

(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
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037882 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/10**,
18/42, 18/48

MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011107

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Oktober 2003 (08.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 48 949.1 21. Oktober 2002 (21.10.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (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.

WO 2004/037882 A1

(54) Title: POLYURETHANE ELASTOMERS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: POLYURETHANELASTOMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyurethane elastomers having a defined cross-linkage density, to a method for producing said elastomers using special polyether ester polyols, and to the use of the same, especially for producing microcellular and massive polyurethane elastomer parts.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyurethanelastomere mit definierter Knotendichte, ein Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verwendung von speziellen Polyetheresterpolyolen und ihre Verwendung, insbesondere zur Herstellung von mikrozellularen und massiven Polyurethanelastomerteilen.

Polyurethanelastomere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Polyurethanelastomere mit definierter Knotendichte, ein Verfahren zu ihrer Herstellung unter Einsatz von speziellen Polyetheresterpolyolen und ihre Verwendung, insbesondere zur Herstellung von mikrozellularen und massiven Polyurethanelastomerteilen.

In der Vergangenheit wurden bereits verschiedene Verfahren beschrieben, um Polyurethane herzustellen, die im sogenannten Weichsegment gleichzeitig sowohl Polyethergruppen als auch Polyestergruppen enthalten.

Eine Variante besteht darin (Plominska-Michalak, B.; Lisoska, R.; Balas, A. *Journal of Elastomers and Plastics* (26) 1994 327-334.), ein polyetherbasiertes NCO-Polymer mit einem Polyesterpolyol umzusetzen. Im resultierenden Polyurethanelastomer wird sowohl der Abrieb verringert, die Dauerbiegefestigkeit bei Raumtemperatur und -15°C verbessert als auch die Viskosität des NCO-Polymer im Vergleich zu einem polyesterbasierten NCO-Polymer verringert. Nachteilig ist jedoch, dass infolge des großen Viskositätsunterschieds der Reaktionskomponenten zueinander die störungsfreie Vermischung der Komponenten erschwert wird. Weiterhin nachteilig ist die inhärente Gefahr von Mikrophasenseparationen im sogenannten Weichsegment des Polyurethanelastomers, die sich nachteilig auf die Endenschaften auswirken.

Eine andere Variante (DE-A 199 27 188) schlägt vor, Polyether und Polyester in der Polyolformulierung physikalisch zu mischen. Auf diesem Wege können gegenüber reinen Polyetherpolyurethanen Polyurethane mit verbesserter Ölbeständigkeit erhalten werden. Nachteilig sind die mangelhafte Lagerfähigkeit der Polyolformulierungen, weil sie sich aufgrund der geringen Verträglichkeit von Polyestern und Polyethern nach relativ kurzer Zeit makroskopisch entmischen. Dem Anwender eines

- 2 -

solchen Systems entstehen in unerwünschter Weise Erschwernisse bezüglich Lagerhaltung und Logistik.

Die zuvor erwähnten Nachteile werden mit separationstabilen Polyetheresterpolyolen
5 umgangen, die sich durch diskontinuierliche Syntheseverfahren herstellen lassen:
Insertion in Polyether, Alkoxylieren eines Polyesters mit Alkylenoxid, Polykondensation mit Alkylenoxid, zweistufige und einstufige Polykondensation.

In der Praxis zeigt sich jedoch, dass derartige Polyetheresterpolyole keine PU mit
10 generell guten Dauerbiegefestigkeiten liefern, insbesondere wenn sie einer Hydrolysealterung ausgesetzt waren.

In US-A 5 436 314 (Insertion in Polyether) setzt man Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride in Gegenwart starker Brönstsäuren mit Polyetherpolyolen um und
15 erhält Polyetheresterpolyole mit statistisch verteilten Estergruppen. Allerdings besitzen diese Produkte keine unterschiedlich langen Polymethylensegmente, obwohl sie in vielen Polyestern wesentlich zu deren guten Eigenschaften beitragen. Weiterhin verunreinigen die Metallsalze starker Brönstsäuren die Polyetherester und mindern die Stabilität ihrer Esterbindungen gegen Hydrolyse, so dass ihr Einsatz
20 z.B. in Schuhsohlen zu minderwertigen Materialien führt.

Beim Alkoxylieren eines Polyesters mit Alkylenoxid werden zunächst Polyester
hergestellt und dann mit Alkylenoxid alkoxyliert. Diese Methode ist weit verbreitet und führt zu 3-Blockcopolymeren, den Polyester-block-polyether-polyolen. Ein
25 immanenter Nachteil des Verfahrens ist, dass die aufwendig erzeugte Blockstruktur der Polyether-block-polyester-polyole nicht im Umesterungsgleichgewicht steht. Deshalb können sie bei erhöhter Temperatur umlagern und ihren strukturellen Aufbau verlieren. Dies wirkt sich in unerwünschter Weise auf ihre Lagerstabilität aus.

In DE-A 198 58 104 wird in der ersten Stufe eine Polyestercarbonsäure aus Ringestern, Alkoholen und Carbonsäuren synthetisiert und im Folgeschritt mit Ethylenoxid oder Propylenoxid bevorzugt ohne zusätzliche Katalysatoren alkoxyliert. Die Produkte dienen als Rohstoffe für Hartschäume. Dort verringern sie den Schrumpf,
5 erhöhen die Festigkeit und verringern die Kristallisationsneigung. Diese Vorteile lassen sich jedoch nur verwirklichen, wenn mindestens eine Polyolkomponente oder ein Isocyanat eine zahlenmittlere Funktionalität deutlich über 2 besitzt, die es erlaubt ein hochvernetztes Polyurethansystem aufzubauen. Wie allgemein in der Technik bekannt, lassen sich mikrozellulare Elastomere mit guten Eigenschaften, wie z.B.
10 guter Dauerbiegefestigkeit, auf diesem Wege nicht erhalten. Des weiteren sind die Ringester, aus denen die Polyesterpolyole des ersten Syntheseschrittes synthetisiert werden, nicht ohne erhöhten Aufwand herstellbar, weil sie erst aus Gemischen linearer und cyclischer Ester durch Extraktion oder Destillation gewonnen werden müssen, was ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist.

15 In US-A 4 487 853 werden als Zwischenstufe Säurehalbester hergestellt, indem Polyesterpolyole mit Carbonsäureanhydriden verestert werden, anschließend ethoxyliert wird mit Katalyse durch Amine oder Zinnverbindungen, wobei estergruppenarme Polyester-co-polyether-polyole mit hohem Anteil primärer Hydroxylendgruppen erhalten werden. Nachteilig ist allerdings, dass die Ethergruppen in sehr hohem Überschuss gegenüber Estergruppen eingesetzt werden, so dass sich die Vorteile typischer
20 Polyetheresterpolyole oder Polyester-block-polyether-polyole nicht vollständig ergeben. Weiterhin müssen zur Synthese von Adipinsäureestern, die wichtige Rohstoffe für Polyurethanelastomere darstellen, meist teure Dicarbonsäureanhydride als
25 Edukte verwendet werden.

30 In WO 200127185 werden Doppelmetallcyanidkatalysatoren eingesetzt. Sie erlauben Etherblöcke mit wenigen Nebenprodukten und ungesättigten Endgruppen auf Polyesterolen zu starten. Die Produkte besitzen eine gute Mischbarkeit mit Ethern und Estern, die sie als Tenside oder Phasenvermittler empfiehlt. Als Nachteil ergibt sich allerdings, dass mit Doppelmetallcyanidkatalysatoren bekanntermaßen keine

Polyether mit hoher Anzahl an primären Hydroxylendgruppen hergestellt werden können, weil die Ethylenoxidpolymerisation an wenigen Hydroxylfunktionen startet und dort hochmolekulare Polyethylenoxid-Einheiten aufbaut. Deshalb können die in WO 200127185 vorgestellten Polyester-block-polyether-polyole nur eingeschränkt in Polyolformulierungen angewendet werden und zwar dann, wenn Polyole mit mehrheitlich sekundären, wenig reaktiven Hydroxylgruppen für die Anwendung ausreichen. Für zahlreiche Anwendungen ist diese Einschränkung ein großer Nachteil.

In DE-A 21 10 278 (Polykondensation mit Alkylenoxid) reagieren Polyetherpolyol, Carbonsäureanhydrid und Alkylenoxid in einem Eintopfverfahren zum Polyetheresterpolyol mit statistisch verteilten Polyethereinheiten. Verfahrensbedingt bilden die Alkylenoxide nur derivatisierte Dimethylenbrücken. Längere Kohlenstoffbrücken, wie sie in Butandiol- oder Hexandiolestern eingesetzt werden, fehlen. Außerdem muss bei diesem Verfahren teures Adipinsäureanhydrid eingesetzt werden.

In DE-A 34 37 915 [Zweistufige Polykondensation] wird ein Polyetherpolyol mit einer Carbonsäure oder einem Carbonsäureanhydrid oder einem Carbonsäureester zu einer Polyestercarbonsäure umgesetzt, die in einem zweiten Schritt mit aliphatischen Alkoholen zum eigentlichen Polyetheresterpolyol reagiert. Nachteilig sind hierbei einerseits das mehrstufige Verfahren und zum anderen die teuren Carbonsäurederivate. Ein ähnliches Verfahren beschreibt DE-A 34 37 915. Hierbei wird eine herkömmliche Polyesterpolycarbonsäure nicht aus Polyetherpolyolen aufgebaut, sondern mit Polyetherpolyolen und aliphatischen Alkanolen zur Reaktion gebracht.

Nach EP-A 0 601 470 [Einstufige Polykondensation] kondensiert man Polycarbonsäuren, Alkandiolgemische und Polyetherpolyole zu statistisch verteilten Polyetheresterpolyolen mit einem Verhältnis von Ether zu Estergruppen im Polyetheresterpolyol von 0,3 bis 1,5. Der besondere Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass mit diesen Polyetheresterpolyolen Polyurethanweichschäume mit verminderter Fogentwicklung hergestellt werden können. Hierbei werden die Polyetheresterpolyole mit Polyisocyanaten umgesetzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, mikrozellulare Polyurethane zur Verfügung zu stellen, die verbesserte Dauerbiegeeigenschaften sowohl bei Raumtemperatur und bei -15°C als auch nach einer Hydrolysealterung (bei 70°C und einer Luftfeuchtigkeit von 95 % für 7 Tage) aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass aus Alkanpolyolgemischen und speziellen Polyetherpolyolen bestehende Polyetheresterpolyole deren zahlenmittlere Funktionalität von 1,9 bis 2,5, bevorzugt 1,95 bis 2,1 und besonders bevorzugt 2,001 bis 2,08 liegt und deren Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen bevorzugt von 0,3 bis 2,5, bevorzugt von 0,6 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,5 variieren kann, mit Polyisocyanaten zu hydrolysebeständigen Polyurethanelastomeren reagieren, die vor und nach Hydrolysealterung sehr gute Dauerbiegefestigkeiten besitzen, sofern die Knotendichte der Polyurethanelastomeren von 0,1 mol/kg bis 0,0001 mol/kg, bevorzugt von 0,08 bis 0,001 mol/kg, besonders bevorzugt von 0,04 bis 0,01 mol/kg liegt.

Unter der „Knotendichte der Polyurethanelastomeren“ (Einheit: [mol/kg]) wird die Anzahl der dreiwertigen, permanenten chemischen Vernetzungsstellen des Polyurethanelastomeren in Mole pro Kilogramm PU-Elastomer verstanden. Hierzu werden die Stoffmengen aller Moleküle der Ausgangsrohstoffe des Polyurethanelastomers mit einer höheren Funktionalität als 2 erfasst. Um alle Vernetzungsstellen wie trifunktionelle Vernetzungsstellen behandeln zu können, werden die Funktionalitäten höherfunktioneller Molekülsorten unterschiedlich gewichtet: trifunktionelle Moleküle werden mit 1 gewichtet, tetrafunktionelle mit 2, pentaaktionelle mit 3, hexafunktionelle mit 4 u.s.w. Nach dieser Definition hätte ein Polyurethan aus den äquivalent verschäumten Komponenten Polyesterdiol, 1,4-Butandiol, Triethanolamin, Pentaerythrit mit einem Gemisch aus 1,21 Gew.-% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 98,79 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat eine Elastomerknotendichte von 0,69 mol/kg, wie die Berechnung in der nachfolgenden Tabelle beispielhaft zeigt.

Tabelle: Beispiel zur Berechnung der Elastomerknotendichte

Komponente	Masse [g]	Molmasse [g/mol]	Stoffmenge [mol]	Funktionalität	gewichtete trifunktionelle Vernetzungspunkte pro Molekül	Vernetzungspunkte [mol/100gE]	Vernetzungspunkte [mol/kg]
Polyesterdiol	35,47	3032,43	0,0117	2	0	0,000	0,00
Butandiol-1,4	8,87	90,12	0,0984	2	0	0,000	0,00
Triethanolamin	4,43	149,20	0,0297	3	1	0,030	0,30
Pentaerythrit	2,66	136,20	0,0195	4	2	0,039	0,39
MDI*	48,57	250,75	0,1937	2	0	0,000	0,00
Summe	100,00				Summe Vernetzungspunkte = Elastomerknotendichte [mol/kg]	0,69	

* Gemisch aus 1,21 Gew% 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 98,79 Gew% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

5 Gegenstand der Erfindung sind daher Polyurethanelastomere, die eine Knotendichte von 0,1 mol/kg bis 0,0001 mol/kg, bevorzugt von 0,08 bis 0,001 mol/kg, besonders bevorzugt von 0,04 bis 0,01 mol/kg aufweisen, erhältlich durch Umsetzung

10 a) mindestens eines Polyetheresterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol, bevorzugt von 2500 g/mol bis 5000 g/mol, einer zahlenmittleren Funktionalität von 1,9 bis 2,5, bevorzugt von 1,95 bis 2,1 und besonders bevorzugt von 2,001 bis 2,08, und einem Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen des Polyetheresters von 0,3 bis 2,5, bevorzugt von 0,6 bis 2,0, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,5,

15 der erhältlich ist durch Polykondensation aus

a1) mindestens einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten,

- 7 -

- a2) mindestens einem oder mehreren Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol, bevorzugt von 2500 g/mol bis 5000 g/mol, einer mittleren Funktionalität von 1,7 bis 2,5 sowie einem Anteil von 70 % bis 100 % primärer OH-Gruppen, bevorzugt 5 85% bis 96% primärer OH-Gruppen, und
- a3) mindestens einem oder mehreren Polyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol, bevorzugt von 18 g/mol bis 10 400 g/mol, besonders bevorzugt von 62 g/ml bis 200 g/mol, einer zahlenmittleren Funktionalität von 2 bis 8 und mit mindestens 2 endständigen (primären) OH-Gruppen pro Molekül,
- b) gegebenenfalls Polymerpolyolen, die OH-Zahlen von 10 bis 149 und mittlere Funktionalitäten von 1,7 bis 4, bevorzugt von 1,8 bis 3,5 aufweisen und die 15 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 45 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Polymerpolyol enthalten,
- c) niedermolekularen Kettenverlängerern mit mittleren Funktionalitäten von 1,8 bis 2,1 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 g/mol bis 20 750 g/mol, bevorzugt von 18 g/mol bis 400 g/mol, besonders bevorzugt von 62 g/mol bis 200 g/mol und/oder Vernetzern mit mittleren Funktionalitäten von 2,2 bis 8, vorzugsweise 2,5 bis 4, und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 g/mol bis 750 g/mol, bevorzugt von 18 g/mol bis 400 g/mol, besonders bevorzugt von 62 g/mol bis 200 g/mol,
25

in Gegenwart von

- d) gegebenenfalls Katalysatoren,
e) gegebenenfalls Treibmitteln und
30 f) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

mit

g) mindestens einem Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

5 g1) organischen Polyisocyanaten,

g2) modifizierten Polyisocyanaten und

g3) NCO-Prepolymeren auf Basis von g1) und/oder g2) und einem Polyol x),

10

wobei das Polyol x) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

x1) Polyesterpolyolen,

x2) Polyetheresterpolyolen und

15

x3) Gemischen aus x1) und x2),

g4) sowie Gemischen aus g1), g2) und g3).

Unter einem „Polyetheresterpolyol“ wird eine Verbindung verstanden, die Ether-

20

gruppen, Estergruppen und OH-Gruppen aufweist.

Die erfindungsmäß zu verwendenden Polyetheresterpolyole a) weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol, bevorzugt von 2500 g/mol bis 5000 g/mol auf, eine zahlenmittlere Hydroxylfunktionalität von 1,9 bis 2,5, bevorzugt von 1,95 bis 2,1 und besonders bevorzugt von 2,001 bis 2,08, und ein Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen von 0,3 bis 2,5, bevorzugt von 0,6 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,5.

Organische Dicarbonsäuren a1) mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sind zur Herstellung der Polyetheresterpolyole geeignet, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, die einzeln oder im Gemisch verwendet

werden. Beispielsweise seien Korksäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Phthalsäure, Pimelinsäure und Sebacinsäure sowie insbesondere Glutarsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure genannt. Als Derivate dieser Säuren können beispielsweise deren Anhydride sowie deren Ester und Halbester mit niedermolekularen, monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

Als Komponente a2) zur Herstellung der Polyetheresterpolyole werden Polyetherpolyole eingesetzt, die man durch Alkoxylieren von Startermolekülen, bevorzugt mehrwertigen Alkoholen, erhält. Die Startermoleküle sind mindestens difunktionell, können aber gegebenenfalls auch Anteile höherfunktioneller insbesondere trifunktioneller Startermoleküle enthalten. Das Alkoxylieren erfolgt üblicherweise in zwei Schritten. Zuerst wird in Gegenwart basischer Katalysatoren oder Doppelmetallcyanid-Katalysatoren mit bevorzugt Propylenoxid oder weniger bevorzugt 1,2-Butylenoxid oder weniger bevorzugt 2,3-Butylenoxid alkoxyliert und danach mit Ethylenoxid ethoxyliert. Der Anteil von Ethylenoxid im Polyetherpolyol beträgt von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% bis 35 Gew.-%.

Zur Komponente a3) zählen vorzugsweise Diole mit primären OH-Gruppen und zahlenmittleren Molekulargewichten von ≤ 750 g/mol, bevorzugt von 18 g/mol bis 400 g/mol, besonders bevorzugt von 62 g/mol bis 200 g/mol; wie z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentendiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Octandiol-1,8, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-Buten-1,4-diol und 2-Butin-1,4-diol, Etherdiole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dibutylenglykol, Tributylenglykol, Tetrabutylene-glykol, Dihexylenglykol, Trihexylenglykol, Tetrahexylenglykol und Oligomeren-gemische von Alkylenglykolen, wie Diethylenglykol.

Neben den Diolen können auch Polyole mit zahlenmittleren Funktionalitäten von > 2 bis 8, bevorzugt von 2,1 bis 5, besonders bevorzugt von 3 bis 4 mitverwendet

- 10 -

werden, z.B. 1,1,1-Trimethylopropan, Triethanolamin, Glycerin, Sorbitan und Pentaerythrit sowie auf Triolen oder Tetraolen gestartete Polyethylenoxidpolyole mit mittleren Molekulargewichten unter 750 g/mol, bevorzugt von 18 g/mol bis 400 g/mol, besonders bevorzugt von 62 g/mol bis 200 g/mol.

5

Aus der Gruppe der Diole kann jedes für sich einzeln oder in Kombination mit anderen Diolen und Polyolen eingesetzt werden. Die Di- und Polyole können auch nachträglich zu einem Polyesterpolyol zugesetzt werden, auch wenn sie dadurch nicht bzw. nicht bis zum Erreichen des Polykonsationsgleichgewichtes in der 10 Veresterungsreaktion umgesetzt werden. Der relative Mengeneinsatz von Polyolen wird begrenzt durch die vorgegebene zahlenmittlere Hydroxylfunktionalität des Polyetheresterpolyols a).

10

Als Polymerpolyole b) eignen sich polymermodifizierte Polyole, insbesondere Pfropfpolymerpolyole auf Basis von Polyethern, Polyestern oder Polyetherestern. Als Pfropfkomponente eignen sich insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 70:30 bis 30:70, hergestellt werden. Als Komponente b) eignen sich 20 auch Polyol-Dispersionen, die als disperse Phase - üblicherweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 45 Gew.-%, bezogen auf Polymerpolyol-Füllstoffe, z.B. anorganische Füllstoffe, Polyharnstoffe (PHD), Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin enthalten.

20

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanelastomeren werden zusätzlich 25 als Komponente c) niedermolekulare difunktionelle Kettenverlängerer, Vernetzer mit zahlenmittleren Funktionalitäten von 2,2 bis 8 oder Mischungen aus Kettenverlängerern und Vernetzern verwendet.

30

Derartige Kettenverlängerer und Vernetzer c) werden zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Härte der Polyurethanelastomeren einge-

setzt. Geeignete Kettenverlängerer sind Verbindungen wie unter Komponente a3) beschrieben sowie Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-2-hydroxyethylester oder Terephthalsäure-bis-4-hydroxybutylester, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons oder Resorcins, wie z.B. 5 1,4-Di-(β -hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,3-(β -Hydroxyethyl)-resorcin, N-Alkyldialkanolamine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin. Vernetzer sind zusätzlich zu den unter Komponente a3) genannten Vernetzungsmitteln, z.B. Triole, Tetraole, oligomere Polyalkylenpolyole, aromatische und aliphatische Amine und Diamine mit einer Funktionalität von 2,2 bis 8, bevorzugt von 3 bis 4, die üblicherweise Molekulargewichte von \leq 750 g/mol besitzen, vorzugsweise von 18 bis 400 g/mol, besonders bevorzugt von 62 bis 10 200 g/mol.

Der relative Mengeneinsatz von Polyen und Tetraolen wird begrenzt durch die 15 vorgegebene Knotendichte des erfindungsgemäßen Polyurethanelastomeren in Kombination mit der mittleren Hydroxylfunktionalität des Polyetheresterpolyols a).

Die Verbindungen der Komponente c) können in Form von Mischungen oder einzeln 20 eingesetzt werden. Verwendbar sind auch Gemische aus Kettenverlängerern und Vernetzern.

Als Komponente d) können dem Fachmann geläufige Aminkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. tertiäre Amine wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, Pentamethyl-diethylenetriamin und höhere Homologe, 1,4-Diaza-bicyclo-[2,2,2]-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl- β -phenyl-ethyl-amin, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Bis-(dimethylamino-propyl)-amin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, Diazabicycloundecen, monocyclische und bicyclische Amidine, Bis-(dialkylamino)-alkylether, wie z.B. 25 30

Bis(dimethylaminoethyl)ether, sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) aufweisende tertiäre Amine. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, N-Nonylphenol oder Bisphenol A, in Frage. Gegenüber Isocyanatgruppen Zerewittinoff-aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysator sind z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid sowie sekundär-tertiäre Amine. Als Katalysatoren können ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen eingesetzt werden, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethyl-aminomethyl-tetramethyl-disiloxan. Weiterhin kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Hexahydrotriazine in Betracht. Die Reaktion zwischen NCO-Gruppen und 15 zerewitnoff-aktiven Wasserstoffatomen wird auch durch Lactame und Azalactame stark beschleunigt.

In Abwesenheit von Feuchtigkeit und physikalisch oder chemisch wirkenden Treibmitteln können kompakte Polyurethanelastomere, z.B. Polyurethanschuhaußensohlen hergestellt werden.

Zur Herstellung von mikrozellularen Polyurethanelastomeren findet als Treibmittel e) bevorzugt Wasser Verwendung, das mit der Isocyanatkomponente g) in situ unter Bildung von Kohlendioxid und Aminogruppen reagiert, die ihrerseits mit weiteren 25 Isocyanatgruppen zu Harnstoffgruppen weiterreagieren und hierbei als Kettenverlängerer wirken.

Sofern der Polyurethan-Formulierung Wasser zugegeben wird, um die gewünschte Dichte einzustellen, wird dieses üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, 30 bezogen auf das Gewicht der Komponenten a) bis f) verwendet.

Als Treibmittel e) können anstelle von Wasser oder vorzugsweise in Kombination mit Wasser auch Gase oder leicht flüchtige anorganische oder organische Substanzen, die unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen und vorzugsweise einen Siedepunkt bei Normaldruck im Bereich von -40 bis 120°C, vorzugsweise von -30 bis 90°C besitzen, als physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Ethylacetat, halogen-substituierte Alkane oder perhalogenierte Alkane, wie R134a, R141b, R365mfc, R245fa, ferner n-Butan, iso-Butan, iso-Pantan, n-Pantan, Cyclopantan, n-Hexan, iso-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, iso-Heptan oder Diethylether, als anorganische Treibmittel z.B. Luft, CO₂ oder N₂O, in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von Verbindungen erzielt werden, die sich bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff und/oder Kohlendioxid zersetzen, wie Azoverbindungen, z.B. Azodicarbonamid oder Azobisisobuttersäurenitril, oder Salzen wie Ammoniumbicarbonat, Ammonium-carbamat oder Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren, z.B. Monoammonium-salze der Malonsäure, Borsäure, Ameisensäure oder Essigsäure. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind in R. Vieweg, A. Höchtlen (Hrsg.): „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 3. Auflage, 1993, S.115 bis 118, 710 bis 715 beschrieben.

Die zweckmäßig einzusetzende Menge an festen Treibmitteln, niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder Gasen, die jeweils einzeln oder in Form von Mischungen, z.B. als Flüssigkeits- oder Gasmischungen oder als Gas-Flüssigkeitsmischungen eingesetzt werden können, hängt selbstverständlich von der angestrebten Dichte ab und der eingesetzten Menge an Wasser. Die erforderlichen Mengen können experimentell leicht ermittelt werden. Zufriedenstellende Ergebnisse liefern üblicherweise Feststoffmengen, Flüssigkeitsmengen und/oder Gasmengen von 0,01 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Komponenten a) bis f). Die Gasbeladung mit z. B. Luft, Kohlendioxid, Stickstoff und/oder Helium

kann sowohl über die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen a) und b), als auch über die Verbindungen d) und f) als auch über die Polyisocyanate g) erfolgen.

Die Reaktionsmischung zur Herstellung der kompakten oder zelligen Polyurethan-
elastomeren kann gegebenenfalls mit Zusatzstoffen f) versehen werden. Genannt
5 seien beispielsweise oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren, Schaum-
stabilisatoren, Zellregler, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsver-
zögerer, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Dispergierhilfen
und Pigmente. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusöl-
10 sulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diethylamin oder
stearinsaures Diethanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von
Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphylmethandi-
sulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren
können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden. Als Schaum-
15 stabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter,
in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, dass ein Co-
polymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest
verbunden ist. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen
verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere. Geeignet sind auch andere
20 Organopolysiloxane, oxyethylierte Alkylphenole, oxyethylierte Fettalkohole,
Paraffinöle, Rizinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl, Erdnussöl und Zell-
regler wie Paraffine, Fettalkohole und Polydimethylsiloxane. Zur Verbesserung der
Emulgierwirkung, der Dispergierung des Füllstoffs, der Zellstruktur und/oder zu
deren Stabilisierung eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen-
25 und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden
üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile
der höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen a) und b) angewandt. Zugesetzt
werden können auch Reaktionsverzögerer, Antistatika, wie z.B. Catafor®Ca 100,
ferner Pigmente oder Farbstoffe und an sich bekannte Flammeschutzmittel, ferner
30 Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und
fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

- Weitere Beispiele von gegebenenfalls mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind in R. Vieweg, A. Höchtlen (Hrsg.): „Kunststoff-Handbuch“, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage, 1993, S.118 bis 124 beschrieben.
- 10 Als Komponente g1) eignen sich aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate der Formel
- $$Q \text{ (NCO)}_n$$
- 15 in der n = 2-7, vorzugsweise 2, und Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten; z.B. sind 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-tri-methyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat, Hexahydro-1,3- und -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenyl-methan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,4-Naphthalindiisocyanat (1,4-NDI), 1,5-Naphthalindiisocyanat (1,5-NDI), 1,4-Duroldiisocyanat (DDI), 4,4'-Stilbendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat (TODI), 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-, -2,2'- und -4,4'-diisocyanat (MDI) und höherkernige Vertreter der Diphenylmethandiisocyanat-Reihe, geeignet. Die genannten Verbindungen und ihre Isomeren können jeweils einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzt werden die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyphephenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehydkondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI"), wobei die Polyisocyanate einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden können.

10 Besonders bevorzugt sind Gemische aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

Als modifizierte Isocyanate g2) kommen beispielsweise in Frage: Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie z.B. Bis(4,4'-diphenylmethan)carbodiimid, 15 Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen und polymere Fettsäureester enthaltende 20 Polyisocyanate.

Besonders bevorzugt sind solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder vom Naphthylen-1,5-diisocyanat ableiten und deren Gemische.

25 Die Polyetheresterpolyole x2) werden durch Kondensation von einer oder mehreren Dicarbonsäuren a1) mit mindestens einem oder mehreren Polyolen der Komponenten a3), c) und/oder anderen kurzkettigen Polyolen y) und mit mindestens einem oder mehreren langkettigen Polyolen der Komponenten a2) oder z) hergestellt.

Die Polyetheresterpolyole x2) können mit den Polyetheresterpolyolen a) identisch sein. Sie können jedoch auch auf Basis von Polyetherpolyolen oder Gemischen mehrerer Polyetherpolyole z) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol, bevorzugt 2500 g/mol bis 5000 g/mol und einer mittleren Funktionalität von 1,7 bis 2,5 und weniger als 70 % primären OH-Gruppen hergestellt sein. Man erhält diese Polyetherpolyole z) durch Alkoxylieren von Startermolekülen, bevorzugt Alkoholen. Die Startermoleküle sind mindestens difunktionell, können aber gegebenenfalls auch Anteile höherfunktioneller, insbesondere trifunktioneller Startermoleküle enthalten. Das Alkoxylieren erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird unter basischer Katalyse oder unter Doppelmetallcyanid-Katalyse mit Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid oder 2,3-Butylenoxid alkoxyliert und danach wird gegebenenfalls ethoxyliert. Der Anteil von Ethylenoxid im Polyether beträgt zwischen 0 Gew.-% und 10 Gew.-%.

Als Komponente y) können Vernetzer und Kettenverlängerer wie unter c) beschrieben und/oder Polyole mit einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2 bis 8, mit einer oder zwei sekundären Hydroxylgruppen und zahlenmittleren Molekulargewichten unter 750 g/mol eingesetzt werden. Zu ihnen zählen gesättigte und ungesättigte aliphatische Diole wie 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, Etherdiole wie Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Di-1,2-butylenglykol, Tri-1,2-butylenglykol, Tetra-1,2-butylenglykol, Di-1,3-butylenglykol, Tri-1,3-butylenglykol, Tetra-1,3-butylenglykol und deren Oligomerengemische.

Neben den Diolen können auch auf Triolen oder Tetraolen gestartete Polypropylen-oxidpolyole z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan, Triethanolamin, Glycerin und Pentaerythrit mit mittleren Molekulargewichten unter 750 g/mol verwendet werden.

Aus der Gruppe der Diole kann jedes für sich einzeln oder in Kombination mit weiteren Diolen und/oder höherwertigen Polyolen eingesetzt werden. Diese Di- oder Polyole können auch nachträglich zu einem Polyesterpolyol zugesetzt werden, auch wenn sie dadurch nicht bzw. nicht bis zum Erreichen des Polykonsations-

gleichgewichtes in der Veresterungsreaktion umgesetzt werden. Der relative Mengeneinsatz von Polyolen wird begrenzt durch die vorgegebene zahlenmittlere Hydroxylfunktionalität des Polyetheresterpolyols x2) und die für das Polyurethan-elastomer vorgegebene Knotendichte.

5

Die Polyesterpolyole x1) werden durch Kondensation von einer oder mehreren Dicarbonsäuren a1) mit mindestens einem Polyol oder mehreren Polyolen gemäß a3), c) und/oder y) hergestellt.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanelastomeren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

15 a) mindestens eines Polyetheresterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol einer zahlenmittleren Funktionalität von 1,9 bis 2,5 und einem Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen des Polyetheresters von 0,3 bis 2,5,

der erhältlich ist durch Polykondensation aus

20

a1) mindestens einer oder mehrerer Dicarbonsäuren mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten,

25

a2) mindestens einem oder mehreren Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol, einer mittleren Funktionalität von 1,7 bis 2,5 sowie einem Anteil von 70 % bis 100 % primärer OH-Gruppen und

30

a3) mindestens einem oder mehreren Polyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol einer zahlenmittleren

- 19 -

Funktionalität von 2 bis 8 und mit mindestens 2 endständigen OH-Gruppen pro Molekül,

- 5 b) gegebenenfalls Polymerpolyolen, die OH-Zahl von 10 bis 149 und mittlere Funktionalitäten von 1,7 bis 4, aufweisen und die mit 1 bis 50 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Polymerpolyol enthalten.
- 10 c) niedermolekularen Kettenverlängerern mit mittleren Funktionalitäten von 1,8 bis 2,1 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol und/oder Vernetzern mit mittleren Funktionalitäten von 2,2 bis 8 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol,

in Gegenwart von

- 15 d) gegebenenfalls Katalysatoren,
e) gegebenenfalls Treibmitteln und
f) gegebenenfalls Zusatzstoffen

mit

- 20 g) mindestens einem Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend
g1) organischen Polyisocyanaten,
g2) modifizierten Polyisocyanaten,
25 g3) NCO-Prepolymeren auf Basis von g1) und/oder g2) und einem Polyol x),

wobei das Polyol x) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- 30 x1) Polyesterpolyolen,
x2) Polyetheresterpolyolen und

x3) Gemischen aus x1 und x2),

g4) und Gemischen aus g1), g2) und/oder g3) umgesetzt wird.

5 Vorzugsweise werden zur Herstellung der Polyetheresterpolyole a) bzw. x2) die organischen, z.B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und Polyole katalysatorfrei oder in Gegenwart von Verestierungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Helium, Argon, in Lösung und auch in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 300°C, vorzugsweise 180 bis 230°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 1 ist, polykondensiert.

10 Nach einem bevorzugten Herstellverfahren wird die Veresterungsreaktion solange unter Normaldruck gefahren bis sich kein Kondensat mehr bildet. Anschließend kann Katalysator zugesetzt werden. Unter einem Druck von weniger als 500 mbar, vorzugsweise 2 bis 150 mbar wird die Reaktion vervollständigt. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metalloxiden 15 oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abtrennung des Kondensationswassers durchgeführt werden. Gemische der genannten Mittel sind ebenfalls gebräuchlich.

20 Zur Herstellung der Polyesterpolyole x1) werden vorzugsweise die organischen Polycarbonsäuren und/oder deren Derivate mit mehrwertigen Alkoholen vorteilhafterweise in einem solchen Mengenverhältnis eingesetzt, dass stets die Hydroxylgruppen zahlenmäßig im Überschuss gegenüber Carboxylgruppen bzw. Carboxylderivatgruppen vorliegen.

5 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polyurethanelastomere nach dem Pre-polymer-Verfahren hergestellt, wobei zweckmäßigerweise das Prepolymer g3) durch Umsetzung mindestens eines Polyols oder mehrerer Polyole x) mit mindestens einem oder mehreren Isocyanaten g1) und gegebenenfalls modifizierten Isocyanaten g2) sowie gegebenenfalls kurzkettigen Polyolen a3) und/oder y) und/oder c) erhalten wird.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen, massiven oder mikrozellularen Polyurethan-elastomeren werden vorzugsweise Isocyanate g), bestehend aus Komponente g1) mit gegebenenfalls Komponente g2) oder bevorzugt NCO-Prepolymer g3), mit mindes-tens einem Polyetheresterpolyol a) und niedermolekularen Kettenverlängerern und/oder Vernetzern c) gegebenenfalls unter Zugabe von Katalysatoren d), Treibmitteln e) und Zusatzstoffen f) umgesetzt.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanelastomeren werden die Kom-ponenten in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis der NCO-Gruppen der Isocyanate g) zur Summe der gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffe der Komponenten a), b), c), d) und f) sowie eventuell einge-setzter chemisch wirkender Treibmittel e) 0,8:1 bis 1,2:1, vorzugsweise 0,95:1 bis 20 1,15:1 und insbesondere 1,00:1 bis 1,05:1 beträgt.

25 Weiterhin werden alle Komponenten unter Berücksichtigung ihrer Isocyanat- und Hydroxylfunktionalitäten erfindungsgemäß so kombiniert, dass das resultierende Polyurethanelastomer eine Knotendichte zwischen 0,1 mol/kg und 0,0001 mol/kg, bevorzugt zwischen 0,001 und 0,08 mol/kg, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,04 mol/kg aufweist.

- 22 -

Die erfindungsgemäßen Polyurethanelastomere werden bevorzugt bei der Herstellung von Schuheilen, insbesondere von Schuhsohlen eingesetzt.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

5

Beispiele

Das Polyurethanelastomer wurde durch äquivalente Umsetzung einer Polyol-
formulierung α und eines NCO-Polymeren β (mittlere Funktionalität 2,01)
erhalten. Die Zusammensetzung der Polyolformulierung α und des NCO-Polymeren
 β können der Tabelle 2 entnommen werden. Die physikalischen Eigenschaften
der erfindungsgemäßen Polyurethanelastomere sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Die allgemeine Herstellungsvorschrift für die Polyetheresterpolyole wird beispielhaft
am Polyetheresterpolyol C beschrieben:

In einem 10l-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem Rührer, Füllkörperkolonne,
absteigendem Kühler, Thermometer sowie einer Vakuumpumpe und Heizpilz,
wurden 4662g (53,7 mol) eines hydroxyfunktionalisierten Polyethers P
(Hydroxylzahl 28; zahlenmittlere Hydroxylfunktionalität 1,81; primäre
Hydroxylgruppen 90 mol-%, (Propylenglykol als Starter; 68,7 Gew.-%
Propylenoxid; 29,4 Gew.-% Ethylenoxid), 426 g (4 mol) Diethylenglykol, 417g (4,8
mol) Ethylenglykol, 767g (8,8 mol) 1,4-Butandiol, 15g (0,1 mol) Trimethylolpropan
und 2461g (16,8 mol) Adipinsäure bis zur Schmelze erhitzt, wobei Stickstoff durch
die Apparatur geleitet wurde. Man erhitzte solange auf 180°C bis sich kein Wasser
mehr abschied. Danach wurden 200 mg Zinn(II)-chlorid zugegeben, langsam
Vakuum angelegt und die Temperatur auf 200°C erhöht. Zur Vervollständigung der
Reaktion wurde bei 200°C und 5 mbar für 2 Stunden nachgeführt. Man erhielt einen
Polyetherester mit einer Säurezahl von 0,3, einer Hydroxylzahl von 34,6 und einer
Viskosität von 930 mPas bei 75°C. Die Ausgangsverbindungen sowie die
physikalischen Daten der Polyetheresterpolyole und der Polyesterpolyole sind
Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Herstellung der Polyurethanprüfkörper erfolgte derart, dass man die Polyol-
formulierung α bei 55°C in einer Niederdruck-Schäumanlage mit dem NCO-Polymeren
 β bei 40°C mit einem Stachelmischer bei 3000 U/min vermischt, die

Mischung in eine auf 50°C temperierte Aluminium-Klappform (Größe 200*140*10 mm) goss, die Klappform schloss und nach 3,5 Minuten das Polyurethanelastomer entformte.

- 5 Von den so hergestellten Polyurethanelastomer-Platten wurde die Shore A Härte nach DIN 53 505 nach 24 h Lagerung über Blaugel bestimmt. Weiterhin wurde die Stichaufweitung nach DIN 53 522 eines 2 mm breiten Durchstiches in der Biegleinie von Prüfkörpern (Maße 2 cm x 15 cm x 1 cm) unterklebt mit einem Texonstreifen nach 30 000 Biegezyklen ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Dauerbiegeprüfungen wurden bei Raumtemperatur und bei
10 -15°C durchgeführt. Außerdem wurden Prüfkörper 7 Tage bei 95% Luftfeuchte und 70°C gealtert, 24 Stunden bei 70°C getrocknet, weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur rekonditioniert und anschließend bei Raumtemperatur einer Dauerbiegeprüfung unterzogen. Der Abrieb wurde nach DIN 53516 bestimmt und die Kraftstoffbeständigkeit nach EN 344 ermittelt.
15

Tabelle 1: Polyetheresterpolyole C, E bis O sowie Polyesterpolyole A, B und D

	Hydroxylzahl [mg KOH/g]	Säurezahl [mg KOH/g]	Viskosität 75 °C [mPa s]	Molekulargewicht [g/mol]	zahlenniedrige Hydroxyl- funktionalität	Komponente a3)			Trimethylol- propan [Gew%]	Polyether P [Gew%]	Adipinsäure [Gew%]
A	29,0	0,5	2800	3869	2,000	0,2076	0,1291	-	-	-	0,663
B	37,0	0,7	1900	3032	2,000	0,2085	0,1300	-	-	-	0,661
C	34,6	0,3	930	3303	2,037	0,0481	0,0883	0,0403	0,0017	0,5379	0,284
D	35,7	0,6	1900	3201	2,037	0,1006	0,1888	0,0861	0,0016	-	0,623
E	35,0	0,6	1350	3265	2,037	0,1082	0,0993	0,0453	0,0016	0,3024	0,443
F	38,3	0,4	830	2984	2,037	-	0,1524	0,0695	0,0017	0,4642	0,312
G	37,0	0,4	1330	3089	2,037	0,0503	0,1846	0,0421	0,0016	0,2813	0,440
H	37,50	0,3	960	3047	2,037	0,0939	-	0,0787	0,0017	0,5249	0,301
I	39,1	0,3	1070	2923	2,037	0,0583	0,1069	0,0976	0,0017	0,3254	0,410
J	34,7	0,4	1180	3293	2,037	0,0749	0,1374	-	0,0017	0,4185	0,368
K	37,2	0,4	1160	3131	2,076	0,0653	0,1198	0,0536	0,0033	0,3651	0,393
L	36,5	0,4	1160	3074	2,000	0,0667	0,1219	0,0544	-	0,3643	0,393
M	31,3	0,8	1430	3651	2,037	0,0670	0,1185	0,0538	0,0012	0,3623	0,397
N	40,4	0,3	920	2829	2,037	0,0659	0,1209	0,0549	0,0018	0,3675	0,389
O	38,90	0,8	1040	2942	2,040	0,0655	0,1231	0,0545	0,0016	0,3650	0,390

Tabelle 2: Zusammensetzung der Polyolformulierungen α und des Präpolymers β Polyolformulierung α

Komponente	[Gew%]
Butandiol	13,01
Diazabicyclooctan	0,56
Triethanolamin	0,19
Wasser	0,32
Schaumstabilisator	0,09
Polyole B bis O	85,83
	100,00

NCO-Prepolymer β

Komponente	[Gew%]
Desmodur® 44M	46,32
Desmodur® CD	4,96
Polyol A	48,72
	100,00

Desmodur®: Isocyanate, kommerziell erhältlich von
Bayer AG

Tabelle 3: Eigenschaften der Polyurethanelastomerprüfkörper mit einer Dichte von 600 kg/m³

Versuch	Polyol in Polyolformulierung a	Heterogene Funktionalität der Polyolformulierung a	Härte [Shore A]	Anzahl x	Aufweitung [mm]	Anzahl y	Aufweitung [mm]	Anzahl x	Stichaufweitung nach 30.000 Biegungen	Bruch nach n Biegungen	Stichaufweitung nach 30.000 Biegungen	Bruch nach n Biegungen	Dauerbiegefestigkeit bei Raumtemperatur nach Hydrolysealterung					
													Dauerbiegefestigkeit bei Raumtemperatur					
													Dauerbiegefestigkeit bei Raumtemperatur	Dauerbiegefestigkeit bei -15°C	Dauerbiegefestigkeit bei Raumtemperatur nach Hydrolysealterung			
*B	B	2,0085	64	0	4	22500	2	4,7	3	21667	0	-	-	4	4,185	78	1	0,0177
C	C	2,0142	63	4	3,0	0	3	4,4	1	30000	3	8,7	1	30.000	92	6	0,0229	
*D	D	2,0143	62	0	4	11300	0	4	4	16300	4	1,5	0	-	42	1	0,0231	
E	E	2,0142	61	0	4	20000	0	4	4	27500	4	7,7	0	-	68	1	0,0230	
F*	F	2,0145	62	3	3,4	1	30000	3	5,0	1	25000	4	5,8	0	-	70	7	0,0234
G*	G	2,0144	61	0	4	22500	0	3	3	23300	4	3,1	0	-	62	3	0,0232	
H*	H	2,0149	61	4	2,2	0	4	2,2	0	-	3	13,6	1	-	94	6	0,0237	
I*	I	2,0148	60	4	3,8	0	4	4,0	0	-	4	6,7	0	-	86	4	0,0235	
J*	J	2,0142	62	4	1,5	0	4	1,2	0	-	4	8,2	0	-	68	5	0,0229	
K*	K	2,0203	61	0	-	4	30000	3	9,9	1	30000	4	2,9	0	-	62	4	0,0286
L*	L	2,0085	60	4	1,1	0	4	0,6	0	-	0	-	4	13,800	66	5	0,0177	
M*	M	2,0138	60	4	1,6	0	4	1,1	0	5000	0	-	4	95	4	0,0224		
N*	N	2,0148	61	2	9,1	2	30000	3	6,1	1	30000	4	4,0	0	75	4	0,0237	
O*	O	2,0146	64	4	1,8	0	4	3,5	0	-	0	-	4	17,675	68	4	0,0235	

* Vergleich

Die Buchstaben „x“ und „y“ addiert, ergeben die Anzahl der Prüfstreifen, die einem Dauerbiegetest unterzogen werden. Mit „x“ wird die Anzahl der Prüfstreifen mit Stichaufweitung bezeichnet und mit „y“ die Anzahl der Prüfstreifen, die gebrochen sind.

Patentansprüche

1. Polyurethanelastomere, die eine Knotendichte von 0,1 mol/kg bis 0,0001 mol/kg aufweisen, erhältlich durch Umsetzung

5

a) mindestens eines Polyetheresterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol einer zahlenmittleren Funktionalität von 1,9 bis 2,5 und einem Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen des Polyetheresters von 0,3 bis 2,5,

10

der erhältlich ist durch Polykondensation aus

a1) mindestens einer oder mehrerer Dicarbonsäuren mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten,

15

a2) mindestens einem oder mehreren Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol, einer mittleren Funktionalität von 1,7 bis 2,5 sowie einem Anteil von 70 % bis 100 % primärer OH-Gruppen

20

und

a3) mindestens einem oder mehreren Polyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol einer zahlenmittleren Funktionalität von 2 bis 8 und mit mindestens 2 endständigen OH-Gruppen pro Molekül,

25

b) gegebenenfalls Polymerpolyolen, die OH-Zahl von 10 bis 149 und mittlere Funktionalitäten von 1,7 bis 4, aufweisen und die mit 1 bis 50 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Polymerpolyol enthalten

30

- 29 -

- 5 c) niedermolekularen Kettenverlängerern mit mittleren Funktionalitäten von 1,8 bis 2,1 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol und/oder Vernetzern mit mittleren Funktionalitäten von 2,2 bis 8 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol.

in Gegenwart von

- 10 d) gegebenenfalls Katalysatoren,
e) gegebenenfalls Treibmitteln und
f) gegebenenfalls Zusatzstoffen

mit

- 15 g) mindestens einem Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe bestehend
g1) organischen Polyisocyanaten,
g2) modifizierten Polyisocyanaten,
20 g3) NCO-Prepolymeren auf Basis von g1) und/oder g2) und einem
Polyol x),

wobei das Polyol x) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
aus

- 25 x1) Polyesterpolyolen,
x2) Polyetheresterpolyolen und
x3) Gemischen aus x1 und x2),
30 g4) und Gemischen aus g1), g2) und/oder g3).

- 30 -

2. Polyurethanelastomeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat g1) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder ein Gemisch daraus ist.
- 5 3. Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol a3) aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Butandiol, 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, Hexandiol, Trimethylolpropan, Sorbitan, Pentaerythrit, Triethanolamin und Glycerin ausgewählt ist.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung der Polyurethanelastomeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) mindestens ein Polyetheresterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol einer zahlenmittleren Funktionalität von 1,9 bis 2,5 und einem Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen des Polyetheresters von 0,3 bis 2,5,
15 der erhältlich ist durch Polykondensation aus
 - 20 a1) mindestens einer oder mehrerer Dicarbonsäuren mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und/oder deren Derivaten,
 - a2) mindestens einem oder mehreren Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol bis 6000 g/mol, einer mittleren Funktionalität von 1,7 bis 2,5 sowie einem Anteil von 70 % bis 100 % primärer OH-Gruppen
25 und
 - a3) mindestens einem oder mehreren Polyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18 bis 750 g/mol einer zahlen-
- 30

- 31 -

mittleren Funktionalität von 2 bis 8 und mit mindestens 2
endständigen OH-Gruppen pro Molekül,

- 5 b) gegebenenfalls Polymerpolyolen, die OH-Zahl von 10 bis 149 und
mittlere Funktionalitäten von 1,7 bis 4, aufweisen und die mit 1 bis
50 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Polymerpolyol enthalten
- 10 c) niedermolekularen Kettenverlängerern mit mittleren Funktionalitäten
von 1,8 bis 2,1 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von
18 bis 750 g/mol und/oder Vernetzern mit mittleren Funktionalitäten
von 2,2 bis 8 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 18
bis 750 g/mol,

in Gegenwart von

- 15 d) gegebenenfalls Katalysatoren,
e) gegebenenfalls Treibmitteln und
f) gegebenenfalls Zusatzstoffen

20 mit

- g) mindestens einem Polyisocyanat ausgewählt aus der Gruppe be-
stehend
25 g1) organischen Polyisocyanaten,
g2) modifizierten Polyisocyanaten,
g3) NCO-Prepolymeren auf Basis von g1) und/oder g2) und einem
Polyol x),

30 wobei das Polyol x) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
aus

- 32 -

- x1) Polyesterpolyolen,
- x2) Polyetheresterpolyolen und
- x3) Gemischen aus x1 und x2),

5

g4) und Gemischen aus g1), g2) und/oder g3) umgesetzt wird.

5. Verwendung der Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1 bis 3 zur Herstellung von elastomeren Formteilen, insbesondere Schuhsohlen mit Dichten im Bereich von 180 bis 1200 kg/m³.
6. Elastomere Formteile für technische Artikel und Gebrauchsartikel, insbesondere Schuhsohlen aus Polyurethanelastomeren gemäß Anspruch 1 bis 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/48

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 34 37 915 A (BAYER AG) 17 April 1986 (1986-04-17) cited in the application page 8, line 10 -page 11, line 9 examples 1.1,1.8,3; table 1 ----	1-6
A	EP 0 749 995 A (BAYER AG) 27 December 1996 (1996-12-27) page 2, line 50 -page 3, line 59 example 1; table 1A ----	1-6
A	US 3 370 996 A (LYNCH RAYMOND A ET AL) 27 February 1968 (1968-02-27) column 1, line 31 - line 61 examples 1,3 -----	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2004

Date of mailing of the international search report

26/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11107

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 3437915	A	17-04-1986	DE CA EP US	3437915 A1 1229194 A1 0178562 A2 4605729 A		17-04-1986 10-11-1987 23-04-1986 12-08-1986
EP 0749995	A	27-12-1996	DE BR CA DE EP ES JP US	19521798 A1 9602803 A 2178878 A1 59609898 D1 0749995 A1 2185724 T3 9003154 A 5750580 A		19-12-1996 06-10-1998 17-12-1996 09-01-2003 27-12-1996 01-05-2003 07-01-1997 12-05-1998
US 3370996	A	27-02-1968	US	3609181 A		28-09-1971

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11107

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/10 C08G18/42 C08G18/48

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 34 37 915 A (BAYER AG) 17. April 1986 (1986-04-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 10 -Seite 11, Zeile 9 Beispiele 1.1,1.8,3; Tabelle 1 -----	1-6
A	EP 0 749 995 A (BAYER AG) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 59 Beispiel 1; Tabelle 1A -----	1-6
A	US 3 370 996 A (LYNCH RAYMOND A ET AL) 27. Februar 1968 (1968-02-27) Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 61 Beispiele 1,3 -----	1-6

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 Recherchebericht 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

16. Januar 2004

26/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11107

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3437915	A	17-04-1986	DE CA EP US	3437915 A1 1229194 A1 0178562 A2 4605729 A	17-04-1986 10-11-1987 23-04-1986 12-08-1986
EP 0749995	A	27-12-1996	DE BR CA DE EP ES JP US	19521798 A1 9602803 A 2178878 A1 59609898 D1 0749995 A1 2185724 T3 9003154 A 5750580 A	19-12-1996 06-10-1998 17-12-1996 09-01-2003 27-12-1996 01-05-2003 07-01-1997 12-05-1998
US 3370996	A	27-02-1968	US	3609181 A	28-09-1971