

(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. Oktober 2011 (06.10.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/120907 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 63/78 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/054703

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2011 (28.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10159008.1 1. April 2010 (01.04.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEHRINGER, Lionel**
[FR/FR]; Impasse des poiriers 4, F-67470 Schaffhouse-
près-Seltz (FR). **EL-TOUFAILI, Faissal-Ali** [LB/DE];
An der Froschlache 19, 67063 Ludwigshafen (DE).
MAHN, Ulrike [DE/DE]; Jahnstraße 12, 68259 Mann-
heim (DE). **PILGER, Christian** [DE/DE]; Berthold-
Schwarz-Strasse 41, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigsha-
fen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING POLYESTER ALCOHOLS AND USE THEREOF FOR PREPARATION OF POLYURETHANES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYESTERALKOHOLEN UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANEN

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing polyester alcohols by catalytic reaction of at least one at least difunctional carboxylic acid or derivative thereof with at least one at least difunctional alcohol, characterized in that at least some of the reaction is performed in the presence of microwave radiation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen durch katalytische Umsetzung mindestens einer mindestens difunktionellen Carbonsäure oder eines Derivates davon mit mindestens einem mindestens difunktionellen Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Umsetzung in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.



WO 2011/120907 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen und deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen auf Basis multifunktionaler aromatischer und/oder aliphatischer Carbonsäuren bzw. deren Derivaten und di-, tri- und/oder höherfunktioneller Alkohole, wobei die Umsetzung in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird, Polyesteralkohole, 10 herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie die Verwendung dieser Polyesteralkohole (PESOLe) zur Herstellung von Polyurethanen.

Im Rahmen dieser Erfindung werden die Begriffe „Polyesteralkohol“, „Polyesterol“, „Polyesterpolyol“ und die Abkürzung „PESOL“ synonym verwendet.

15

Hintergrund

Polyesterpolyole werden in der Regel durch die Reaktion von Dicarbonsäuren mit Polyolen bei hoher Temperatur hergestellt. Weitere Angaben zur großtechnischen Herstellung von Polyesterpolyolen können z. B. dem Kunststoffhandbuch Polyurethane, 20 herausgegeben von G. Oertel, 3. Aufl. 1993, Verlag Carl Hanser, Kap. 3.1.2, insbesondere Kap. 3.1.2.3, entnommen werden.

Die Anwendung dieser Polyesteralkohole erfolgt vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethanen, im folgenden auch als PUR bezeichnet, insbesondere von PUR- 25 Weichschaum, PUR-Hartschaum, Polyisocyanurat (PIR)-Hartschaum, sowie anderen zellulären oder nicht zellulären PUR-Materialien. Die unterschiedlichen Einsatzgebiete bedingen eine konkrete Auswahl der Einsatzprodukte und der durchzuführenden Polykondensationstechnologie. Bekannt ist der Einsatz multifunktionaler aromatischer und/oder aliphatischer Carbonsäuren bzw. deren Anhydride und di-, tri- und/oder höherfunktionellen Alkohole, insbesondere von Glykolen, zur Herstellung von Polyesteralkoholen. Die Einsatzstoffe werden zumeist bei Temperaturen von 150-280°C unter Normaldruck und oder leichtem Vakuum im Beisein von Katalysatoren unter Entzug 30 des Reaktionswassers miteinander zur Umsetzung gebracht. Die übliche Technologie ist z. B. in DE-A-2904184 beschrieben und besteht in der Umsetzung der Reaktionskomponenten mit einem geeigneten Katalysator bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung und Druckabsenkung. Die Temperaturen und das Vakuum werden dann im Laufe der Synthese weiter verändert. Die Polykondensationsreaktionen können sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

40 In der Regel kommen an den Produktionsstandorten von PESOLen herkömmliche Heizsysteme zum Einsatz, um die Umsetzungstemperatur von ca. 150-280 °C zu errei-

chen und beizubehalten. Dabei beträgt die durchschnittliche Produktionszykluszeit ungefähr 5 bis 24 h.

Bei konventionellen Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen erfolgt das Aufheizen des Reaktionsgemischs über die Gefäßwand (Erwärmung von außen, z.B. über Doppelmantel). Die Temperatur an der Reaktorwand ist somit höher als diejenige im Reaktionsgemisch. Das kann zu unerwünschten Zersetzungen und Verfärbungen durch Überhitzung, zum Beispiel lokaler Überhitzung, führen. Zudem kann es bei der Erwärmung von außen nicht vermieden werden, dass ein Teil der Wärmeenergie an die Umgebung abgegeben wird, wodurch der Wirkungsgrad der Beheizung reduziert wird.

Der Einsatz von Mikrowellen in der chemischen Synthese ist prinzipiell bekannt. In der DE 3036314 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kondensationspolymeren unter Anwendung von Mikrowellen beschrieben, z. B. zur Produktion von PET, ungesättigtem Polyesterharz oder Nylon-6,6.

Die Synthese von Polyamiden, Polyestern und Polyamidestern, z. B. Nylon-6,6 oder Polycaprolacton, unter Mikrowelleneinfluss wird in US 6515040 beschrieben.

JP 2006169397 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Polyestern durch Polykondensation von aliphatischen Polyolen und aliphatischen Dicarbonsäuren unter Mikrowelleneinstrahlung.

In der EP 1964877 und in der WO 2003064510 geht es um die Glykolyse und das Recycling von PET. Hierbei wird ein Polyester, z. B. PET, durch Mikrowellenbestrahlung depolymerisiert.

WO 2007/025649 (EP 1928937) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen durch Transesterifizierung unter Mikrowellenstrahlung, wobei Polyesterpolyole unter Mikrowelleneinstrahlung alkoholysiert werden.

Keines der offenbarten Verfahren bietet jedoch eine Lösung für die oben erwähnten Probleme bei der Synthese von Polyesteralkoholen; keines der bisher beschriebenen Verfahren kann Polyesterpolyole mit bestimmten Spezifikationen wie OH-Zahl, Säurezahl etc. liefern. Gerade die Säurezahl sollte in der Regel möglichst niedrig sein, damit die erhaltenen Polyesterpolyole vorteilhaft zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden können. Die bisher beschriebenen Verfahren befassen sich, wie oben bereits erwähnt, zum Beispiel mit der Herstellung von Polyestern.

Polyesterole sind jedoch eine spezielle Klasse von Polyestern. Polyesterole sind vor allem dadurch gekennzeichnet, dass sie eine niedrige Säurezahl aufweisen, bevorzugt

unter 2. Zudem weisen Polyesterole reaktive OH-Gruppen auf und können somit z. B. zu Polyurethanen weiter reagieren.

5 Somit besteht ein Bedarf in der Fachwelt nach einem Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen mit definierten Charakteristika, das eine Verkürzung der Produktionszykluszeiten bietet und zugleich unerwünschte Zersetzungen und Verfärbungen durch Überhitzung vermeidet. Weiterhin sollte die Säurezahl des erhaltenen Polyesteralkohols möglichst niedrig sein, damit ein Einsatz zur Herstellung von Polyurethanen (PU) gut möglich ist.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen mit definierten Charakteristika und kurzen Zykluszeiten bereitzustellen, das Überhitzungen und deren Folgen vermeidet und Produkte mit niedriger Säurezahl liefert, wobei das Verfahren möglichst energiesparend sein sollte.

15

Beschreibung der Erfindung

20 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen durch katalytische Umsetzung mindestens einer mindestens difunktionellen Carbonsäure oder eines Derivates davon mit mindestens einem mindestens difunktionellen Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Umsetzung in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.

25 Die Herstellung der Polyesterole ist üblicherweise ein diskontinuierlich ablaufender Prozess. Die Synthese erfolgt durch die Polykondensation von Dicarbonsäuren und multifunktionellen Alkoholen.

30 Die Reaktion läuft unter Einwirkung von Katalysatoren zunächst unter Normaldruck, später unter Vakuum ab. Für das Abdestillieren des entstehenden Reaktionswassers muss Energie zugeführt werden. Bei einsetzender Kondensation wird langsam weiter erhitzt, bis ca. 90% des Wassers abdestilliert sind. Dabei soll die Temperatur am Kolonnenkopf nicht über 100°C steigen, da ansonsten Diöle mit abdestilliert werden. Der Fortschritt der Reaktion lässt sich durch ständige Kontrolle der Säurezahl prüfen.

35 Es wurde nun gefunden, dass die Zufuhr von Energie bzw. Wärme bei der Herstellung von Polyesterolen durch Mikrowelleneinstrahlung erfolgen kann.

40 Auf diese Weise können Polyesterole hergestellt werden, die die erwünschten Eigenschaften wie OH-Zahl, Säurezahl, Wassergehalt, Farbindex aufweisen und z. B. zur Produktion von Polyurethanen eingesetzt werden können. Zudem wurde gefunden, dass die Zufuhr von Energie bzw. Wärme durch Mikrowelleneinstrahlung bei der Herstellung von Polyesterolen zu einer erheblichen Reaktionsbeschleunigung führen kann.

Außerdem wird durch die Mikrowellenstrahlung ein hoher Wirkungsgrad erreicht. Im Gegensatz zu konventionellen Verfahren, bei denen die Erwärmung von außen erfolgt, wird durch die Mikrowellenstrahlung das Reaktionsgemisch direkt, sozusagen „von innen“, erwärmt. Dadurch wird weniger Energie an die Umgebung abgegeben; es wird
5 dadurch weniger Energie für den gleichen Effekt benötigt, und der Wirkungsgrad ist somit höher.

Der Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen durch katalytische Umsetzung mindestens einer mindestens difunktionellen
10 Carbonsäure oder eines Derivates davon mit mindestens einem mindestens difunktionellen Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Umsetzung in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Polyesterole, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.
15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Mikrowellenstrahlung in einem Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen.
20

In einer Ausführungsform wird die katalytische Umsetzung in Anwesenheit eines Veresterungskatalysators durchgeführt.

Bevorzugt wird ein Veresterungskatalysator, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend
25 Toluolsulfonsäuren und metallorganische Verbindungen, verwendet. Insbesondere bevorzugt als Veresterungskatalysator sind metallorganische Verbindungen auf Basis von Titan oder Zinn.

Besonders bevorzugt sind metallorganische Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe
30 enthaltend Titantetrabutylat, Zinn-(II)-octoat, Dibutylzinnlaurat und Zinnchlorid.

Als mindestens difunktionelle Alkohole werden vorzugsweise zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole eingesetzt. Insbesondere haben die Alkohole 2 bis 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome im Molekül. Beispiele für bevorzugt verwendete zweiwertige Alkohole sind Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propan-
35 diol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol. Um die Funktionalität zu erhöhen, können auch drei- oder höherwertige Alkohole verwendet werden. Beispiele für bevorzugt verwendete drei- oder höherwertige Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose. Möglich ist
40 auch der Einsatz oligomerer oder polymerer Produkte mit mindestens zwei Hydroxylgruppen. Beispiele hierfür sind Polytetrahydrofuran, Polylactone, Polyglycerol, Polyetherole, Polyesterole oder α,ω -Dihydroxypolybutadien.

5

Der Begriff „mindestens difunktioneller Alkohol“ ist im Rahmen der vorliegenden Offenbarung gleichbedeutend mit dem Begriff „Polyhydroxyverbindung“.

5 Prinzipiell können auch noch höherfunktionelle Alkohole eingesetzt werden; dies führt allerdings zu sehr hochviskosen Produkten und ist daher nicht bevorzugt.

Als Carbonsäuren mit mindestens zwei Säuregruppen (mindestens difunktionelle Carbonsäuren) können vorzugsweise aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere solche mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, verwendet werden.

10

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Carbonsäuren sind Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und isomere Naphthalindicarbonsäuren, sowie die Derivate der genannten Carbonsäuren, insbesondere Carbonsäureester und Carbonsäureanhydride.

15

Vorzugsweise werden die Carbonsäuren bzw. deren Derivate ausgewählt aus der Gruppe umfassend Adipinsäure, Sebazinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

20

Anstelle der Dicarbonsäuren können, wie erwähnt, auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden.

25 Die Dicarbonsäuren oder deren Derivate können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise (20 bis 35) : (35 bis 50) : (20 bis 32) Gew.-Teilen, Mischungen aus Phthalsäure und/oder Phthalsäureanhydrid und Adipinsäure, Mischungen aus Phthalsäure und/oder Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure und Adipinsäure oder Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure und Mischungen aus Terephthalsäure und Adipinsäure oder Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure. Für den Einsatz in Polyurethan-Hartschaumstoffen werden vorzugsweise aromatische Carbonsäuren oder Gemische, die aromatische Carbonsäuren enthalten, eingesetzt.

30

35

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate und mindestens difunktionelle Alkohole vorzugsweise im Molverhältnis von 1:(1 bis 2,1), vorzugsweise 1:(1,05 bis 1,9), polykondensiert. Die Funktionalität der hergestellten Polyesteralkohole liegt, in Abhängigkeit von den eingesetzten Rohstoffen, vorzugsweise im Bereich von mindestens 1,9 bis 4,0, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 3,0.

40

Das zahlenmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß herstellbaren Polyesteralkohole liegt vorzugsweise im Bereich von 200 g/mol bis 10000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 500 – 5000 g/mol auf.

5

Die mindestens eine weitere Polyhydroxyverbindung, die in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zugegeben wird, wird bevorzugt ebenfalls ausgewählt aus der oben beschriebenen Gruppe der mindestens difunktionellen Alkohole.

10 Die Herstellung von Polyesterolen benötigt Energie, um das Kondensationswasser zu verdampfen. Stand der Technik ist, diese Energie durch konventionelle Beheizung einzutragen. Das heißt durch Wärmeträger- und/oder Wärmeaustauscher-Flächen in Form eines Heizungsmanter oder innenliegende Wärmetaucher.

15 Eine zusätzliche Energieeinfuhr durch Mikrowellenbestrahlung bei der Herstellung von Polyesterolen führt, wie nun gefunden wurde, zu einer kürzeren Reaktionszeit.

Mit „Mikrowellenstrahlung“ ist eine elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz gemeint (vgl. Römpf Online Lexikon, Version 3.6, Georg

20 Thieme Verlag 2010).

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Zufuhr von 5 bis 95 % der insgesamt benötigten Energie durch Bestrahlung mit einer Mikrowellenstrahlung.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Bestrahlung mit einem elektromagnetischen Spektrum mit einer Frequenz von 2,45 GHz +/- 10 % oder 915 MHz +/- 10 %.

30 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Mikrowellenbestrahlung für 5% bis 100 % der Reaktionszeit.

Die Bestrahlung kann direkt in dem Reaktor erfolgen, durch ein mikrowellentransparentes Fenster z. B. aus Quarz oder Teflon, oder indirekt durch Umwälzung des Reaktor-

35 inhalts durch einen mit Mikrowellen bestrahlten Raum.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die katalytische Umsetzung zweistufig durchgeführt wird und umfasst folgende Verfahrensschritte:

40 a) Herstellung mindestens eines Basis-Polyesteralkohols durch die Umsetzung von jeweils mindestens einer mindestens difunktionellen Carbonsäure oder

7

eines Derivates davon mit jeweils mindestens einer Polyhydroxyverbindung, und

- 5 b) Umsetzung des Produktes aus Schritt a) oder einer Mischung aus dem Produkt aus Schritt a), gegebenenfalls im Gemisch mit mindestens einer weiteren Polyhydroxyverbindung, zum Beispiel anderen Polyesterolen, in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des genannten zweistufigen Verfahrens weist der Basis-Polyesteralkohol gemäß Schritt a) ein Molekulargewicht von mehr als 1000 g/mol auf.

15 In einer weiteren Ausführungsform des zweistufigen Verfahrens wird der Schritt a) in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt.

 In einer weiteren Ausführungsform des zweistufigen Verfahrens wird der Schritt b) in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt.

20 In einer weiteren Ausführungsform des zweistufigen Verfahrens wird die gesamte Umsetzung in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.

 In einer weiteren Ausführungsform des zweistufigen Verfahrens wird der Schritt b) kontinuierlich durchgeführt.

25 Wie ersichtlich, bietet das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den konventionellen Verfahren deutliche Vorteile: ohne negative Veränderung der Qualität des erhaltenen Polyols und des daraus hergestellten Polyurethans wird die Zykluszeit erheblich verkürzt. Zudem können unerwünschte Zersetzungen und Verfärbungen durch Überhitzung aufgrund der herkömmlichen Beheizung des Reaktionsgemisches von außen vermieden werden, da bei der Nutzung von Mikrowellen die Energie direkt auf das Reaktionsgemisch als Wärme übertragen wird (Erwärmung von innen).

30

 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft einen geeigneten Reaktor für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polyolen, wobei der Reaktor zumindest teilweise durch Mikrowellenbestrahlung beheizt ist.

35

 Der Reaktor kann dabei so ausgestaltet sein, dass das hergestellte Produkt durch eine externe mit Mikrowellen beheizte Leitung umgewälzt wird.

40 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethans, insbesondere eines thermoplastischen Polyurethans, durch Umsetzung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten (bzw. herstellbaren) Poly-

esterpolyols mit einem oder mehreren organischen Diisocyanaten (oder Polyisocyanaten).

Die Herstellung der Polyurethane kann nach den bekannten Verfahren, diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach „one-shot“ oder dem Prepolymerverfahren (auch mehrstufige Prepolymerverfahren wie in US6790916B2, bevorzugt nach dem „one-shot“-Verfahren erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten Polyesterol, Kettenverlängerer, Isocyanat und gegebenenfalls Hilfsstoffe und Additive (insbesondere UV-Stabilisatoren) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Polyesteralkohole sind, insbesondere auf Grund der Möglichkeit, eine Funktionalität von 2 genau einzustellen, die thermoplastischen Elastomere (TPU).

Die Herstellung der thermoplastischen Elastomere erfolgt durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen, besonders bevorzugt mit den erfindungsgemäß herstellbaren Polyesterolen.

Als Diisocyanate werden übliche aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, beispielsweise Diphenyl-Methan-Diisocyanat (MDI), Toluylendiisocyanat (TDI), Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylendiisocyanat, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethylbutylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat eingesetzt.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen werden, wie beschrieben, die erfindungsgemäßen Polyesteralkohole eingesetzt. In Gemisch mit diesen können allgemein bekannte Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,6, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2 eingesetzt werden, beispielsweise Polyesteralkohole, Polyetheralkohole und/oder Polycarbonatdiole.

Zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen gehören auch die Kettenverlängerungsmittel. Als Kettenverlängerungsmittel können allgemein bekannte insbesondere zweifunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4, und/oder Hexandiol und/oder Di- und/oder Tri-oxyalkylen-

glykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Oxyalkylenrest, bevorzugt entsprechende Oligo-Polyoxypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können. Als Kettenverlängerer können auch 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-benzol (1,4-BHMB), 1,4-Bis-(hydroxyethyl)-benzol (1,4-BHEB) oder 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol (1,4-HQEE) zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden als Kettenverlängerer Ethylenglykol und Hexandiol, besonders bevorzugt Ethylenglykol.

Üblicherweise werden Katalysatoren eingesetzt, welche die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten beschleunigen, beispielsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, wie Zinndiacetat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung eingesetzt.

Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten auch übliche Hilfsstoffe hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Flamm- schutzmittel, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze, Oxidation oder Verfärbung, Schutzmittel gegen mikrobiellen Abbau, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher.

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen, zum Beispiel aus „Plastics Additive Handbook“, 5th Edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, H. Saunders und K. C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 and 1964, Taschenbuch für Kunststoff-Additive von R. Gächter und H. Müller (Hanser Verlag München 1990) oder DE-A 29 01 774.

Apparaturen zur Herstellung von Polyurethanen sind dem Fachmann bekannt; siehe zum Beispiel Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, Carl- Hanser-Verlag, München 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R Vieweg und Dr. A. Höchtlen, sowie 2. Auflage 1983 und die 3. neubearbeitete Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyesterpolyols zur Produktion von Polyurethanen (im Folgenden auch als PUR bezeichnet), insbesondere von PUR-Weichschaum, PUR-Hartschaum, Polyisocyanurat (PIR)-Hartschaum, zellulären oder

nicht zellulären PUR-Materialien oder Polyurethandispersionen. Die wie oben beschriebenen Polyurethane können u. a. zur Herstellung von Matratzen, Schuhsohlen, Dichtungen, Schläuchen, Fußböden, Profilen, Lacken, Klebstoffen, Dichtstoffen, Skiern, Autositzen, Laufbahnen in Stadien, Instrumententafeln, diversen Formkörpern, Vergussmassen, Folien, Fasern, Non-Wooven und/oder Gussböden verwendet werden.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyesterpolyole zur Herstellung von Polyurethanen, z. B. für die Herstellung von (geschäumtem) Weichschaum oder kompakten Gießsystemen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten thermoplastischen Polyurethans zur Herstellung von Formkörpern, Schläuchen, Folien und/oder Fasern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft einen Formkörper, eine Folie, einen Schlauch oder eine Faser, hergestellt aus einem thermoplastischen Polyurethan basierend auf dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Zeichnung

Zeichnung 1 zeigt schematisch einen beispielhaften Aufbau einer Apparatur, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Erläuterung zur Zeichnung 1: M = Motor; TI = Temperaturindikator; TI C = Temperaturindikatorekontrolle; R = Rührer; Generator = Mikrowellengenerator

Beispiel

Im Folgenden soll ein Beispiel zur Erläuterung der Erfindung dargestellt werden. Keinesfalls soll dieses Beispiel den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung einschränken; es ist nur illustrierend zu verstehen.

Beispiel 1

Versuchsaufbau:

6,9l-Doppelmantel-Metallreaktor, Kolonne, Destillierbrücke, Kühler, Thermoelement, Stickstoffeinleitung, Rotameter, MW-Generator mit Steuerung und Regler, HT-Thermostat mit Regler (USH 400), Messdatenschreiber (Budde-Graph).

Siehe auch Zeichnung 1.

Rezeptur: 3020,06 g Adipinsäure

703,43 g Monoethylenglykol
1021,31 g 1,4-Butandiol
1 ppm Titantetrabutanolat (TTB) (1%ig in Toluol)
5 ppm Zinnoctoat (SDO) (1%ig in Toluol)

5

Bedingungen:

Beheizung: 4,5 kW mit Ölthermostat und 0,8 kW mit Mikrowellen (Frequenz 2,45 GHz)

10 Stickstoff: 60 l/h

Rührer: Kreuzbalken

Drehzahl: 150 UpM (Umdrehungen pro Minute)

15

Temperatur: 240°C

Versuchsdurchführung:

20 Die Versuche wurden in einem 6,9l-Metallreaktor mit Kreuzbalkenrührer bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Temperatur wurde über einen Hochtemperaturthermostaten bzw. über MW-Einstrahlung geregelt.

25 Zur Standardreaktion wurden die Einsatzstoffe (Monoethylenglykol, 1,4-Butandiol und Adipinsäure) in den kalten Reaktor eingefüllt, mit N₂ inertisiert und anschließend auf 110°C aufgeheizt. Danach wurde der Katalysator (TTB in Toluol) über ein Septum zugegeben. Nach dem Verdampfen des Toluols wurde das Septum gegen einen Metallstopfen getauscht. Anschließend wurde zum einen unter MW-Einstrahlung, zum anderen zum Vergleich in einem weiteren Versuch mit klassischer Fahrweise auf

30 240°C aufgeheizt. Die Temperatur wurde so gesteuert, dass die Kolonnenkopftemperatur nie über 100°C stieg. Bei der Fahrweise unter MW-Einstrahlung setzte die Kondensation 40 Minuten früher ein als bei der klassischen Fahrweise. Die theoretisch zu erwartende Wassermenge war 60 Minuten schneller abdestilliert. Die Reaktion wurde ohne Vakuumfahrweise unterbrochen, der Fortschritt der Reaktion durch Bestimmung

35 der Säurezahl und der OH-Zahl kontrolliert. (Tabelle 1). Danach wurde die Mischung auf 240 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter einem Vakuum von 40 mbar belassen, bis eine Säurezahl kleiner 2 mg KOH/g erreicht war.

Ergebnis: Tabelle 1

Fahrweise	Dauer [min]	SZ (Säurezahl) [mg KOH/g]	OHZ (OH-Zahl) [mg KOH/g]
klassisch	206	55,48	92,36
unter MW- Einstrahlung	147	45,24	82,51

- 5 Der Vorteil der Mikrowellen-Einstrahlung gegenüber der klassischen Fahrweise ist bei der Herstellung von Polyesterolen deutlich. Die Kondensation beginnt früher und das Abdestillieren des Reaktionswassers ist wesentlich früher abgeschlossen. Die Produktionszykluszeit konnte somit reduziert werden.

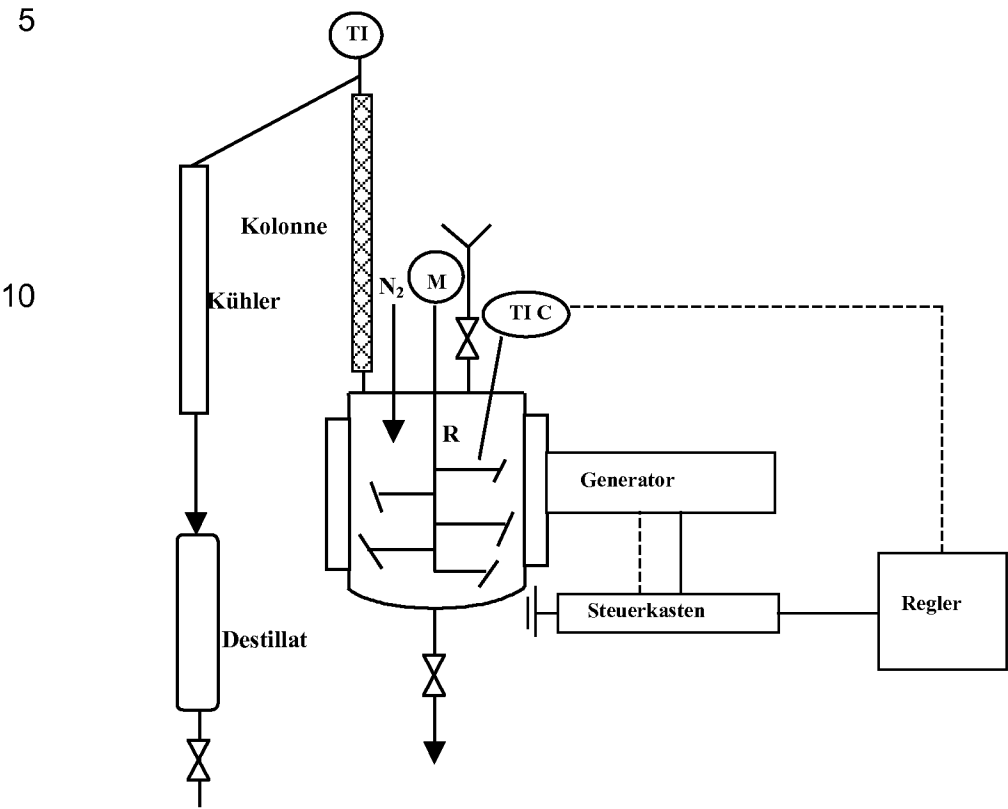
Ansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen durch katalytische Umsetzung mindestens einer mindestens difunktionellen Carbonsäure oder eines Derivates davon mit mindestens einem mindestens difunktionellen Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Umsetzung in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Umsetzung zweistufig durchgeführt wird und folgende Verfahrensschritte umfasst:
- 2a) Herstellung mindestens eines Basis-Polyesteralkohols durch die Umsetzung von jeweils mindestens einer mindestens difunktionellen Carbonsäure oder Derivates davon mit jeweils mindestens einer Polyhydroxyverbindung
- 2b) Umsetzung des Produktes aus Schritt a) oder einer Mischung aus dem Produkt aus Schritt a), gegebenenfalls im Gemisch mit mindestens einer weiteren Polyhydroxyverbindung, in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung.
- 3) Verfahren nach Anspruch 2, wobei der gemäß Schritt 2a) herstellbare Basis-Polyesteralkohol ein Molekulargewicht von mehr als 1000 g/mol aufweist.
- 4) Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt a) in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.
- 5) Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Umsetzung in Gegenwart einer Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.
- 7) Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt b) kontinuierlich durchgeführt wird.
- 8) Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die mindestens difunktionelle Carbonsäure oder das Derivat davon ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und isomere Naphthalindicarbonsäuren, sowie umfassend die Derivate der genannten Carbonsäuren, insbesondere Carbonsäureester und Carbonsäureanhydride.

14

- 5 9) Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der mindestens difunktionelle Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend zwei- und dreifunktionelle Alkohole, bevorzugt mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt aus der Gruppe umfassend Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan.
- 10 10) Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der Veresterungskatalysatoren enthaltend Toluolsulfonsäuren und metallorganische Verbindungen.
- 15 11) Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, wobei die mindestens eine weitere Polyhydroxyverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der mindestens difunktionellen Alkohole, wie in Anspruch 9 beschrieben.
- 12) Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Energieeintrag der Mikrowellenstrahlung mindestens 5 % der gesamt benötigten Energie und maximal 95 % ist.
- 20 13) Verwendung einer Mikrowellenstrahlung in einem Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen.
- 14) Polyesterolalkohole, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 25 15) Verwendung von Polyesteralkoholen nach Anspruch 14 zur Herstellung von Polyurethanen.

Figur 1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/054703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G63/78

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200971 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-P31948 XP002652930, & CN 101 538 358 A (FUJIAN XINGYU RESIN LTD) 23 September 2009 (2009-09-23) abstract	1,6,8-15
X	----- WO 2007/025649 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; NEFZGER HARTMUT [DE]; HANNIG FRITHJOF []) 8 March 2007 (2007-03-08) cited in the application example 1 page 3, lines 23-25 claim 1 page 1, lines 4-6 ----- -/-	1-3,5, 7-15



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

25 July 2011

Date of mailing of the international search report

08/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/054703

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 018 815 A (VOGT HERWART C ET AL) 19 April 1977 (1977-04-19) example 1 -----	1-15
Y	DATABASE WPI Week 200649 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-474728 XP002652931, & JP 2006 169397 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 29 June 2006 (2006-06-29) cited in the application abstract -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/054703

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101538358	A	23-09-2009	NONE	
WO 2007025649	A1	08-03-2007	NONE	
US 4018815	A	19-04-1977	CA 1059529 A1	31-07-1979
JP 2006169397	A	29-06-2006	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G63/78
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 200971 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-P31948 XP002652930, & CN 101 538 358 A (FUJIAN XINGYU RESIN LTD) 23. September 2009 (2009-09-23) Zusammenfassung	1,6,8-15
X	----- WO 2007/025649 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; NEFZGER HARTMUT [DE]; HANNIG FRITHJOF []) 8. März 2007 (2007-03-08) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Seite 3, Zeilen 23-25 Anspruch 1 Seite 1, Zeilen 4-6 ----- -/-	1-3,5, 7-15



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

25. Juli 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/08/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, Benedikt

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 018 815 A (VOGT HERWART C ET AL) 19. April 1977 (1977-04-19) Beispiel 1 -----	1-15
Y	DATABASE WPI Week 200649 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-474728 XP002652931, & JP 2006 169397 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 29. Juni 2006 (2006-06-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/054703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 101538358 A	23-09-2009	KEINE	
WO 2007025649 A1	08-03-2007	KEINE	
US 4018815 A	19-04-1977	CA 1059529 A1	31-07-1979
JP 2006169397 A	29-06-2006	KEINE	