auf die Mechanik des resultierenden Schaums aus und sind darüber hinaus nicht immer toxikologisch unbedenklich.

10

Wünschenswert wäre demnach ein Hartschaum, welcher durch verbesserte Brandeigenschaften charakterisiert ist, gute Mechaniken bei geringen Schaumdichten aufweist und ohne den Zusatz von Flammschutzmitteln eingesetzt werden kann.

15

Ein solcher Weg zu brandgehemmten PU-Schäumen wird mit den Silicon-Polyurethan-Schäumen beschriftet. Hierbei wird die, in Standard-PU-Schäumen verwendete, gut brennbare Polyolkomponente durch schlecht-brennbare OH-terminierte Siloxane ersetzt. Durch den Einsatz von Silicon-Polyurethan-Copolymeren, d.h. von Polysiloxanen, die auch Polyurethan- und/oder Harnstoffeinheiten enthalten, ist es möglich, derartige brandgehemmte Schaumstoffe zu entwickeln, die neue und auf die jeweilige Anwendung genau zugeschnittene Kombinationen von Eigenschaften aufweisen.

25

Hierzu sei beispielsweise auf EP 1485419 B1 verwiesen, worin die Herstellung von Silicon-Polyurethan-Schaumstoffen ausgehend von Alkylamino- oder Alkylhydroxy-terminierten Siliconölen und Diisocyanaten im sog. „One-Shot-Verfahren“ beschrieben ist. Des Weiteren beschreibt DE 102006013416 A1 die Herstellung von Si-

30

lison-PU-Schäumen aus Prepolymeren, welche auf der Basis von Alkylamino- oder Alkylhydroxy-terminierten Siliconölen und Diisocyanaten in einem lösungsmittelbasierten Prozess hergestellt werden.

5

Den bisher beschriebenen Silicon-Polyurethanschäumen ist gemein, dass sie auf der Basis von linearen oder nur sehr schwach, aber statistisch in den Seitenketten verzweigten Siloxanen hergestellt werden. Aufgrund dieser linearen Siloxankette findet bei der Verschäumung während der Steigphase kein schneller Molmassenaufbau statt, so dass während der Steigphase nur ein relativ langsamer Viskositätsanstieg erfolgt, wodurch die Polymermatrix auch nach beendeter Treibreaktion in der Regel leicht fließfähig ist und deshalb die feine Zellstruktur vor dem vollständigen Aushärten des Schaumes immer noch kollabieren kann. Selbst wenn nur ein geringer Teil der Zellstruktur in sich zusammenfällt, führt dies zu einer unregelmäßigen und groben Zellverteilung.

20

Um dem Zellkollaps bei Verwendung linearer Polyolkomponenten entgegenzuwirken, dürfen die Verstrebungen zwischen den einzelnen Schaumzellen während der Steigphase einen kritischen Durchmesser nicht unterschreiten. So bleibt gewahrt, dass die noch fließfähige Polymatrix dem drohenden Zusammenfall der Schaumstruktur entgegenwirken kann. Wird jedoch die gewünschte Schaumdichte zu niedrig gewählt, so werden die Zellverstrebungen während der Steigphase immer dünner, bis sie schließlich zu flexibel werden, um die Zellstruktur zu stabilisieren. Dementsprechend werden mit linearen Siloxanen im Allgemeinen nur Silicon-PU-Schäume mit Dichten deutlich oberhalb 100 kg/m^3 erhalten.

30

Hyperverzweigte Polymere sind bereits bekannt und werden z.B. in dem Übersichtsartikel: C.Gao, D.Yan; *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 24, 183-275 in Bezug auf Synthese, Eigenschaften und Anwendungen ausführlich diskutiert. Hyperverzweigte Polymere zählen zu dendritischen Makromolekülen und besitzen eine stärkere Verzweigung als konventionell verzweigte Polymere, die hauptsächlich primäre oder sekundäre Zweige an einer linearen Hauptkette aufweisen. Bisher wurden für die Synthese von hyperverzweigten Polymeren divergente Synthesemethoden angewandt, wobei ein Monomer, das genau zwei verschiedene Arten funktioneller Gruppen besitzt, die miteinander aber nicht mit sich selbst reagieren, wobei die Funktionalität der Monomere insgesamt größer als zwei ist. Beispiele für geeignete Monomere sind solche, die eine funktionelle Gruppe A und zwei funktionelle Gruppen B besitzen, also ein AB_2 -Monomer. Prinzipiell können alle Monomere AB_x mit $x > 1$ verwendet werden. Die Verwendung von AB_x -Monomeren in einer monomolekularen Polymerisation ist jedoch nur dann möglich, wenn die A- und B-Gruppen erst dann miteinander reagieren, wenn es in der Polymersynthese gewünscht ist, also nach Zugabe eines Katalysators oder durch eine Temperaturerhöhung. Alternativ dazu kann deshalb die Synthese von hyperverzweigten Polymeren auch mit zwei verschiedenen Monomertypen erfolgen, die jeweils nur eine Art funktioneller Gruppen, aber in unterschiedlicher Anzahl aufweisen, wie z.B. A_3 - und B_2 -Bausteine. Durch eine Reaktion dieser beiden A_3 - und B_2 -Typen lassen sich dann *in situ* A_2B und AB_2 -Monomerblöcke erhalten (di-molekulare Polymerisation: allgemein mit A_x und B_y , wobei $x > 1$ und $y > 2$ sind). Solche Verfahren sind allgemein bekannt und z.B. in US-B 6,534,600 beschrieben.

30

Gegenstand der Erfindung sind verschäumbare Zubereitungen, die (A) hyperverzweigte Siloxane der Formel



gegebenenfalls

(B) Polyisocyanate

5

sowie

(G) Trimerisierungskatalysatoren

enthalten, worin

10 V einen p-wertigen Rest bedeutet,

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest, der mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist,

15 oder eine gegenüber Isocyanatresten reaktive Gruppe bedeutet,

R² gleich oder verschieden sein kann und einwertige Reste darstellt,

l eine ganze Zahl größer oder gleich 1 bedeutet, bevorzugt 1 bis 1000, besonders bevorzugt 5 bis 500, insbesondere 10 bis

20 100,

p eine ganze Zahl größer oder gleich 3, bevorzugt 3 bis 20, besonders bevorzugt 3 oder 4, bedeutet und

m eine ganze Zahl größer oder gleich 3, bevorzugt 3 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 4, bedeutet,

25 mit der Maßgabe, dass p größer oder gleich m ist und in der verschäumbaren Zubereitung mindestens drei Isocyanatgruppen anwesend sind.

Beispiele für R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-

30 Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-

Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexyl-

reste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest,

Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der

2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und
 5 Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

10 Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind Methoxymethylenreste, Ethoxymethylenreste, Dimethylaminomethylen und Diethylaminomethylen.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

20 Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^1 um solche der Formel



oder

25



wobei

Y und Z unabhängig voneinander zweiwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Heteroatomen unterbrochen sein können, bedeuten,
 30

A die Bedeutung von -S-, -O- oder -NR³- hat mit R³ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest und a 0 oder 1 ist.

5

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R¹ um solche der Formel (II).

10 Falls es sich bei Rest R¹ im Siloxan (A) ausschließlich um Reste der Formel (II) handelt, müssen die erfindungsgemäßen verschäumbaren Zubereitungen Polyisocyanat (B) enthalten.

15 Falls es sich bei Rest R¹ im Siloxan (A) ganz oder zum Teil um Reste der Formel (III) handelt, können die erfindungsgemäßen verschäumbaren Zubereitungen Polyisocyanat (B) enthalten, was bevorzugt ist.

Beispiele für R³ sind Wasserstoffatom und die für Rest R angegebenen Beispiele.

20

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R³ um Wasserstoffatom.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest A um -O-.

25 Beispiele für Reste Y und Z sind jeweils unabhängig voneinander Ethylen-, Propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexamethylen-, Methoxyethylen-, Toluolylen-, Methylen-bis-phenylen-, Phenylen-, Naphtylen-, Cyclohexylen- und Isophoronreste.

30 Bevorzugt handelt es sich bei Y um zweiwertige, aliphatische, gegebenenfalls mit -NCO substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Heteroatomen unterbrochen sein können, besonders bevor-

zugt um Propylen- und Methyloxyethylenreste, insbesondere um Methyloxyethylenreste.

5 Bevorzugt handelt es sich bei Z um zweiwertige, aromatische, gegebenenfalls mit -NCO substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Heteroatomen unterbrochen sein können, besonders bevorzugt um Toluolylen- und Methylen-bis-phenylenreste, insbesondere um Methylen-bis-phenylenreste.

10 Besonders bevorzugt ist a sowohl in Formel (II) wie auch in Formel (III) gleich 1.

Beispiele für Reste R^2 sind Wasserstoffatom, Organyloxyreste, wie Methoxy-, Ethoxy- und Phenoxyreste, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, wie z.B. die bei Rest R genannten Beispiele, Organyloxymethylenreste, Morpholinomethylenreste, Piperazinomethylenreste, Acrylamidomethylenreste, Dimethylaminomethylenreste, Diethylaminomethylenreste, Dibutylaminomethylenreste, Phenoxyomethylenreste und Methylmercaptomethylenreste sowie Siloxanylreste, die sowohl über Sauerstoff
20 wie auch über Silicium an V gebunden sein können.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um Organyloxymethylenreste, besonders bevorzugt um den Methoxymethylenrest.

25

Beispiele für Rest V sind beliebige, bisher bekannte mehrwertige Reste, wie z.B. mehrwertige organische Reste, mehrwertige Silylreste und Borsäurereste.

30 Bevorzugt handelt es sich bei Rest V um mehrwertige organische Reste oder mehrwertige Silylreste, besonders bevorzugt um mehrwertige organische Reste.

Falls es sich bei Rest V um mehrwertige Silylreste handelt, sind $\text{SiO}_{3/2}$ und $\text{SiO}_{4/2}$ bevorzugt.

Falls es sich bei Rest V um mehrwertige organische Reste handelt, sind mehrwertige, gegebenenfalls mit Stickstoff- und/oder Sauerstoffresten substituierte Kohlenwasserstoffreste bevorzugt und solche der Formel



10

besonders bevorzugt, wobei

W einen p-wertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der Heteroatome enthalten kann,

R^4 gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, R^5 gleich oder verschieden sein kann und einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}^{3'}$ - bedeutet mit $\text{R}^{3'}$ gleich einer der oben für R^3 angegebenen Bedeutung, R^6 gleich oder verschieden sein kann und einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}^{3''}$ - bedeutet mit $\text{R}^{3''}$ gleich einer der oben für R^3 angegebenen Bedeutung, R^7 gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, c 0 oder 1 ist

25

und

p und m gleich eine der o.g. Bedeutungen hat, mit der Maßgabe, dass p größer oder gleich m ist.

30

Bevorzugt handelt es sich bei W um dreiwertige, aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste, besonders bevorzugt um aromatische, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenwasserstoffreste.

Beispiele für Rest W sind 1,3,4-Benzol-, 1,3,5-Cyanurat- und N,N,N'-Biuretreste.

5 Beispiele für Reste R⁴ und R⁷ sind jeweils unabhängig voneinander die für Y und Z angegebenen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei R⁴ um zweiwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Phenylenreste, Tolylenreste und 10 Hexamethylenreste, insbesondere um Phenylenreste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R⁵ um -NH-.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R⁶ um -O-.

15

Bevorzugt handelt es sich bei R⁷, an dem im Fall von c=1 die Gruppen ([SiR₂O]₁-SiR₂R¹) sowie gegebenenfalls R² gemäß Formel (I) anknüpfen, um zweiwertige, aliphatische, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Propylen- und Methyloxyethylenreste, insbesondere um Methyloxyethylenreste. Falls c gleich 0 20 ist, knüpfen diese Gruppen direkt an R⁶ an.

Besonders bevorzugt ist c gleich 1.

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Siloxane (A) haben einen Isocyanat-Gehalt von bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%.

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Siloxane (A) haben eine Viskosität von bevorzugt 100 bis 10 000 mPas, besonders bevorzugt 500 bis 5000 mPas, jeweils bei 25°C und gemessen gemäß ASTM D 4283.

Die erfindungsgemäßen hyperverzweigten Siloxane (A) können nach in der Siliciumchemie gängigen Verfahren hergestellt werden.

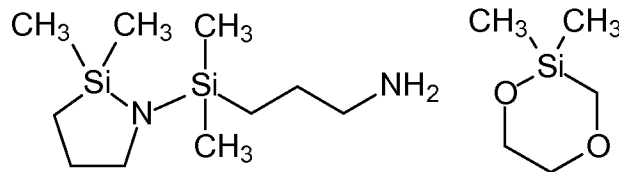
5 In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Siloxane (A) der Formel (I) mit V gleich organischem Rest durch Umsetzung von linearen α,ω -aminoalkylfunktionalisierten, α,ω -hydroxyalkylfunktionalisierten Siloxanen oder α,ω -hydroxyfunktionalisierten Siloxanen (A1) mit Polyisocyanaten hergestellt. Dadurch werden
10 hyperverzweigte Siloxane (A) mit Resten R^1 der Formel (II) erhalten. Falls hyperverzweigte Siloxane (A) mit Resten R^1 der Formel (III) erhalten werden sollen, werden in einem weiteren Reaktionsschritt dann die hyperverzweigten Siloxane mit Resten
15 R^1 der Formel (II) mit weiterem Polyisocyanat zur Reaktion gebracht, wobei dieses in einem Überschuss verwendet wird, so dass pro Mol Aminoalkylreste bzw. hydroxyalkylfunktionelle Reste der hyperverzweigten Siloxane mit Resten R^1 der Formel (II) mindestens 1 Mol, insbesondere 2 bis 20 Mol, Isocyanateinheiten
20 eingesetzt werden. Der molare Überschuss an Isocyanaten wird vorzugsweise bei der Schaumbildung für die Trimerisierungsreaktion zu Isocyanaturaten verbraucht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung werden
25 erfindungsgemäß eingesetzte hyperverzweigte Siloxane (A) der Formel (I) mit V gleich Silylrest in einem zweistufigen Verfahren erhalten, wobei zunächst lineare α,ω -hydroxyterminierte Siloxane (A2) mit einem gegenüber (A2) reaktiven Silan, wie z.B. Trimethoxymethylsilan, gegenüber den Siloxanen (A2) im Überschuss, umgesetzt werden. Dadurch werden hyperverzweigte Siloxane (A3) mit Resten R^1 der Formel (II) erhalten. Falls hyperverzweigte Siloxane (A) mit Resten R^1 der Formel (III) erhalten
30 werden sollen, werden in einem weiteren Reaktionsschritt dann

die hyperverzweigten Siloxane mit Resten R¹ der Formel (II) mit weiterem Polyisocyanat zur Reaktion gebracht, wobei dieses in einem Überschuss verwendet wird, so dass pro Mol Aminoalkylreste bzw. hydroxyalkylfunktionelle Reste der hyperverzweigten Siloxane mit Resten R¹ der Formel (II) mindestens 1 Mol, insbesondere 2 bis 20 Mol, Isocyanateinheiten eingesetzt werden. Der molare Überschuss an Isocyanaten wird vorzugsweise bei der Schaumbildung für die Trimerisierungsreaktion zu Isocyanaturaten verbraucht.

10

Gegebenenfalls kann das hyperverzweigte Siloxan (A3) vor der Reaktion mit dem Polyisocyanat funktionalisiert werden. Bevorzugt erfolgt dabei die Funktionalisierung mit Sila-Cyclen der Formeln



15

Als gegebenenfalls eingesetzte Polyisocyanate (B) können sämtliche bekannten organischen Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen eingesetzt werden. Es kann sich dabei um aliphatische oder aromatische Isocyanate handeln.

20

Bevorzugt werden als Polyisocyanate (B) solche der allgemeinen Formel

25



(V)

eingesetzt, wobei

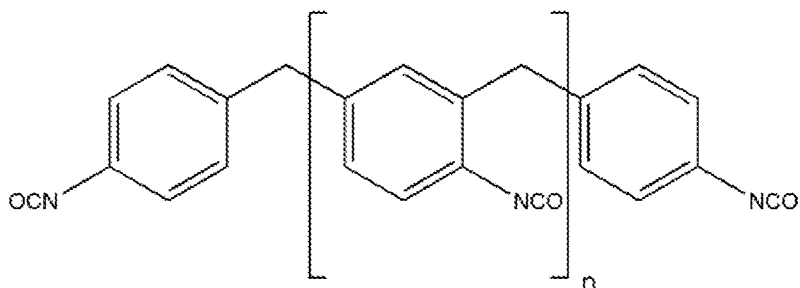
Q einen b-funktionellen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest und

b eine ganze Zahl von mindestens 2, bevorzugt von 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 oder 6, insbesondere 2 bis 5, bedeutet.

Vorzugsweise handelt es sich bei Q um gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Polyisocyanate (B) sind Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4'- bzw. 2,4'-Isomeren oder deren Zubereitungen, Tolyldiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomeren, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene (TMXDI) oder auch von Hexamethyldiisocyanat (HDI), polymeres MDI (*p*-MDI), Triphenylmethantriisocyanat oder Biuret- oder Isocyanurattrimerisate der oben genannten Isocyanate.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanaten (B) um polymeres MDI der Formel



mit n gleich 0 bis 8. Polymeres MDI wird z.B. bei der Produktion von Diphenylmethandiisocyanat erhalten und ist im Allgemeinen ein Gemisch aus difunktionellem MDI und verschiedenen höhermolekularen MDI-Oligomeren mit einer höheren Funktionalität.

Bei den Polyisocyanaten (B) kann es sich um die gleichen handeln, die bei der Herstellung der Siloxane (A) verwendet werden

können, insbesondere wenn es sich um ein zweistufiges Herstellungsverfahren handelt. Dabei kann, falls erwünscht, bei der Herstellung der Siloxane (A) der Formel (I) mit R^1 gleich solchen der Formel (III) Polyisocyanat gleich im Überschuss eingesetzt und die so erhaltene Mischung vorteilhafterweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung gleich weiterverwendet werden.

Falls die erfindungsgemäßen Zubereitungen Polyisocyanate (B) enthalten, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,1 bis 150 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 10 bis 120 Gewichtsteilen, insbesondere 20 bis 100 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile hyperverzweigtes Siloxan (A).

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten bevorzugt Polyisocyanate (B).

Zusätzlich zu den Siloxanen (A), Trimerisierungskatalysatoren (G) sowie gegebenenfalls Polyisocyanate (B) können die erfindungsgemäßen Zubereitungen weitere Stoffe enthalten, wie z.B. Füllstoffe (C), Emulgatoren (D), physikalische Treibmittel (E), Katalysatoren, welche die Schaumbildung beschleunigen, (F) chemische Treibmittel (H) und Additive (I).

Falls Füllstoffe (C) eingesetzt werden, kann es sich um sämtliche nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu $50 \text{ m}^2/\text{g}$, wie Kreide, oder verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, wie Ruß, gefällte Kieselsäure oder pyrogene Kieselsäure, handeln. Insbesondere hydrophobe wie auch hydrophile pyrogene Kieselsäuren stellen dabei einen bevorzugten Füllstoff dar. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine hydrophobe pyrogene Kieselsäure einge-

setzt, deren Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen modifiziert worden ist. Die eingesetzten Füllstoffe (C) - insbesondere pyrogene Kieselsäuren - können dabei verschiedene Funktionen wahrnehmen. So können sie zur Einstellung der Viskosität der verschäumbaren Mischung verwendet werden. Vor allem aber können sie während der Verschäumung eine „Stützfunktion“ wahrnehmen und so zu Schäumen mit besserer Schaumstruktur führen. Schließlich können auch die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Schäume durch den Einsatz von Füllstoffen (C) - insbesondere durch den Einsatz von pyrogener Kieselsäure - entscheidend verbessert werden. Des Weiteren kann als Füllstoff (C) auch Aufblätterungsgraphit zugegeben werden.

Falls die erfindungsgemäßen Zubereitungen Füllstoffe (C) enthalten, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gewichtsteilen, insbesondere 0,1 bis 15 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Siloxan (A).

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten bevorzugt Füllstoffe (C).

In vielen Fällen ist es von Vorteil, den schäumbaren Zubereitungen Emulgatoren (D) zuzugeben. Als geeignete Emulgatoren (D), die auch als Schaumstabilisatoren dienen, können beispielsweise alle handelsüblichen durch Polyetherseitenketten modifizierten Siliconoligomere eingesetzt werden, die auch zur Herstellung von herkömmlichen Polyurethanschäumen eingesetzt werden.

30

Falls Emulgatoren (D) eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen von bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von

0,3 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der schäumbaren Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten bevorzugt keine
5 Emulgatoren (D).

Die Zubereitungen können auch Verbindungen (E) enthalten, die als physikalische Treibmittel dienen können. Als Bestandteil (E) werden bevorzugt niedermolekulare Kohlenwasserstoffe wie
10 z.B. n-Propan, n-Butan, n-Pentan oder Cyclopentan, Dimethylether, fluorierte Kohlenwasserstoffe wie 1,1-Difluorethan oder 1,1,1,2-Tetrafluorethan oder CO₂ verwendet. Die Schaumherstellung kann dabei gegebenenfalls ausschließlich durch die physikalischen Treibmittel (E) erfolgen. Meist allerdings erfolgt
15 die Schaumbildung durch eine zusätzliche Reaktion der isocyanatfunktionellen Komponenten in der erfindungsgemäßen Zubereitung mit der Komponente (H) als chemischem Treibmittel. Dadurch kann die Menge des benötigten physikalischer Treibmittels (E) reduziert werden, um zu Schäumen mit geringerer Dichte zu ge-
20 langen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente (E) um niedermolekulare Kohlenwasserstoffe, insbesondere um n-Pentan.

25 Falls die erfindungsgemäßen Zubereitungen Bestandteil (E) enthalten, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gewichtsteilen, insbesondere 0,1 bis 15 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Siloxan (A).

30

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten bevorzugt physikalisches Treibmittel (E).

Ferner können die erfindungsgemäßen schäumbaren Zubereitungen weitere Katalysatoren (F) enthalten, welche die Schaumbildung mit dem chemischen Treibmittel (H) beschleunigen. Als Katalysatoren (F) sind u.a. Organozinnverbindungen geeignet. Beispiele sind Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndioctat oder Dibutylzinn-bis-(dodecylmercaptid). Zudem kommen auch zinnfreie Katalysatoren (F) z.B. Schwermetallverbindungen oder Amine in Frage. Als Beispiel für zinnfreie Katalysatoren sei Eisen(III)-acetylacetonat, Zink(II)-octoat, Zirkonium(IV)-acetylacetonat, Bismut(III)-neodecanoat genannt. Beispiele für Amine sind Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, Bis-N,N-dimethylaminoethylether, N,N-Dimethyl-2-aminoethanol, N,N-Dimethylaminopyridin, N,N,N',N'',N'''-Pentamethyl-diethylen-triamin 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, N-Ethylmorpholin oder N,N'-Dimethylaminopyridin.

Bevorzugt handelt es sich bei Katalysator (F) um Amine, besonders bevorzugt um N,N,N',N'',N'''-Pentamethyl-diethylen-triamin.

Die Katalysatoren (F) können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die bei der Herstellung der Siloxane (A) eingesetzten Katalysatoren gleichzeitig auch als Katalysatoren (F) zur Schaumbildung dienen.

Falls Katalysator (F) eingesetzt wird, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,1 bis 6,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 4,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen verschäumbaren Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten bevorzugt Katalysatoren (F), wenn chemische Treibmittel (H) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen schäumbaren Zubereitungen enthalten Trimerisierungskatalysatoren (G), welche die Trimerisierung von Isocyanatgruppen zu Isocyanuratgruppen initiieren und beschleunigen. .

Beispiele für Trimerisierungskatalysatoren (G) sind Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von Carbonsäuresalze, wie etwa Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kalium(2-ethylhexanoat), Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammonium(2-ethylhexanoat), [1-(N,N,N-Trimethylammonium)propan-2-ol]formiat und [1-(N,N,N-Trimethylammonium)propan-2-ol](2-ethylhexanoat).

15

Vorzugsweise werden als Komponente (G) Salze von Carbonsäuren, besonders bevorzugt Salze von Carbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Dabei kann es sich um lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder aromatische Carbonsäuren handeln

20

Falls es sich bei Trimerisierungskatalysator (G) um Carbonsäuresalze handelt, sind Kaliumsalze von Carbonsäuren bevorzugt, insbesondere Kalium(2-ethylhexanoat).

25

Die Katalysatoren (G) können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Gegenfalls können sie im Gemisch mit einem oder mehreren Katalysatoren (F) eingesetzt werden.

30

Katalysator (G) wird in Mengen von bevorzugt 0,1 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 6,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen verschäumbaren Zubereitung, eingesetzt.

Als chemische Treibmittel (H) können prinzipiell sowohl Wasser wie auch sämtliche Verbindungen mit bevorzugt mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Funktion dienen.

5

Beispiele für Bestandteil (H) sind aminoalkyl- oder hydroxyfunktionelle Siloxane, die unterschiedlich sind zu Komponente (A), monomere Alkohole, monomere Dirole, wie Glycol, Propandiol und Butandiol, monomere Oligoole, wie Pentaerythrit oder Trihydroxymehtylethan, oligomere oder polymere Alkohole mit einer, zwei oder mehreren Hydroxylgruppen, wie Etylen- oder Propylenglykole, Wasser, monomere Amine mit einer, zwei oder mehreren Aminfunktionen, wie Etylendiamin und Hexamethyldiamin, sowie auch oligomere oder polymere Amine mit einer, zwei oder mehreren Aminfunktionen.

15

Falls Bestandteil (H) eingesetzt wird, handelt es sich bevorzugt um Hydroxyverbindungen, wobei Wasser besonders bevorzugt ist.

20

Bei Bestandteil (H) gleich Wasser kann es sich um alle Arten von Wasser, wie z.B. natürliche Wässer und chemische Wässer, handeln, wobei Wasser (H) flüssig oder gasförmig sein kann einschließlich Luftfeuchtigkeit.

25

Falls Bestandteil (H) eingesetzt wird, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,1 bis 20 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gewichtsteilen, insbesondere von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Siloxan (A).

30

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Bestandteil (H).

Weiterhin können als Additive (I) alle Zusatzstoffe eingesetzt werden, die auch bisher in verschäumbaren Zusammensetzungen eingesetzt worden sind. Beispiele für Additive (I) sind Zellregulanten, Thixotropiermittel, Weichmacher und Farbstoffe. Zur Verbesserung der Brandbeständigkeit können den schäumbaren Zubereitungen zudem Flammenschutzmittel zugesetzt werden, z.B. phosphorhaltige Verbindungen, vor allem Phosphate und Phosphonate, sowie auch halogenierte Polyester und Polyole oder Chlorparaffine.

Falls Additive (I) eingesetzt werden, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt von 0,1 bis 20 Gewichtsteilen, insbesondere von 0,1 bis 15 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Siloxan (A).

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten bevorzugt Additive (I).

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen um solche enthaltend

(A) Siloxane gemäß der Formel (I),
gegebenenfalls

(B) Polyisocyanate,
gegebenenfalls

(C) Füllstoffe,
gegebenenfalls

(D) Emulgatoren,

gegebenenfalls

(E) physikalische Treibmittel,

gegebenenfalls

5 (F) Katalysatoren, welche die Schaumbildung beschleunigen,

(G) Trimerisierungskatalysatoren,

gegebenenfalls

(H) chemische Treibmittel und

gegebenenfalls

10 (I) Additive,

wobei die erfindungsgemäßen Zubereitungen mindestens drei Iso-
cyanatgruppen aufweisen sowie mindestens ein Treibmittel, aus-
gewählt aus Komponenten (E) und (H), enthalten, bevorzugt min-
destens (E), insbesondere (E) in Kombination mit (H).

15

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten außer den Kompo-
nenten (A) bis (I) bevorzugt keine weiteren Bestandteile.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können nun nach beliebigen
20 und an sich bekannten Verfahren, wie einfaches Vermischen der
einzelnen Komponenten, hergestellt werden, wobei auch Vormi-
schungen einzelner Bestandteile hergestellt werden können. Da-
bei können 1-komponentige Systeme wie auch 2-komponentige Sys-
teme hergestellt werden.

25

Werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen in Form von 2-kompo-
nentigen Systemen bereitgestellt, was bevorzugt ist, so können
die beiden Komponenten der erfindungsgemäßen verschäumbaren Zu-
bereitung alle Bestandteile in beliebigen Kombinationen und
30 Mengenverhältnissen enthalten, mit der Maßgabe, dass eine Kom-
ponente nicht gleichzeitig isocyanatfunktionelle Komponenten
und Trimerisierungskatalysator (G) sowie chemische Treibmittel
(H) enthält.

So wird z.B. zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung bevorzugt eine Mischung enthaltend Bestandteil (A), gegebenenfalls Bestandteil (B), gegebenenfalls Bestandteil (C), gegebenenfalls Bestandteil (D), gegebenenfalls Bestandteil (E) und
5 gegebenenfalls Bestandteil (I) als Komponente 1 zubereitet sowie eine Komponente 2 enthaltend Bestandteil (G), gegebenenfalls Bestandteil (F) und gegebenenfalls Bestandteil (H), die dann zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schaumes miteinander
10 vermischt werden.

Es können jedoch auch zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung alle Bestandteile in einem Schritt miteinander vermischt werden, was technisch schlecht realisierbar und daher
15 nicht bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind bevorzugt flüssig bis zähviskos und haben eine Viskosität von bevorzugt 250 bis 10 000 mPas, besonders bevorzugt 500 bis 5 000 mPas, jeweils
20 bei 25°C und gemessen gemäß ASTM D 4283.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen dienen bevorzugt zur Herstellung von Schäumen, besonders bevorzugt von Hartschäumen.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung siliconhaltiger Polyisocyanuratschäume, dadurch gekennzeichnet, dass hyperverzweigte Siloxane (A), gegebenenfalls Polyisocyanat (B) und Trimerisierungskatalysator (G) sowie mindestens ein Treibmittel vermischt und reagieren
30 gelassen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden hyperverzweigtes Siloxan (A), Polyisocyanat (B)

und Trimerisierungskatalysator (G) sowie mindestens ein Treibmittel vermischt und reagieren gelassen.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden hyperverzweigtes Siloxan (A), Polyisocyanat (B), physikalisches Treibmittel (E), Katalysator (F), Trimerisierungskatalysator (G) und chemisches Treibmittel (H) vermischt und reagieren gelassen.

10 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zunächst hyperverzweigtes Siloxan (A), Polyisocyanat (B), physikalisches Treibmittel (E), gegebenenfalls Füllstoffe (C) sowie gegebenenfalls Additive (I) vorgemischt und anschließend mit einer Mischung bestehend aus
15 Katalysator (F), Trimerisierungskatalysator (G) und chemisches Treibmittel (H) vermennt und reagieren gelassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Starttemperaturen von bevorzugt 0 bis 100°C, besonders bevorzugt 10 bis 40°C, insbesondere
20 15 bis 30°C, durchgeführt. Die bei der Reaktion entstehende Wärme bleibt bevorzugt im System und trägt zur Schaumbildung bei. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Reaktions-temperaturen bis zu bevorzugt 50 bis 150°C erreicht.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt gasförmige
30 Komponenten, wie z.B. CO₂ und gasförmiges Pentan, freigesetzt, die größtenteils für den Aufbau der erfindungsgemäßen Schaumstruktur verantwortlich sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Schäume, herstellbar durch Umsetzung von hyperverzweigten Siloxanen (A), gegebenenfalls Polyisocyanat (B) und Trimerisierungskatalysator (G) mit mindestens einem Treibmittel.

5

Die erfindungsgemäßen Schäume weisen zusätzlich zu Urethan- auch Isocyanuratstrukturen auf.

10

Die erfindungsgemäßen Schäume zeichnen sich durch eine feine, geschlossenzellige Schaumstruktur aus, haben ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und sind formstabil und nicht flexibel.

15

Die erfindungsgemäßen Schäume weisen eine Dichte von bevorzugt 10 bis 500 kg/m³, besonders bevorzugt 15 bis 300 kg/m³, insbesondere 20 bis 200 kg/m³, auf, jeweils bestimmt bei 25°C und 1013 hPa.

20

Die erfindungsgemäßen Schäume können sowohl geschlossenzellig als auch offenzellig erhalten werden.

25

Die erfindungsgemäßen Schäume können überall dort eingesetzt werden, wo auch bisher Polyisocyanuratschäume eingesetzt worden sind. Insbesondere eignen sie sich für Wärme- und Geräuschisolationen.

30

Die erfindungsgemäßen verschäumbaren Zubereitungen haben den Vorteil, dass sie auf sehr einfache Weise und mit den bisher bekannten Methoden aus der PU-Technologie verarbeitet werden können.

Des Weiteren haben die erfindungsgemäßen Zubereitungen den Vorteil, dass sie mit kommerziell leicht verfügbaren Edukten hergestellt werden können.

Ferner haben die erfindungsgemäßen Zubereitungen den Vorteil, dass sie leicht verarbeitbar sind und niedrigviskos hergestellt werden können.

5

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen den Vorteil, dass Silicon-Polyisocyanurathartschäume mit geringen Dichte hergestellt werden können.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanuratschäumen hat den Vorteil, dass es einfach in der Durchführung ist.

Des Weiteren haben die erfindungsgemäßen Schäume den Vorteil,
15 dass sie rigide und äußerst schwer entflammbar sind.

Die erfindungsgemäßen Schäume haben ferner den Vorteil, dass sie hohe mechanische Festigkeiten, insbesondere in Kombination mit geringen Schaumdichten, aufweisen.

20

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also
25 bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25°C beziehen.
30

In den Beispielen wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

pMDI: polymeres MDI mit einer Funktionalität von 2,9 (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Lupranat[®] M70R bei der BASF SE, D-Ludwigshafen);

Siliconemulgator: Polydimethylsiloxan-Polyethylenoxid-Copolymer
5 (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung DABCO[®] 5598 von Air Products GmbH, D-Hamburg);

Aminkatalysator: N,N,N',N'',N''-Pentamethyl-diethylen-triamin;

Trimerisierungskatalysator: Kalium(2-ethylhexanoat), 75 Gew-%ig
in Diethylenglykol.

10

Beispiel 1

600,00 g eines linearen Organopolysiloxans der Formel HO-(CH₂)₂-O-(CH₂)-[Si(CH₃)₂-O]₁₄Si(CH₃)₂-(CH₂)-O-(CH₂)₂-OH und
63,0 g pMDI wurden unter Inertgasatmosphäre in 1000 ml absolutem Aceton umgesetzt. Die Reaktion wurde mit 20 mg Zinn-(II)-(2-ethylhexanoat) katalysiert und 1 Stunde bei 50°C gerührt.
15 Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch dann mit 20 mg Benzoylchlorid versetzt und bei einem Druck von 10 mbar vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 663 g eines gelblichen, hyperverzweigten, viskosen Siloxans als Reinsubstanz erhalten.
20

66,3 g des erhaltenen hyperverzweigten Siloxans wurden zunächst mit 33,7 g pMDI und 1,20 g Siliconemulgator und 12,0 g n-Pentans mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen
25 Emulsion verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 1,40 g Trimerisierungskatalysator schnell zugegeben und wieder mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme
30 Reaktion mit Schaumentwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hartschaum mit einer Dichte von 70 kg/m³.

Beispiel 2

66,3 g des aus Beispiel 1 erhaltenen hyperverzweigten Siloxans wurden zunächst mit 33,7 g pMDI und 12,0 g *n*-Pentan mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Emulsion
5 verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 1,40 g Trimerisierungskatalysator schnell zugegeben und wieder mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme Reaktion mit Schaum-
10 entwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hart-
schaum mit einer Dichte von 70 kg/m³.

Beispiel 3

15 66,3 g des aus Beispiel 1 erhaltenen hyperverzweigten Siloxans wurden zunächst mit 33,7 g pMDI und 14,0 g *n*-Pentan mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Emulsion
verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 1,40 g Trimerisierungskatalysator
20 schnell zugegeben und wieder mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme Reaktion mit Schaum-
entwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hart-
25 schaum mit einer Dichte von 60 kg/m³.

Beispiel 4

66,3 g des aus Beispiel 1 erhaltenen hyperverzweigten Siloxans wurden zunächst mit 33,7 g pMDI und 12,0 g *n*-Pentan mittels ei-
30 nes schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Emulsion
verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 2,80 g Trimerisierungskatalysator
schnell zugegeben und wieder mittels eines schnell-

laufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme Reaktion mit Schaumentwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hartschaum mit einer Dichte von 60 kg/m^3 .

Beispiel 5

66,3 g des aus Beispiel 1 erhaltenen hyperverzweigten Siloxans wurden zunächst mit 53,7 g pMDI und 1,20 g Siliconemulgator und 12,0 g *n*-Pentan mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Emulsion verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 1,40 g Trimerisierungskatalysator schnell zugegeben und wieder mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme Reaktion mit Schaumentwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hartschaum mit einer Dichte von 50 kg/m^3 .

Beispiel 6

90,00 g eines linearen Organopolysiloxans der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_{14}\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ und 60,00 g pMDI wurden unter Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) in 200 ml absolutem Aceton umgesetzt. Die Reaktion wurde mit 30 mg Zinn-(II)-(2-ethylhexanoat) katalysiert und 1 Stunde bei 50°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch dann mit 30 mg Benzoylchlorid versetzt und bei einem Druck von 10 mbar vom Lösungsmittel befreit.

100,0 g des so erhaltenen Reaktionsproduktes werden nach Zugabe von 1,20 g Siliconemulgator und 12,0 g *n*-Pentan mit einem schnelllaufenden KPG-Rührer zu einer homogenen Emulsion verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g

Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 1,40 g Trimerisierungskatalysator schnell zugegeben und wieder mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme Reaktion mit Schaumentwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hartschaum mit einer Dichte von 70 kg/m³.

Beispiel 7

60,00 g eines wasserfreien, linearen Siloxans der Formel HO-[Si(CH₃)₂-O]₁₄Si(CH₃)₂-OH wurden zunächst mit 3,20 g (Methylcarbamatomethyl)trimethoxysilantrimethoxysilan 30 min bei 60°C und 10 mbar in Gegenwart von 100 ppm Lithiummethylat als Katalysator zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden 7,20 g 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-dioxacyclohexan zugegeben und weitere 30 min bei 60°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das hyperverzweigte Siloxan mit 100 ppm Essigsäure neutralisiert und bei 10 mbar und 60°C für 15 min und 10 mbar von Nebenprodukten befreit. Anschließend wurde dieses in 100 ml absolultem Aceton aufgenommen und mit 40,0 g pMDI versetzt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde dann für 30 min bei 50°C in Gegenwart von 20 mg Zinn-(II)-(2-ethylhexanoat) als Katalysator gerührt, wobei die Hydroxylgruppen des Organosiloxans vollständig abreagierten. Im Anschluss daran wurde dieses mit 30 mg Benzoylchlorid versetzt und bei einem Druck von 10 mbar vom Lösungsmittel befreit.

60,0 g der so erhaltenen Reaktionsmischung wurden mit 1,20 g Siliconemulgator und 12,0 g *n*-Pentan mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Emulsion verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 1,40 g Trimerisierungskatalysator schnell zugegeben und wieder mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers

zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme Reaktion mit Schaumentwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hartschaum mit einer Dichte
5 von 70 kg/m³.

Beispiel 8

60,00 g eines wasserfreien, linearen Siloxans der Formel HO-[Si(CH₃)₂-O]₁₄Si(CH₃)₂-OH wurden zunächst mit 3,20 g Methylcar-
10 bamatomethyl)trimethoxysilanmin bei 60°C und 10 mbar in Gegenwart von 100 ppm Lithiummethylat als Katalysator zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden 7,20 g 2,2-Dimethyl-2-sila-1,4-dioxacyclohexan zugegeben und 30 Minuten bei 60°C gerührt. Nach
15 beendeter Reaktion wurde das hyperverzweigte Siloxan mit 100 ppm Essigsäure neutralisiert und bei 10 mbar und 60°C für 15 min und 10 mbar von Nebenprodukten befreit.

60,0 g der so erhaltenen Reaktionsmischung wurden zunächst mit 40,0 g pMDI und 1,20 g Siliconemulgator und 12,0 g *n*-Pentan
20 mittels eines schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Emulsion verarbeitet. Anschließend wurde ein Gemisch bestehend aus 0,20 g Wasser, 0,20 g Aminkatalysator und 1,40 g Trimerisierungskatalysator schnell zugegeben und wieder mittels eines
25 schnelllaufenden KPG-Rührers zu einer homogenen Mischung emulgiert. Nach ca. 10 Sekunden setzte eine exotherme Reaktion mit Schaumentwicklung ein. Die Schaumbildung war nach weiteren ca. 90 Sekunden abgeschlossen. Es resultierte ein gelber, rigider Hartschaum mit einer Dichte von 100 kg/m³.

Patentansprüche

1. Verschäumbare Zubereitungen, die hyperverzweigte Siloxane
(A) der Formel

5



gegebenenfalls

Polyisocyanate (B)

10

sowie

Trimerisierungskatalysatoren (G)

enthalten, worin

15 V einen p-wertigen Rest bedeutet,

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest, der mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist,

20 oder eine gegenüber Isocyanatresten reaktive Gruppe bedeutet,

R² gleich oder verschieden sein kann und einwertige Reste darstellt,

l eine ganze Zahl größer oder gleich 1 bedeutet,

p eine ganze Zahl größer oder gleich 3 bedeutet und

25 m eine ganze Zahl größer oder gleich 3 bedeutet,

mit der Maßgabe, dass p größer oder gleich m ist und in der

verschäumbaren Zubereitung mindestens drei Isocyanatgruppen anwesend sind.

30 2. Verschäumbare Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Rest R¹ um solche der Formel



oder



5 handelt, wobei

Y und Z unabhängig voneinander zweiwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Heteroatomen unterbrochen sein können, bedeuten,

A die Bedeutung von -S-, -O- oder -NR³- hat mit R³ gleich Wasserstoffatom oder einwertiger, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest und
10 a 0 oder 1 ist.

3. Verschäumbare Zubereitungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch
15 gekennzeichnet, dass a gleich 1 ist.

4. Verschäumbare Zubereitungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Rest V um mehrwertige organische Reste oder mehrwertige Silyl-
20 reste handelt.

5. Verschäumbare Zubereitungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trimerisierungskatalysator (G) um Carbonsäuresalze handelt.

25

6. Verschäumbare Zubereitungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um solche enthaltend

(A) Siloxane gemäß der Formel (I),

30 gegebenenfalls

(B) Polyisocyanate,

gegebenenfalls

(C) Füllstoffe,

gegebenenfalls

(D) Emulgatoren,

gegebenenfalls

(E) physikalische Treibmittel,

gegebenenfalls

5 (F) Katalysatoren, welche die Schaumbildung beschleunigen,

(G) Trimerisierungskatalysatoren,

gegebenenfalls

(H) chemische Treibmittel und

gegebenenfalls

10 (I) Additive,

wobei die erfindungsgemäßen Zubereitungen mindestens drei Iso-
cyanatgruppen aufweisen sowie mindestens ein Treibmittel, aus-
gewählt aus Komponenten (E) und (H), enthalten.

15 7. Verfahren zur Herstellung siliconhaltiger Polyurethanschäu-
me, dadurch gekennzeichnet, dass hyperverzweigte Siloxane (A),
gegebenenfalls Polyisocyanat (B) und Trimerisierungskatalysator
(G) sowie mindestens ein Treibmittel vermischt und reagieren
gelassen werden.

20

8. Schäume, herstellbar durch Umsetzung von hyperverzweigten
Siloxanen (A), gegebenenfalls Polyisocyanat (B) und Trimerisie-
rungskatalysator (G) mit mindestens einem Treibmittel.

25

9. Schäume gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie
eine Dichte von 10 bis 500 kg/m³ aufweisen, bestimmt bei 25°C
und 1013 hPa.

30 10. Schäume gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich um Hartschäume handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/054694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/09 C08G18/18 C08G18/61

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 590 224 A (FRISCH JR KURT C [US]) 20 May 1986 (1986-05-20) column 1, line 58 - column 5, line 55; claims 1-19; examples 2,4	1-9
X	US 5 151 216 A (LIU MATTHEW T [US]) 29 September 1992 (1992-09-29) column 6, line 4 - column 10, line 53; claims 1-13; example 3	1-9
X	US 4 568 701 A (HOPKINS JR HENRY S [US]) 4 February 1986 (1986-02-04) column 2, line 11 - column 5, line 28; claims 1-21; examples 1,3	1-9
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2009

Date of mailing of the international search report

11/09/2009

Name and mailing address of the ISA/
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

 Bourgonje, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054694

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 033 912 A (KLEIMANN HELMUT; VON BONIN WULF) 5 July 1977 (1977-07-05) column 2, line 42 - column 7, line 57; claim 1; example 1 -----	1-9
A	WO 03/080696 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; STANJEK VOLKER [DE]; SCHAEFER OLIVER) 2 October 2003 (2003-10-02) cited in the application page 2, line 30 - page 9, line 24; claims 1-13; example 4 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/054694

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4590224	A	20-05-1986	NONE	
US 5151216	A	29-09-1992	NONE	
US 4568701	A	04-02-1986	CA 1222098 A1	19-05-1987
US 4033912	A	05-07-1977	AT 335749 B	25-03-1977
			AU 7521874 A	13-05-1976
			BE 822058 A1	12-05-1975
			BR 7409549 A	25-05-1976
			CH 612979 A5	31-08-1979
			DE 2356692 A1	22-05-1975
			DK 588574 A	14-07-1975
			ES 431865 A1	16-11-1976
			FR 2250780 A1	06-06-1975
			GB 1462520 A	26-01-1977
			IE 40627 B1	18-07-1979
			IT 1023194 B	10-05-1978
			JP 1265563 C	27-05-1985
			JP 50079570 A	28-06-1975
			JP 58001139 B	10-01-1983
			LU 71263 A1	20-08-1975
			NL 7414817 A	15-05-1975
			SE 7414185 A	14-05-1975
WO 03080696	A1	02-10-2003	CN 1643020 A	20-07-2005
			DE 10212658 A1	16-10-2003
			EP 1485419 A1	15-12-2004
			JP 4215649 B2	28-01-2009
			JP 2005520035 T	07-07-2005
			US 2005131088 A1	16-06-2005
			US 2008051482 A1	28-02-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054694

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/09 C08G18/18 C08G18/61				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	US 4 590 224 A (FRISCH JR KURT C [US]) 20. Mai 1986 (1986-05-20) Spalte 1, Zeile 58 - Spalte 5, Zeile 55; Ansprüche 1-19; Beispiele 2,4	1-9		
X	US 5 151 216 A (LIU MATTHEW T [US]) 29. September 1992 (1992-09-29) Spalte 6, Zeile 4 - Spalte 10, Zeile 53; Ansprüche 1-13; Beispiel 3	1-9		
X	US 4 568 701 A (HOPKINS JR HENRY S [US]) 4. Februar 1986 (1986-02-04) Spalte 2, Zeile 11 - Spalte 5, Zeile 28; Ansprüche 1-21; Beispiele 1,3	1-9		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> * 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> *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 </td> </tr> </table>			<ul style="list-style-type: none"> * 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 	<ul style="list-style-type: none"> *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
<ul style="list-style-type: none"> * 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 	<ul style="list-style-type: none"> *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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts			
3. September 2009	11/09/2009			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, Andreas			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054694

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 033 912 A (KLEIMANN HELMUT; VON BONIN WULF) 5. Juli 1977 (1977-07-05) Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 7, Zeile 57; Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-9
A	WO 03/080696 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]; STANJEK VOLKER [DE]; SCHAEFER OLIVER) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 30 - Seite 9, Zeile 24; Ansprüche 1-13; Beispiel 4 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054694

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4590224	A	20-05-1986	KEINE	
US 5151216	A	29-09-1992	KEINE	
US 4568701	A	04-02-1986	CA 1222098 A1	19-05-1987
US 4033912	A	05-07-1977	AT 335749 B	25-03-1977
			AU 7521874 A	13-05-1976
			BE 822058 A1	12-05-1975
			BR 7409549 A	25-05-1976
			CH 612979 A5	31-08-1979
			DE 2356692 A1	22-05-1975
			DK 588574 A	14-07-1975
			ES 431865 A1	16-11-1976
			FR 2250780 A1	06-06-1975
			GB 1462520 A	26-01-1977
			IE 40627 B1	18-07-1979
			IT 1023194 B	10-05-1978
			JP 1265563 C	27-05-1985
			JP 50079570 A	28-06-1975
			JP 58001139 B	10-01-1983
			LU 71263 A1	20-08-1975
			NL 7414817 A	15-05-1975
			SE 7414185 A	14-05-1975
WO 03080696	A1	02-10-2003	CN 1643020 A	20-07-2005
			DE 10212658 A1	16-10-2003
			EP 1485419 A1	15-12-2004
			JP 4215649 B2	28-01-2009
			JP 2005520035 T	07-07-2005
			US 2005131088 A1	16-06-2005
			US 2008051482 A1	28-02-2008