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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2007 (01.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/122204 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/3417 (2006.01) *C08L 27/06* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053916

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. April 2007 (20.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06008297.1 21. April 2006 (21.04.2006) EP

(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)*: **MASSONNE, Klemens** [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE). **BREITSCHEIDEL, Boris** [DE/DE]; Trifelsring 61a, 67117 Limburgerhof (DE). **HOLZMANN, Jürgen** [DE/DE]; Buschstr. 1, 67105 Schifferstadt (DE). **SALDEN, Axel** [DE/DE]; Werastr. 111, 70190 Stuttgart (DE). **ROSSATO, Klaus** [DE/DE]; Pestalozzistr. 6, 67105 Schifferstadt (DE). **EGEN, Martina** [DE/DE]; Heidelberger Str. 55, 69221 Dossenheim (DE). **KRATZ, Detlef** [DE/SG]; 80 Jalan Lim Thai See, Singapore 268416 (SG). **THIL, Lucien** [FR/DE]; Ruwerstr. 1, 67117 Limburgerhof (DE). **ARNDT, Jan-Dirk** [DE/DE]; Siegstr. 22, 68167 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER KINZEBACH**; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

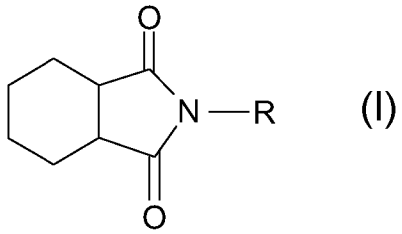
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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*

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.

(54) **Title:** USE OF HEXAHYDROPHTHALIMIDE COMBINATIONS AS SOFTENER

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON HEXAHYDROPHTHALIMID-VERBINDUNGEN ALS WEICHMACHER



(I)

(57) Abstract: Described is the use of hexahydrophthalimide combinations of formula (I) for use as softeners for molding material compounds, especially polyvinyl chloride, wherein R stands for alkyl, cycloalkyl, or cycloalkylalkyl, whereby the latter two can be unsubstituted with rests or substituted by alkyl, and the rest R has at least 6 carbon atoms.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung von Hexahydrophthalimid-Verbindungen der Formel (I) als Weichmacher für Formmassen, insbesondere Polyvinylchlorid, Formula (I), worin R für Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch Alkyl substituiert sein können, und der Rest R wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweist.

WO 2007/122204 A1

Verwendung von Hexahydrophthalimid-Verbindungen als Weichmacher

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Hexahydrophthalimid-Verbindungen als Weichmacher für thermoplastische Polymere, insbesondere für Polyvinylchlorid, und eine Formmasse, die wenigstens eine bestimmte Hexahydrophthalimid-Verbindung enthält.

Polyvinylchlorid (PVC) gehört zu den am meisten verwendeten thermoplastischen Polymeren. Es ist schwer entflammbar, resistent gegen Chemikalien und korrosionsbeständig. Die Eigenschaften von PVC lassen sich mit Hilfe von Weichmachern in weiten Grenzen variieren. Je nach Weichmacheranteil unterscheidet man Hart-PVC (weniger als 3 % Weichmacher) und Weich-PVC (mehr als 3 % Weichmacher). Als Weichmacher dienen vor allem Phthalsäureester, insbesondere Di-n-butylphthalat (DBP), Diisobutylphthalat (DIBP), D-2-ethylhexylphthalat (DEHP), Diisononylphthalat (DINP), Diisodecylphthalat (DIDP) und Benzylbutylphthalat (BBP). Geringere Bedeutung haben Ester der Adipinsäure und anderer organischer Säuren sowie Ester der Phosphorsäure.

Zwar haben Phthalate eine geringe akute Giftigkeit. Bei chronischer Zufuhr kann DEHP bereits in geringen Mengen schädliche Wirkungen auf Hoden, Nieren und Leber ausüben. Im Tierversuch beeinträchtigte DEHP die Fortpflanzungsfähigkeit und führte zu Störungen an den Geschlechtsorganen männlicher Nachkommen. Im Rahmen des europäischen Chemikalienaltstoffprogramms wird zur Zeit eine neue Risikobewertung vorgenommen. Seit 1999 dürfen bestimmte Phthalate in Spielzeug nicht mehr enthalten sein. Dazu gehören neben DEHP die Phthalate DINP, DBP, DIDP und BBP.

Für den Einsatz von Weichmachern ist insbesondere deren Gelierverhalten für PVC von Bedeutung. Unter Gelierverhalten versteht man die Fähigkeit eines Weichmachers, in die polymere Struktur des PVC einzudringen und durch Verminderung der Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten eine weichmachende Wirkung hervorzurufen. Ein Maß für das Gelierverhalten eines Weichmachers ist die Lösetemperatur für PVC, die nach DIN 53408 bestimmt wird. Je niedriger die Lösetemperatur, desto besser das Gelierverhalten. Die Verarbeitungstemperaturen können bei der Herstellung von Weich-PVC umso niedriger gewählt werden, je besser das Gelierverhalten bzw. je niedriger die Lösetemperatur des Weichmachers ist. Niedrige Temperaturen führen zu einer Energie und Zeitersparnis.

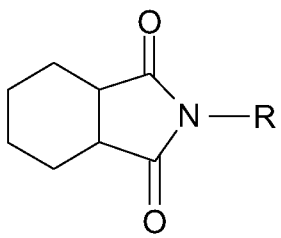
JP 63 301864, US-A 3652312, US-A 3615793, US-A 3579363, US-A 2547542, US-A 2684917, DE 860864, US-A 3579364, US-A 3957862, US-A 2547495 offenbaren die Verwendung N–substituierter Phthalimide als Weichmacher für verschiedenen Kunststoffe.

Die US-A 3210313 beschreibt ε-Dicarboximido-capronsäureester, wie ε-Pthalimido-capronsäureester, ε-Tetrahydrophthalimido-capronsäureester und ε- Hexahydrophthalimido-capronsäureester, als Weichmacher für PVC.

Phthalimide haben hohe Lösetemperaturen für PVC. Tetrahydrophthalimide weisen olefinische Doppelbindungen auf und sind daher oxidationsempfindlich und neigen zur Vergilbung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, alternative Weichmacher und weichgemachte Formmassen zur Verfügung zu stellen. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf einfach herstellbare Weichmacher mit gutem Gelierverhalten und geringer Lösetemperatur für PVC.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Formmasse gelöst, die ein thermoplastisches Polymer und wenigstens eine Hexahydrophthalimid-Verbindung der Formel (I) enthält,



worin

R für Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch Alkyl substituiert sein können, und der Rest R wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweist.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung einer Hexahydrophthalimid-Verbindung der Formel (I) als Weichmacher für Polyvinylchlorid.

Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung umfasst der Ausdruck „Alkyl" gesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste. Diese weisen im Allgemeinen 1 bis 40 Kohlenstoffatome auf (C_1-C_{40}-Alkyl). Vorzugsweise handelt es sich um geradkettige

oder verzweigte Alkylgruppen. Beispiele umfassen C_1-C_6-Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl und dergleichen. Beispiele für C_1-C_{40}-Alkyl sind C_1-C_6-Alkyl wie vorstehend genannt sowie Heptyl, 1-Methylhexyl, 2-Methylhexyl, 3-Methylhexyl, 4-Methylhexyl, 5-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 3-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, 1,1-Dimethylpentyl, 1,2-Dimethylpentyl, 1,3-Dimethylpentyl, 1,4-Dimethylpentyl, 1-Methyl-2-ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylbutyl, 1-Ethyl-1-methylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, 4-Methylheptyl, 5-Methylheptyl, 6-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 3-Ethylhexyl, 4-Ethylhexyl, 1-Propylpentyl, 2-Propylpentyl, 1,1-Dimethylhexyl, 1,2-Dimethylhexyl, 1,3-Dimethylhexyl, 1,4-Dimethylhexyl, 1,5-Dimethylhexyl, 2,3-Dimethylhexyl, 2,4-Dimethylhexyl, 2,5-Dimethylhexyl, 1-Methyl-2-ethylpentyl, 1-Methyl-3-ethylpentyl, 1-Ethyl-1-methylpentyl, 1-Ethyl-2-methylpentyl, 1-Ethyl-3-methylpentyl, 1-Ethyl-4-methylpentyl, 1-Ethyl-2-methylpentyl, 1-Ethyl-2,3-dimethylbutyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 3-Methyloctyl, 4-Methyloctyl, 5-Methyloctyl, 6-Methyloctyl, 7-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 3-Ethylheptyl, 4-Ethylheptyl, 5-Ethylheptyl, 1,1-Dimethylheptyl, 1,2-Dimethylheptyl, 1,3-Dimethylheptyl, 1,4-Dimethylheptyl, 1,5-Dimethylheptyl, 1,6-Dimethylheptyl, 2,3-Dimethylheptyl, 2,4-Dimethylheptyl, 2,5-Dimethylheptyl, 2,6-Dimethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, 3-Propylhexyl, 1-Methyl-2-ethylhexyl, 1-Methyl-3-ethylhexyl, 1-Methyl-4-ethylhexyl, 1-Ethyl-1-methylhexyl, 1-Ethyl-2-methylhexyl, 1-Ethyl-3-methylhexyl, 1-Ethyl-4-methylhexyl, 1-Ethyl-5-methylhexyl, 2-Ethyl-2-methylhexyl, 2-Ethyl-3-methylhexyl, 2-Ethyl-4-methylhexyl, 2-Ethyl-5-methylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Methylnonyl, 3-Methylnonyl, 4-Methylnonyl, 5-Methylnonyl, 6-Methylnonyl, 7-Methylnonyl, 8-Methylnonyl, 1-Ethyloctyl, 2-Ethyloctyl, 3-Ethyloctyl, 4-Ethyloctyl, 5-Ethyloctyl, 6-Ethyloctyl, 1,1-Dimethyloctyl, 1,2-Dimethyloctyl, 1,3-Dimethyloctyl, 1,4-Dimethyloctyl, 1,5-Dimethyloctyl, 1,6-Dimethyloctyl, 1,7-Dimethyloctyl, 2,3-Dimethyloctyl, 2,4-Dimethyloctyl, 2,5-Dimethyloctyl, 2,6-Dimethyloctyl, 2,7-Dimethyloctyl, 1-Propylheptyl, 2-Propylheptyl, 3-Propylheptyl, 4-Propylheptyl, 1-Methyl-2-ethylheptyl, 1-Methyl-3-ethylheptyl, 1-Methyl-4-ethylheptyl, 1-Methyl-5-ethylheptyl, 1-Ethyl-1-methylheptyl, 1-Ethyl-2-methylheptyl, 1-Ethyl-3-methylheptyl, 1-Ethyl-4-methylheptyl, 1-Ethyl-5-methylheptyl, 1-Ethyl-6-methylheptyl, 2-Ethyl-2-methylheptyl, 2-Ethyl-3-methylheptyl, 2-Ethyl-4-methylheptyl, 2-Ethyl-5-methylheptyl, 2-Ethyl-6-methylheptyl, Undecyl, 1-Methyldecyl, 2-Methyldecyl, 9-Methyldecyl, 1-Ethylnonyl, 2-Ethylnonyl, 1,1-Dimethylnonyl, 1,2-Dimethylnonyl, 1,3-Dimethylnonyl, 1,4-Dimethylnonyl, 1,5-

Dimethylnonyl, 1,6-Dimethylnonyl, 1,7-Dimethylnonyl, 1,8-Dimethylnonyl, 2,3-Dimethylnonyl, 2,4-Dimethylnonyl, 2,5-Dimethylnonyl, 2,6-Dimethylnonyl, 2,7-Dimethylnonyl, 2,8-Dimethylnonyl, 1-Propyloctyl, 2-Propyloctyl, 1-Methyl-2-ethyloctyl, 1-Methyl-3-ethyloctyl, 1-Methyl-4-ethyloctyl, 1-Methyl-5-ethyloctyl, 1-Methyl-6-ethyloctyl, 1-Ethyl-1-methyloctyl, 1-Ethyl-2-methyloctyl, 1-Ethyl-3-methyloctyl, 1-Ethyl-4-methyloctyl, 1-Ethyl-5-methyloctyl, 1-Ethyl-6-methyloctyl, 2-Ethyl-2-methyloctyl, 2-Ethyl-3-methyloctyl, 2-Ethyl-4-methyloctyl, 2-Ethyl-5-methyloctyl, 2-Ethyl-6-methyloctyl, Dodecyl, 1-Methylundecyl, 2-Methylundecyl, 10-Methylundecyl, 1-Ethyldecyl, 2-Ethyldecyl, 1-Propylnonyl, 2-Propylnonyl, Tridecyl, 1-Methyldodecyl, 2-Methyldodecyl, 11-Methyldodecyl, 1-Ethylundecyl, 2-Ethylundecyl, 1-Propyldecyl, 2-Propyldecyl, 1,2,6-Trimethyldecyl, 1,2,7-Trimethyldecyl, 1,2,8-Trimethyldecyl, 1,5,9-Trimethyldecyl, 2,4,6-Trimethyldecyl, 2,7,8-Trimethyldecyl, Tetradecyl, 1-Methyltridecyl, 2-Methyltridecyl, 12-Methyltridecyl, 1-Ethyldodecyl, 2-Ethyldodecyl, 1-Propylundecyl, 2-Propylundecyl, Pentadecyl, 1-Methyltetradecyl, 2-Methyltetradecyl, 13-Methyltetradecyl, 1-Ethyltridecyl, 2-Ethyltridecyl, 1-Propyldodecyl, 2-Propyldodecyl, Hexadecyl, 1-Methylpentadecyl, 2-Methylpentadecyl, 14-Methylpentadecyl, 1-Ethyltetradecyl, 2-Ethyltetradecyl, 1-Propyltridecyl, 2-Propyltridecyl, Heptadecyl, 1-Methylhexadecyl, 2-Methylhexaadecyl, 15-Methylhexadecyl, 1-Ethyltpentadecyl, 2-Ethylpentadecyl, 1-Propyltetradecyl, 2-Propyltetradecyl, Octadecyl, 1-Methylheptadecyl, 2-Methyheptadecyl, 16-Methylheptadecyl, 1-Ethylhexadecyl, 2-Ethylhexadecyl, 1-Propypentadecyl, 2-Propylpentadecyl, Nonadecyldecyl, 1-Methyloctadecyl, 2-Methyoctadecyl, 17-Methyloctadecyl, 1-Ethylheptadecyl, 2-Ethylheptadecyl, 1-Propylhexadecyl, 2-Propylhexadecyl, Icosanyl, 1-Methylnonadecyl, 2-Methylnonadecyl, 18-Methylnonadecyl, 1-Ethyloctadecyl, 2-Ethyloctadecyl, 1-Propylheptadecyl, 2-Propylheptadecyl, Henicosanyl, 1-Methylicosanyl, 2-Methylicosanyl, 19-Methylicosanyl, 1-Ethylnonadecyl, 2-Ethylnonadecyl, 1-Propyloctadecyl, 2-Propyloctadecyl, Docosanyl, Triacontanyl, Tetracontanyl und dergleichen.

Der Ausdruck „Cycloalkyl" umfasst monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, die in der Regel 3 bis 14 Kohlenstoffatome als Ringglieder enthalten, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Cyclotridecyl und Cyclotetradecyl. Grundsätzlich kann Cycloalkyl ein- oder mehrfach, z. B. ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- oder sechsfach, durch Alkyl, beispielsweise C_1-C_6-Alkyl, substituiert sein. Beispiele umfassen 2-, 3-Methylcyclopentyl, 2,2-Dimethylcyclopentyl, 2,5-Dimethylcyclopentyl, 4-Methylcyclohexyl, 4,4-Dimethylcyclohexyl, 2-, 3-, 4-Methylheptyl, 2-, 3-, 4-Methyloctyl und dergleichen.

Der Ausdruck „Cycloalkylalkyl" bezeichnet einen oben definierten Alkylrest, der durch einen oder mehrere monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, die in der Regel 3 bis 14 Kohlenstoffatome als Ringglieder enthalten, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Cyclotridecyl und Cyclotetradecyl, substituiert ist. Grundsätzlich kann der Cycloalkylanteil ein- oder mehrfach, z. B. ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- oder sechsfach, durch Alkyl, beispielsweise C_1-C_6-Alkyl, substituiert sein. Beispiele für Cycloalkylalkyl umfassen Cyclohexylmethyl, 2-(Cyclohexyl)ethyl und dergleichen.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht R für verzweigtes Alkyl mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen, insbesondere für verzweigtes C_7-C_{15}-Alkyl. Der Alkylrest kann eine oder mehrere Verzweigungen aufweisen, insbesondere eine oder zwei Verzweigungen, besonders bevorzugt eine Verzweigung. Die Verzweigungen sind vorzugsweise Methyl-, Ethyl- oder n-Propyl-Verzweigungen. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R für C_7-C_{15}-Alkyl mit einer Verzweigung am β-Kohlenstoffatom steht, wie 2-Ethylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Ethylheptyl, 2-Propylhexyl, 2-Ethyloctyl, 2-Propylheptyl, 2-Ethylnonyl oder 2-Propyloctyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R für iso-Alkyl mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen, insbesondere 9 bis 20 oder 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. 8, 9, 10 oder 13 Kohlenstoffatomen, und einem mittleren Verzweigungsgrad von 1,1 bis 3,0, insbesondere 1,5 bis 2,5. Hierzu zählen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl, Isoundecyl, Isododecyl und Isotridecyl. Es handelt sich dabei in der Regel um Gemische verzweigter Alkylreste mit gleicher oder unterschiedlicher Kohlenstoffzahl. Die Isoalkylreste leiten sich meist von primären Alkoholen ab, die durch Oligomerisierung von C_2-C_6-Olefinen und anschließende Hydroformylierung und Hydrierung erhalten sind.

Bevorzugt verwendete Hexahydrophthalimid-Verbindung weisen einen Dampfdruck bei 200 °C von weniger als 30 hPa, insbesondere weniger als 25 hPa auf.

Die Verbindungen der Formel I können auf vielfältige Weise nach Literaturmethoden hergestellt werden, siehe hierzu Beilstein, Springer Verlag 1989, 5th. Suppl. Series EV 21/10 Seite 78ff.

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von Cyclohexandicarbonsäure oder Cyclohexandicarbonsäureanhydrid mit einem primären Amin R-NH_2. Als Lösungsmittel für diese Umsetzungen verwendet man – je nach Temperaturbereich – aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Mesitylen oder Gemische

dieser Lösungsmittel. Zweckmäßigerweise wird das Reaktionswasser entfernt, beispielsweise durch Auskreisen.

Cyclohexandicarbonsäure(anhydrid) kann nach dem in der WO 02/066412 beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Thermoplastische Polymere, die mit den erfindungsgemäß verwendeten Weichmachern versetzt werden können, sind neben PVC auch Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral, Polyacrylate, Cellulosester, insbesondere Nitrocellulose und Celluloseacetat, und Polysulfide.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Formmassen an Verbindungen der Formel (I) – angegeben in phr – kann im Allgemeinen 5 bis 100 phr, vorzugsweise 10 bis 60 phr und besonders bevorzugt 20 bis 50 phr betragen. Die für Polymerzusammensetzungen übliche Rezepturangebe „phr" ist die Abkürzung für „parts per hundred resin" und bedeutet, dass Zusätze nicht nach ihrem Prozentgehalt in der gesamten Masse, sondern als Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Polymer abgewogen, bemessen und angegeben werden. Liegt zum Beispiel die Verbindung der Formel (I) in der PVC/Weichmachermischung im Gewichtsverhältnis PVC:Weichmacher von 80:20 vor, beträgt der Gehalt an Estergemisch 25 phr, da 20 Teile 25% von 80 Teilen ausmachen.

Polyvinylchlorid wird durch Homopolymerisation von Vinylchlorid erhalten. Das erfindungsgemäß verwendete Polyvinylchlorid (PVC) kann beispielsweise durch Suspensionspolymerisation, Mikrosuspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Massenpolymerisation hergestellt werden. Die Herstellung von PVC durch Polymerisation von Vinylchlorid sowie Herstellung und Zusammensetzung von weichgemachtem PVC sind beispielsweise beschrieben in „Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 2/1 : Polyvinylchlorid", 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München.

Der K-Wert, der die Molmasse des PVC charakterisiert und nach DIN 53726 bestimmt wird, liegt für das erfindungsgemäß weichgemachte PVC meist zwischen 57 und 90, bevorzugt zwischen 61 und 85, insbesondere zwischen 64 und 75.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann neben der Imidazolverbindung andere geeignete Zusatzstoffe enthalten.

Beispielsweise können Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, Flamminhibitoren, Lichtstabilisatoren, Treibmittel, polymere Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähverbesserer, optische Aufheller, Antistatika oder Biostabilisatoren enthalten sein.

Lediglich zum Zwecke der Erläuterung der werden im Folgenden einige solcher Zusatzstoffe und deren Funktion beispielhaft beschrieben, ohne dass diese Darlegungen eine einschränkende Wirkung bezüglich der erfindungsgemäßen Formmasse haben.

Stabilisatoren neutralisieren beispielsweise die während und/oder nach der Verarbeitung aus PVC abgespaltene Salzsäure oder wirken als Radikalfänger dem PVC-Abbau entgegen.

Als Stabilisatoren kommen alle üblichen Stabilisatoren in fester und flüssiger Form in Betracht, beispielsweise übliche Ca/Zn-, Ba/Zn-, Pb- oder Sn-Stabilisatoren sowie auch säurebindende Schichtsilikate wie Hydrotalcit. Bevorzugt sind Ba/Zn-Stabilisatoren, tribasisches Bleisulfat (3 PbO * $PbSO_4$ * H_2O) und Bleiphosphit, besonders bevorzugt tribasisches Bleisulfat und Bleiphosphit. Als Radikalfänger sei beispielhaft Dibutylzinnmaleinat erwähnt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können einen Gehalt an Stabilisatoren von 0,05 bis 7 phr, bevorzugt 0,1 bis 5 phr und besonders bevorzugt von 0,2 bis 4 phr aufweisen.

Gleitmittel sollen zwischen PVC-Partikeln und den heißen Maschinenteilen bei der Verarbeitung wirksam werden und Reibungskräften beim Mischen, Plastifizieren und Verformen entgegenwirken.

Als Gleitmittel können die erfindungsgemäßen Formmassen alle für die Verarbeitung von thermoplastischen Polymeren, insbesondere von PVC, üblichen Gleitmittel enthalten. Beispielsweise kommen in Betracht Kohlenwasserstoffe, wie Öle, Paraffine und Polyethylen-Wachse, Fettsäuresalze, Fettalkohole mit 10 bis 20 C-Atomen, Ketone, Carbonsäuren, wie Fettsäuren und Montansäure, oxidiertes Polyethylen-Wachs, Metallsalze von Carbonsäuren, Carbonsäureamide sowie Carbonsäureester, beispielsweise mit den Alkoholen Ethanol, Fettalkoholen, Glycerin, Ethandiol, Pentaerythrit und langkettigen Carbonsäuren als Säurekomponente.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können einen Gehalt an Gleitmittel von 0,01 bis 10 phr, bevorzugt 0,05 bis 5 phr und besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 phr aufweisen.

Füllstoffe beeinflussen vor allem die Druck-, Zug- und Biegefestigkeit sowie die Härte und Wärmeformbeständigkeit von weichgemachtem Polyvinylchlorid in positiver Weise.

Den erfindungsgemäßen Formmassen können Füllstoffe, beispielsweise anorganische Füllstoffe, wie natürliche Calciumcarbonate, beispielsweise Kreide, Kalkstein und Marmor, synthetische Calciumcarbonate, Dolomit, Silikate, Kieselsäure, Sand, Diatomeenerde, Aluminiumsilikate, wie Kaolin, Glimmer und Feldspat zugemischt werden. Vorzugsweise werden als Füllstoffe Calciumcarbonate, Kreide, Dolomit, Kaolin, Silikate oder Talkum eingesetzt, besonders bevorzugt Kreide oder Calcit.

Die erfindungsgemäßen Massen können einen Gehalt an Füllstoffen von 0,01 bis 100 phr und bevorzugt 1 bis 80 phr haben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können auch Pigmente enthalten, um das erhaltene Produkt an unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten anzupassen.

Es können hierzu sowohl anorganische Pigmente als auch organische Pigmente eingesetzt werden. Als anorganische Pigmente können beispielsweise Titan-Pigmente, wie TiO_2, Kobalt-Pigmente, wie CoO/Al_2O_3, und Chrom(III)-Pigmente, beispielsweise Cr_2O_3, verwendet werden. Als organische Pigmente kommen beispielsweise kondensierte Azopigmente, Azomethinpigmente, Anthrachinonpigmente, Chinacridone, Phthalocyaninpigmente, Dioxazinpigmente, beispielsweise C.I. Pigment Violet 23 und Anilinschwarz (C.I. Pigment Black 1) in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können einen Gehalt an Pigmenten von 0,01 bis 10 phr, bevorzugt 0,05 bis 5 phr, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 phr und insbesondere von 0,5 bis 2 phr aufweisen.

Um die Entflammbarkeit zu vermindern und die Rauchentwicklung beim Verbrennen zu verringern, können den erfindungsgemäßen Formmassen auch Flamminhibitoren zugegeben werden.

Als Flamminhibitoren können beispielsweise Antimontrioxid, Phosphorsäureester, Chlorparaffin, Aluminiumhydroxid, Borverbindungen, Molybdäntrioxid oder Ferrocen verwendet werden. Bevorzugt werden Antimontrioxid oder Phosphorsäureester verwendet, besonders bevorzugt Phosphorsäureester, insbesondere Bisphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat oder Trikresylphosphat.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können einen Gehalt an Flamminhibitoren von 0,01 bis 100 phr und bevorzugt von 0,1 bis 20 phr aufweisen.

Um aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellte Artikel vor einer Schädigung im Oberflächenbereich durch den Einfluss von Licht zu schützen, können diesen PVC-Trockenmischungen auch Lichtstabilisatoren hinzugefügt werden.

Es können hierzu beispielsweise Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenylbenzotriazole oder Cyanphenylacrylate eingesetzt werden. Bevorzugt sind Cyanphenylacrylate, besonders bevorzugt 2-Ethylhexyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können Lichtstabilisatoren in einer Menge von 0,01 bis 7 phr, bevorzugt 0,1 bis 5 phr und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 phr enthalten.

Die Herstellung von weichgemachten PVC unter Einsatz der erfindungsgemäßen Weichmacher erfolgt üblicherweise durch Mischen der einzelnen Komponenten unter Rühren bei erhöhten Temperaturen. Die Herstellung von Gemischen aus Polyvinylchloriden, Weichmachern und weiteren Zusatzstoffen ist allgemein beispielsweise beschrieben in „Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 2/1: Polyvinylchlorid“, 2. Aufl. Carl Hanser Verlag, München.

In einer bevorzugten Herstellung werden zunächst das Polyvinylchlorid und alle weiteren festen Bestandteile durch Rühren mit einer Rührgeschwindigkeit von 500 bis 5000 rpm (Umdrehungen pro Minute), bevorzugt 1000 bis 3000 rpm, besonders bevorzugt 2000 bis 2500 rpm, bei einer Temperatur von 30 bis 150 °C, bevorzugt 40 bis 100 °C, besonders bevorzugt 50 bis 70 °C, vermischt. Anschließend werden die erfindungsgemäßen Weichmacher und alle weiteren flüssigen Bestandteile zugegeben und durch Rühren mit einer Rührgeschwindigkeit von 500 bis 5000 rpm (Umdrehungen pro Minute), bevorzugt 1000 bis 3000 rpm, besonders bvorzugt 2000 bis 2500 rpm, vermischt, wobei die Temperatur auf einen Endwert von 70 bis 190 °C, bevorzugt 80 bis 160 °C, besonders bevorzugt 90 bis 130 °C, erhöht wird. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und kann zu Fertigartikeln weiterverarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich beispielsweise für die Herstellung von PVC-Folien. Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich insbesondere für die Herstellung von Selbstklebefilmen, KFZ-Folien, Möbel- und Bürobedarfsfolien, landwirtschaftlichen Folien, Lebensmittelfolien (cling film), Dachbahnen, Öltankinnenfolien, Wasserreservoirfolien, Schwimmbeckenfolien, Bautenschutzfolien, Regenmänteln, Pendeltüren, Duschvorhängen, Schlauchbooten, Schwimmflügeln.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich weiterhin für die Herstellung von PVC-Kabeln. Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich insbesondere für die Herstellung von Installationskabeln, Starkstromkabeln, Nachrichtenkabeln, Wendelschnüren, Computerkabeln, Automobilkabeln.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich ferner für die Herstellung von PVC-Beschichtungen. Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich insbesondere für die Herstellung von Kunstleder (zum Einsatz im Automobilbau oder der Täschnerei), LKW- und Zeltplanen, Tischdecken, Schutzkleidung, Vinyltapeten, Förderbändern.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich darüber hinaus für die Herstellung von PVC-Fußbodenbelägen. Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich insbesondere für die Herstellung von geschäumten Fußbodenbelägen (Cudhion vinyl), heterogenen kompakten Belägen, homogenen kompakten Belägen, Teppichbodenbeschichtungen.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich auch für die Herstellung von PVC-Profilen. Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich insbesondere für die Herstellung von industriellen Schläuchen und Gartenschläuchen, Dichtungen (zur Verwendung beispielsweise in Kühlschränken), medizinischen Schläuchen, Treppenhandläufen.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich insbesondere auch für die Herstellung von Schuhen, einschließlich Stiefeln und Sandalen, Spielzeug, einschließlich Puppen und Fußbällen, Handschuhen, einschließlich industriellen und medizinischen Handschuhen, Unterbodenschutz, Verschlusskappen, Faltenbälgen, Radiergummis.

Die Herstellung dieser Fertigartikel kann mittels Kalandrieren, Extrudieren, beschichten, Gießen, Tauchen, Rotomoulding oder Spritzguss erfolgen. Nähere Angaben zu diesen Verarbeitungsverfahren finden sich beispielsweise in „Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 2/1: Polyvinylchlorid“, 2. Aufl. Carl Hanser Verlag, München.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiel 1: Synthese von N-2-Ethylhexyl-hexahydrophthalimid

In einem 1l-Rührkolben mit Innenthermometer und Wasserauskreiser legte man 154,0 g (1,0 mol) Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid in 500 ml Mesitylen vor. Man erhitzte das Gemisch unter Rückfluss zum Sieden und tropfte innerhalb von 90 min 130,0 g

(1,0 mol) 2-Ethylhexylamin zu. Nach 8 Stunden waren 15 ml Wasser am Wasserauskreiser abgeschieden.

Die Lösung wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fünfmal mit 200 ml 2%-iger Natronlauge ausgeschüttelt, dann zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen und über kaliumcarbonat getrocknet. Man destillierte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 60 °C im Ölpumpenvakuum ab.

Man erhielt 257,7 g einer gelblichen Flüssigkeit; Gehalt (GC): 97 %; Säurezahl: 1,9 mg KOH/g. Ausbeute: 94% d. Th.

398,16 Rohprodukt (aus zwei Ansätzen) wurden im Vakuum destilliert. Man erhielt folgende Fraktionen:

Fraktion	Menge [g]	Druck [mbar]	Kopftemp. [°C]	Säurezahl [mg KOH/g]	GC [Flächen-%]		
					Titelverb.	Ethyl-hexylamin	Mesitylen
Einsatz	398,16			1,9	97		
1	12,23	3,6	30			< 1	> 99
2	8,58	0,06	111-115	2,95	94		1
3	57,14	0,06	124	2,02	99		1
4	279,72	0,05	122-127	< 0,1	100		
5	23,62	0,04	127	1,92	> 99		
Rück-stand	13,69						

Die Fraktionen 3, 4 und 5 wurden vereinigt und für die folgenden Prüfungen verwendet.

Beispiel 2: Lösetemperaturen

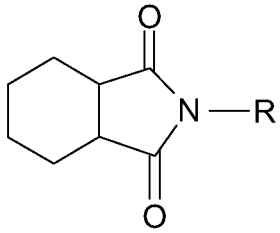
Gemäß DIN 53408 wurden die Lösetemperaturen für PVC von N-2-Ethylhexyl-hexahydrophthalimid gemessen. Zum Vergleich wurden die Lösetemperaturen der bekannten Weichmacher Di(2-ethylhexyl)-phthalat und Diisobutylphthalat bestimmt. Dampfdruckmessungen erfolgten gemäß Anhang A4 der Vorschrift der Europäischen Kommission 92/69/ECC, der OECD-Prüfvorschrift 104 bzw. der EPA-Prüfvorschrift OPPTS 830.7950. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

	N-2-Ethylhexyl-hexahydrophthalimid	Diisobutyl-phthalat	Di(2-ethylhexyl)-phthalat
Lösetemperatur für PVC [°C]	99	99	124
Dampfdruck [hPa]			
140 °C	1,07	1,50	0,04
160 °C	3,00	4,20	0,17
180 °C	7,51	10,70	0,58
200 °C	17,09	24,40	1,80
Siedepunkt		295 °C	384 °C

Die Ergebnisse zeigen, dass der erfindungsgemäße Weichmacher aus Beispiel 1 eine vergleichbar niedrige Lösetemperatur für PVC besitzt wie der typische schnellgelierende Weichmacher Diisobutylphthalat, die deutlich unter der des Standardweichmachers Di(2-ethylhexyl)-phthalat liegt. Der Dampfdruck des erfindungsgemäßen Weichmachers ist über den gesamten relevanten Temperaturbereich von 140 bis 200 °C signifikant niedriger als der von Diisobutylphthalat.

Patentansprüche

1. Formmasse, enthaltend ein thermoplastisches Polymer und wenigstens eine Hexahydrophthalimid-Verbindung der Formel (I)



worin

R für Alkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch Alkyl substituiert sein können, und der Rest R wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweist.

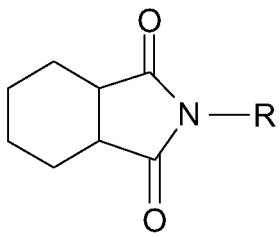
2. Formmasse nach Anspruch 1, worin R für verzweigtes Alkyl mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen steht.

3. Formmasse nach Anspruch 1, worin R für iso-Alkyl mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Verzweigungsgrad von 1,1 bis 3,0 steht.

4. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Hexahydrophthalimid-Verbindung einen Dampfdruck bei 200 °C von weniger als 25 hPa aufweist.

5. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem thermoplastischen Polymer um Polyvinylchlorid handelt.

6. Verwendung einer Imidazol-Verbindung der Formel (I) als Weichmacher für Polyvinylchlorid



worin

R für Alkyl oder Cycloalkyl steht, wobei der letztgenannte Rest unsubstituiert oder durch Alkyl substituiert sein kann, und der Rest R wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweist.

7. Verwendung nach Anspruch 6, worin R für verzweigtes Alkyl mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen steht.

8. Verwendung nach Anspruch 6, worin R für iso-Alkyl mit 8 bis 28 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Verzweigungsgrad von 1,1 bis 3,0 steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/3417 C08L27/06

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)
C08K C08L C07D

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, CHEM ABS 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 3 210 313 A (BERNARD TAUB) 5 October 1965 (1965-10-05) cited in the application	1-5
A	example 9	6-8

☐ 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 July 2007	13/07/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Jansen, Reinier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3210313 A	05-10-1965	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/053916

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K5/3417 C08L27/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K C08L C07D

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 210 313 A (BERNARD TAUB) 5. Oktober 1965 (1965-10-05) in der Anmeldung erwähnt	1-5
A	Beispiel 9	6-8

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Juli 2007	13/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Jansen, Reinier

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/053916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3210313 A	05-10-1965	KEINE	