



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C08J 9/12, 9/00 // C08L 75:04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/12196 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juli 1992 (23.07.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02483 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Dezember 1991 (20.12.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 42 234.8 29. Dezember 1990 (29.12.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜD-BÖHL DANIEL GARTHE GMBH [DE/DE]; Lindenstraße 33, D-6737 Böhl-Iggelheim (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BECKER, Fridolin [DE/DE]; Ernst-Udet-Straße 9, D-6730 Neustadt (DE). (74) Anwalt: FISCHER, Wolf-Dieter; Kurfürstenstraße 32, D-6700 Ludwigshafen/Rh. (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF POLYURETHANE FOAM (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON POLYURETHAN-SCHÄUMEN (57) Abstract The invention concerns a new process for the manufacture of polyurethane (PUR) foam by the poly-addition of polyols and polyisocyanates in the presence of water as the foaming agent, the water being bound to a finely particulate solid substrate with a large internal surface area. (57) Zusammenfassung Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen (PUR-Schäumen) durch Polyaddition von Polyolen und Polyisocyanaten in Anwesenheit von Wasser als Treibmittel, wobei das Wasser an feinteilige, feste Träger großer innerer Oberfläche gebunden ist.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zum Herstellen von Polyurethan-Schäumen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen (PUR-Schäumen) durch Polyaddition von Polyolen und Polyisocyanaten in Anwesenheit von Wasser als Treibmittel, wobei das Wasser an feinteiliges Kieselgel großer innerer Oberfläche gebunden ist.

PUR-Schäume-Hartschaumstoffe, insbesondere PUR-Integral-schäume werden bisher praktisch ausschließlich hergestellt, indem man ein geeignetes Polyol, dem einige Prozente Chlorfluorkohlenwasserstoffe (FCKW) als Treibmittel untergemischt sind, mit einem geeigneten Polyisocyanat unmittelbar vor der Verarbeitung, z.B. dem Einspritzen oder Eingießen in eine Form, in einem Mischkopf in einem stöchiometrischen Verhältnis innig miteinander vermischt. Die beiden Komponenten reagieren exotherm miteinander, wodurch in der Reaktionsmischung Temperaturen von 100-150°C, insbesondere 120-130°C, entstehen. Bei diesen Temperaturen vergast das FCKW und erzeugt in der Mischung Schaumblasen, welche erhalten bleiben, wenn die Mischung durchreagiert und erstarrt ist. Durch eine Temperierung der Form auf z.B. 30-60°C wird in den an die Form anliegenden Schichten die Verdampfung der FCKW weitgehend unterdrückt, so daß sich in diesem Bereich nur noch kleine oder gar keine Schaumblasen bilden. Der Formkörper erhält dadurch praktisch eine porenlose Außenhaut, die nach innen immer stärker in die Schaumstruktur übergeht, wodurch eine große Festigkeit bei relativ geringem Gewicht des Formkörpers erreicht wird. Da die feste Außenhaut mit dem Schaumkörper integriert ist, bezeichnet man solche Produkte als Integralschaum.

Die Verwendung von FCKW ist jedoch außerordentlich umweltschädigend, wobei zu berücksichtigen ist, daß nicht nur die Handhabung bei der Herstellung der Formkörper Probleme aufwirft, sondern vor allem die in den Schaumblasen eingeschlossenen FCKW-Reste im Gebrauch der Formteile langsam und unkontrolliert in die Umgebung abgegeben werden und damit zu einer anhaltenden Gefährdung beitragen.

Es wurde daher schon vielfach versucht, die FCKW als Treibmittel durch andere leicht verdampfende und umweltfreundliche Stoffe zu ersetzen. Eine befriedigende Lösung ist dafür bisher jedoch nicht gefunden worden.

Für die Herstellung von PUR-Weichschaum ist es bekannt, Polyalkylenglykolether als Polyol zu verwenden und diesem Wasser als Reaktionskomponente zuzusetzen. Durch Erhöhung des Polyisocyanatanteils über den stöchiometrischen Gehalt hinaus reagiert ein Teil des Polyisocyanats mit dem zugefügten Wasser unter Bildung von Kohlendioxid und Harnstoff, wobei das Kohlendioxid als Treibmittel dient. Alternativ kann statt Wasser auch eine Carbonsäure zugefügt werden, welche mit Polyisocyanaten unter Bildung von Kohlendioxid und dem entsprechenden Säureamid reagiert.

Aus der EP 0 358 282 ist ein Verfahren zur Herstellung von weichem, biegsamen Polyurethanschaum bekannt, bei der der Polyolkomponente Wasser als Treibmittel und ein löslicher organischer Polyelektrolyt, z.B. Polyacrylat, zugesetzt wird.

Wenn man jedoch versucht, diese Methode auch auf die Herstellung von Hartschaum, insbesondere Integralschaum zu übertragen, dann ist das Produkt nicht befriedigend, da die Oberflächenschichten, welche die Festigkeit geben, zu dünn sind und im übrigen porig und lunkrig erscheinen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Kohlendioxidbildung praktisch gleichmäßig in der gesamten Schaummasse erfolgt und nicht, wie bei den FCKW, in der Außenhaut verlangsamt wird.

Aus der EP 0 319 866 ist es bekannt, FCKW-freie, harte Polyurethanschaumstoffe herzustellen, indem man Wasser und/oder Kohlendioxid als Treibmittel in der Polyolkomponente verwendet, die an zeolithische Adsorbentien, welche Porenöffnungen von mindestens 0,7 nm aufweisen, gebunden sind. Diese Methode erfordert eine zusätzliche Beladung mit Luft als Treibgas und Fließhilfe. Der Zeolith soll in einer verhältnismäßig großen Menge von etwa 10-25 Gew.-% Polyols eingesetzt werden, was sich negativ auf den Schaumstoff auswirkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zu finden, mit dem unter Verwendung von Wasser als Treibmittel ein PUR-Hartschaum, insbesondere ein PUR-Integralschaum hergestellt werden kann, welcher in seiner Struktur und Oberflächenbeschaffenheit den bekannten Schaumstoffen mit FCKW als Treibmittel vergleichbar ist, diesen in seiner Umweltfreundlichkeit bei Herstellung und Gebrauch jedoch überlegen ist.

Überraschenderweise gelingt dies durch die in dem Hauptanspruch beschriebenen Maßnahmen. Die Maßnahmen der Unteransprüche dienen zur Förderung der weiteren Ausgestaltung der Erfindung.

Es ist außerordentlich überraschend, daß eine so einfache Maßnahme wie die Bindung des als Treibmittel dienenden Wassers an Kieselgel und die gleichmäßige Suspension in der Polyolkomponente, bevor diese mit dem Polyisocyanat vermischt wird, zur Bildung eines einwandfreien PUR-Schaums, insbesondere eines PUR-Integralschaums, führt. Worauf dies beruht, ist noch nicht geklärt, jedoch wird angenommen, daß das Wasser bei der Vermischung mit dem Polyol weitgehend an das Kieselgel gebunden bleibt und sich nicht in dem Polyol löst. Erst bei der durch die Temperaturerhöhung durch die Reaktion von Polyol und Polyisocyanat wird wahrscheinlich das Wasser in größerer Menge desorbiert und mit dem Polyisocyanat zur Reaktion gebracht, so daß im Inneren des Formteiles, wo besonders hohe Temperaturen herrschen, große Schaumblasen ausgebildet werden. In der Außenhaut, wo die Temperatur relativ niedrig bleibt, ist die Desorption des Wassers stark verlangsamt, so daß sich hier nur kleine Bläschen bilden, bevor die Aushärtung des Polyurethanschaums einsetzt. Das Formteil wird deshalb durch eine feste geschlossene Oberfläche begrenzt, die sich in gewünschter Weise über eine feinporige Zwischenzone mit der grobporigen Innenzone integriert.

Alternativ zu der Methode die benötigte Wassermenge mit dem Kieselgel zu mischen und dann in Polyol zu dispergieren, kann auch im Polyol enthaltenes Wasser durch Einrühren von wasserfreiem Kieselgel, als Pulver oder in Form einer Paste mit Polyol, gebunden werden. Zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen freiem und gebundenem Wasser muß allerdings längere Zeit verstreichen.

Die verwendeten Materialien entsprechen dem, was für die Herstellung der bekannten PUR-Hartschäume bereits verwendet wurde, d.h. als Polyole werden vorwiegend längere Polyester- und Polyetherpolyole, gegebenenfalls auch verzweigte Verbindungen mit endständigen Hydroxylgruppen verwendet. Die verwendeten Polyole sind üblicherweise Gemische mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 500 bis 10.000, vorzugsweise etwa 1.000 bis 2.000. Ferner können auch Diamine zur Kettenverlängerung beitragen. Polyole und Kettenverlängerer haben für Hartschaum zusammen eine Hydroxylzahl von etwa 300 bis 500 und für Weichschaum von etwa 80 bis 200.

Als Isocyanat werden üblicherweise in der Technik 2,4- oder 2,6- Toluol-diisocyanat (TDI), 4,4'-Methylendi-phenylisocyanat (MDI), 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat (IPDI) verwendet. MDI wird erfindungsgemäß bevorzugt, da es relativ ungiftig und wenig cancerogen ist.

Für harte Integralschäume werden auf 100 Gew.-Teile Polyol 100-110 Gew.-Teile, insbesondere 105-108 Gew.-Teile, Polyisocyanat und 0,2-1,0 Gew.-Teile Wasser eingesetzt. Für halbharte Integralschäume werden auf 100 Gew.-Teile Polyol 40-60 Gew.-Teile, insbesondere 45-50 Gew.-Teile, Polyisocyanat und 0,2-1,0 Gew.-Teile Wasser eingesetzt.

Die Reaktion zwischen Polyolen und Polyisocyanat wird üblicherweise durch Katalysatoren, die der Polyolkomponente zugemischt werden, ausgelöst. Erfindungsgemäß können die nach dem Stand der Technik für die Herstellung von PUR-Schäumen bekannten Katalysatoren, insbesondere tertiäre Amine oder zinnorganische Verbindungen verwendet werden.

Weiterhin werden, wie auch im Stand der Technik, zusätzliche Hilfsstoffe wie Emulgatoren, Schaumstabilisatoren und Pigmente und insbesondere zur Herstellung von nicht- oder schwer entflammaren Polyurethanschäumen Flammenschutzmittel zugesetzt.

Das verwendete Kieselgel ist insbesondere eine pyrogene Kieselsäure, welche aufgrund ihrer besonders hohen spezifischen Oberfläche von bis zu $200 \text{ m}^2/\text{g}$ im Stande ist, Wasser besonders gut zu adsorbieren.

Damit die Partikel sich in dem Polyol gut suspendieren lassen und sich nicht während der Verarbeitung entmischen, sind Korngrößen bis $500 \mu\text{m}$, insbesondere bis etwa $1-50 \mu\text{m}$, am geeignetsten. Mischungen mit feinteiligem Kieselgel (ca. $50 \mu\text{m}$) wurden über Monate ohne Funktionsbeeinträchtigung gelagert. Andererseits ist die Bindefestigkeit des Wassers an die Partikel zu berücksichtigen, welche überwiegend von der spezifischen Oberfläche abhängt. Zur Bindung einer ausreichenden Menge Wasser an die Partikel sollte die innere Oberfläche etwa $1-200 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen, um die zugemischte Menge des Kieselgels gering zu halten.

Aus den harten PUR-Integralschäumen, wie sie erfindungsgemäß hergestellt werden, lassen sich Gehäuse-, Maschinenabdeckungen, Fahrzeugkarosserieteile, Pflanzgefäße, Ziertöpfe, Bauverkleidungen, Deckenverkleidungen, ja sogar Möbel usw. herstellen. Der Werkstoff besitzt, wie die bekannten PUR-Integralschäume, ausgezeichnete Eigenschaften: kleines spezifisches Gewicht bei guten mechanischen Werten, elektrische Isolation, Temperaturisolation, große chemische Beständigkeit, dichte Oberfläche, die ein nachträgliches Lackieren und Bearbeiten gestattet, soweit der Schaum durch die zugefügten Pigmente nicht bereits gefärbt ist.

Ein Spezialgebiet auch der erfindungsgemäßen Produkte sind Schäume, welche selbstverlöschend sind. Sie werden insbesondere benötigt für den Einsatz in Schienenfahrzeugen, Autos, Flugzeugen und Produkten, die durch den Publikumsverkehr besonders gefährdet sind, wie z.B. Teile von Telefonhäusern, Briefkästen usw.

Aus halbharten PUR-Integralschäumen, wie sie erfindungsgemäß hergestellt werden, lassen sich mit Brandschutzausrüstung für Straßen- und Schienenfahrzeuge, für Flugzeuge und Wasserfahrzeuge und für Anwendungen, die besondere Brandschutzbestimmungen haben, z.B. Armlehnen, Kopfstützen, Stoßschutzkanten, Abdeckungen, die eine gewisse Elastizität besitzen müssen, Seitenblenden, Deckleisten, Sitzpolster, Büromöbel, Bahn-Gepäckablagenverkleidungen, Türgriffverkleidungen usw. herstellen.

Beispiel 1**Polyurethanintegralschaum, hart**

0,6 l Wasser werden mit 0,15 kg Kieselgel (Aerosil 200 der Firma Degussa) zu einer steifen Paste verrührt und anschließend in eine Mischung aus 200 kg Polyol (Elastolit D 08-002 of, Firma EPU-BASF, OH-Zahl 395), welche 0,2 kg Triethylamin und 0,13 kg Zinn-(II)-octoat enthält, unter intensivem Rühren eingetragen.

100 Teile dieser Mischung werden mit 108 Teilen 4,4'-Methylen-di-(phenylisocyanat) (MDI) in einem Mischkopf vermischt und in auf 50°C vorgeheizte Formen eingespritzt. Die Mischung reagiert innerhalb von 3-10 Minuten unter kräftiger Schaumbildung durch, wobei die an die Form anliegenden Schichten nur sehr geringe Schaumbildung zeigen und die Außenhaut geschlossen ist.

Eine alternative Rezeptur für harte PUR-Schäume, welche selbstverlöschend sind, läßt sich wie folgt herstellen:

30,0	kg	Polyol
1,5	kg	halogenierter organischer Phosphorsäureester
0,5	kg	Pigmentpaste
0,150	kg	Wasserpaste, wie oben beschrieben hergestellt
9,0	kg	Aluminiumhydroxid
6,0	kg	Ammoniumpolyphosphat

Alles gut verrühren.

Zur Verschäumung werden auf 100 Gew.-Teile der vorstehenden Polyolmischung 105 Gew.-Teile Isocyanat (MDI) zugesetzt.

Beispiel 2

PUR-Integralschaum, halbhart

Aus 22 kg halogeniertem organischem Phosphorsäureester, 1,5 kg Pigmentpulver und 30,0 kg Aluminiumhydroxidpulver wird durch inniges Vermischen eine Paste hergestellt. Aus 30 kg Polyol (Elastofoam I 4101, Firma EPU-BASF, Polyetherpolyol/Diamingemisch, OH-Zahl 120) und 7,5 kg Aluminiumhydroxidpulver wird eine Suspension hergestellt und dieser 22,5 kg der vorstehend beschriebenen Flammenschutzpaste sowie 0,2 kg der in Beispiel 1 beschriebenen Wasser/Kieselgel-Paste zugefügt. Zusätzlich werden noch 0,035 kg Triethylamin und 0,02 kg Zinn-(II)-octoat zugefügt und die Gesamtmischung 30 Minuten bis 2 Stunden in einem Mischkessel gründlich gemischt.

Da die vorstehend hergestellte Mischung aufgrund des beigefügten Aluminiumhydroxids zur Entmischung neigt und die Mischung an Aktivität verliert, kann sie nur etwa 1 Tag aufbewahrt werden.

Zur Herstellung des Integralschaums wird die Mischung mit 7,5 kg MDI in einem Mischkopf vermischt und sofort in die auf 60°C vortemperierten Formen eingespritzt. Die Formstücke werden nach 3-15 Minuten aus der Form entnommen und weisen eine dichte Außenhaut von etwa 0,15-1,0 mm Dicke auf, die über einen Bereich von 3-8 mm einer feinporigen Zwischenschicht in die großporige Kernzone übergeht. Mit einer direkten Flamme lassen sich diese Formteile anbrennen, welche jedoch bei Wegnahme der Flamme nicht weiterbrennen.

Ein nicht flammgeschützter, halbharter PUR-Schaum läßt sich aus folgender Mischung erhalten:

30,0	kg	Polyol
0,2	kg	Wasserpaste, wie oben beschrieben hergestellt
0,035	kg	organische Aminverbindung
0,020	kg	metallorganische Verbindung

Alles sehr gut miteinander vermischen.

Für Verschäumung mit der Isocyanat-Komponente im Mischkopf 12,75 kg MDI zugeben.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Herstellen von harten PUR-Schäumen durch Polyaddition von Polyolen und Polyisocyanaten in Anwesenheit von Wasser als Treibmittel und gegebenenfalls üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wasser an in der Mischung suspendiertes, feinteiliges, Kieselgel mit einer spezifischen Oberfläche von 1-200 m²/g gebunden ist, welches eine mittlere Korngröße von unter 500 µm hat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für harte Integralschäume auf 100 Gew.-Teile Polyol 100-110 Gew.-Teile, insbesondere 105-108 Gew.-Teile, Polyisocyanat und 0,2-1,0 Gew.-Teile Wasser eingesetzt werden, und das Kieselgel in einer Menge eingesetzt wird, die zur Bindung des Wasser ausreicht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für halbharte Integralschäume auf 100 Gew.-Teile Polyol 40-60 Gew.-Teile, insbesondere 45-50 Gew.-Teile, Polyisocyanat und 0,2-1,0 Gew.-Teile Wasser eingesetzt werden, und das Kieselgel in einer Menge eingesetzt wird, die zur Bindung des Wasser ausreicht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zunächst das Wasser mit dem Kieselgel zu einer steifen Paste angerührt, diese mit dem Polyol und den übrigen, mit dem Polyol verträglichen Hilfsstoffen gründlich vermischt und dann mit dem Polyisocyanat und den mit diesen verträglichen Hilfsstoffen gemischt und in die zur Schäumung vorgesehene Form gefüllt und verschäumt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung eines Integralschaums die Form auf eine Temperatur von 30-60°C temperiert ist und die an die Form anliegenden äußeren Teile der Schaummischung nicht oder weniger aufgeschäumt werden als der Kernbereich, welcher durch die Reaktionswärme bei einer Temperatur von 100-150°C, vorzugsweise 120-130°C, aufgeschäumt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kieselgel eine mittlere Korngröße von etwa 1 bis 50 µm hat.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung ein Flammenschutzmittel enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Flammenschutzmittel halogenierte Phosphorsäureester, Alkalipolyphosphate und/oder Aluminiumhydroxid verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/02483

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 08 J 9/12; C 08 J 9/00; // C 08 L 75:04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 08 J	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	GB, A, 1533989 (DUNLOP LTD.) 29 November 1978 see page 2, line 26 - page 3, line 5; claims 1-17; example 1	1-8
Y	--	
Y	US, A, 3753933 (FREEPORT & AL.) 21 August 1973 see column 2, line 41 - column 3, line 3; table 1, see column 11, line 27 - column 13, line 40; claims 1-12	1-8
Y	--	
Y	US, A, 4217422 (WASILCZYK) 12 August 1980, see column 4, line 5 - line 12; claims 1-6; table 1	1-8

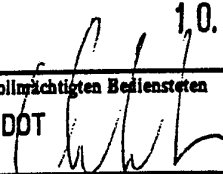
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
17 March 1992 (17.03.92)	10 April 1992 (10.04.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9102483
SA 54424

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 17/03/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1533989	29-11-78	None	
US-A-3753933	21-08-73	None	
US-A-4217422	12-08-80	US-A- 4108791	22-08-78

I. KLASSIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08J9/12; C08J9/00; //C08L75:04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08J	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	GB,A,1 533 989 (DUNLOP LTD.) 29. November 1978 siehe Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 5; Ansprüche 1-17; Beispiel 1 ---	1-8
Y	US,A,3 753 933 (FREEPORT & AL.) 21. August 1973 siehe Spalte 2, Zeile 41 - Spalte 3, Zeile 3; Tabelle 1 siehe Spalte 11, Zeile 27 - Spalte 13, Zeile 40; Ansprüche 1-12 ---	1-8
Y	US,A,4 217 422 (WASILCZYK) 12. August 1980 siehe Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 12; Ansprüche 1-6; Tabelle 1 ---	1-8
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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 sie aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
17. MAERZ 1992	1. 0. 04. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	René OUDOT 	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9102483
 SA 54424

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17/03/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-1533989	29-11-78	Keine	
US-A-3753933	21-08-73	Keine	
US-A-4217422	12-08-80	US-A- 4108791	22-08-78

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82