

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : C08K 5/521, 5/5333, C08J 9/00, C08G 18/10, C09K 3/30 // (C08G 18/10, 101:00)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/18268 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. August 1994 (18.08.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00385 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Februar 1994 (10.02.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 03 849.2 10. Februar 1993 (10.02.93) DE P 43 03 848.4 10. Februar 1993 (10.02.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RATHOR AG [CH/CH]; Rütistrasse, CH-9050 Appenzell (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULS, Mathias [DE/CH]; Mooshaldenstrasse, CH-9050 Appenzell (CH). SCHUMACHER, René [CH/CH]; Stelzenrebenstrasse 1, CH-9403 Goldach (CH). (74) Anwälte: HERRMANN-TRENTEPOHL, Werner usw.; Schaeferstrasse 18, D-44623 Herne (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: PREPOLYMER COMPOSITION FOR INSULATING FOAMS (54) Bezeichnung: PREPOLYMERZUSAMMENSETZUNG FÜR DÄMMSCHÄUME (57) Abstract A prepolymer composition for preparing polyurethane insulating foams with fire-retardant properties from pressurized containers consists of a prepolymer component with at least one polyurethane prepolymer containing 4 - 20 % by weight of NCO groups, and usual additives, as well as a propellant gas. The prepolymer component is essentially halogen-free and has 5 to 40 % by weight, based on the weight of the prepolymer component, of plasticizing phosphates and/or phosphates of the formulas O = P (OR)<sub>3</sub> and O = P (OR)<sub>2</sub>R. (57) Zusammenfassung Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen mit feuerhemmenden Eigenschaften aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Prepolymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen, sowie einer Treibgaskomponente besteht, bei der die Prepolymerkomponente im wesentlichen halogenfrei ist und 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, weichmachende Phosphate und/oder Phosphate der Formeln O = P (OR)<sub>3</sub> und O = P (OR)<sub>2</sub>R aufweist.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Prepolymerzusammensetzung für Dämmschäume.

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft eine Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen mit feuerhemmenden Eigenschaften aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Prepolymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen sowie einer Treibgaskomponente besteht. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten als feuerhemmendem Zusatz zu Prepolymerzusammensetzungen für die Herstellung von Druckdosen-Polyurethandämmschäumen sowie Druckdosen mit einer solchen Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung dient zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen, die vor allem zu Dämmzwecken durch Ausschäumen von Hohlräumen eingesetzt werden. Hauptsächliche Anwendungsgebiete sind das Bauwesen, aber auch technische Produkte, bei denen Hohlräume zur Vermeidung von Schweißwasserneustern verfüllt werden müssen. Soweit Einkomponenten-Polyurethanschäume angesprochen sind, werden diese durch Ausbringen der Prepolymerzusammensetzung aus Druckbehältern, beispielsweise Aerosoldosen, mit Hilfe von Treibmitteln an Ort und Stelle mit einem Raumgewicht von 10 bis 50 g/l ausgebracht und verarbeitet. 1K-Schäume sind feuchtigkeitshärtend, d. h. sie können allein mit Hilfe der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit aushärten.

Zweikomponenten-Polyurethanschäume benötigen zum Aushärten der Prepolymerzusammensetzung eine zweite hydroxylhaltige Komponente, in der Regel ein Polyol, das unmittelbar vor der Schaumbildung zugesetzt werden muß. Die Aushärtung kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. Raumgewichte bei 2K-Schäumen liegen typischerweise bei 10 bis 100 g/l.

Übergangsformen zwischen 1K- und 2K-Schäumen sind möglich. In diesem Fall wird dem Prepolymer vor dem Ausbringen eine zur Umsetzung der Isocyanatgruppen nicht ausreichende Menge einer Hydroxylkomponente zugesetzt. Auch solche "1,5-K-Schäume" werden erfindungsgemäß erfaßt.

Herkömmliche Prepolymerzusammensetzungen für 1K- und 2K-Polyurethandämmschäume enthalten eine Prepolymerkomponente, die einen Mindestgehalt an reaktiven NCO-Gruppen aufweisen. Das Prepolymer selbst ist ein Polymer geeigneter Viskosität mit endständigen NCO-Gruppen. Geeignete Isocyanate sind beispielsweise Isophorondiisocyanat, als IPDI bezeichnet, Tolylendiisocyanat, auch als TDI bezeichnet, Diisocyanatotoluol, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, als NDI bezeichnet, Triisocyanatotri-methylmethan, 1,6-Diisocyanatohexan, als HDI bezeichnet, oder 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan in roher und reiner Form oder als Gemisch. Besonders gebräuchlich ist 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan, auch als MDI bezeichnet, das sowohl in roher Form (Roh-MDI) als auch in Form der reinen 2,4- und 4,4-Isomeren oder von deren Mischungen verwandt wird. Ebenso können die beiden gebräuchlichen TDI-Isomeren allein oder in Abmischung eingesetzt werden. Zur Herstellung der Prepolymerkomponente werden solche Isocyanate mit hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, Polyestern oder mehrwertigen Alkoholen umgesetzt, wobei darauf geach-

tet wird, daß das Prepolymer eine für die Zusammensetzung geeignete Viskosität erhält.

In der Bauindustrie zum Einsatz kommende Dämmschäume, sogenannte B2-Schäume, müssen den nationalen Vorschriften entsprechend feuerhemmend eingestellt sein. Dies geschieht herkömmlicherweise dadurch, daß den schaubildenden Materialien feuerhemmende Substanzen zugesetzt werden, insbesondere chlor- oder bromhaltige organische Verbindungen. Besonders bekannt geworden sind Chlor- und Bromderivate von Diphenylether und Biphenyl, beispielsweise Pentabrombiphenylether und polychlorierte Biphenyle. Diese Stoffe sind, trotz ihrer hervorragenden feuerhemmenden Eigenschaften, aus toxikologischen Gründen in Verruf geraten. Soweit ihre Zulassung noch nicht erloschen ist, sind Auslauf Fristen vorgesehen. Hinzu kommt, daß Emballagen, die mit derartigen feuerhemmenden Stoffen belastete Schaumbildnerrückstände enthalten, kosten-trächtigen Beschränkungen bei der Entsorgung unterliegen. Entsprechendes gilt für die fertigen Schäume, wenn sie nicht mehr gebraucht werden und beseitigt werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines PU-Prepolymers, das ohne die Verwendung der bisher verwandten chlor- und bromhaltigen organischen Materialien feuerhemmend eingestellt werden kann und damit in der Prepolymerkomponente halogenfrei ist.

Dieses Ziel wird mit einer Prepolymerzusammensetzung der eingangs bezeichneten Art erreicht, bei der die Prepolymerkomponente im wesentlichen halogenfrei ist und einen Gehalt von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, an weichmachenden Phosphaten und/oder Phosphonaten, aufweist.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Phosphate und Phosphonate weisen die allgemeinen Formeln  $O=P(OR)_3$  und  $O=P(OR)_2R$  auf, worin R in ein und demselben Molekül verschiedene Bedeutungen haben kann und jeweils Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder Aralkyl mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen ein PU-Prepolymer auf Basis von bekannten aliphatischen und aromatischen Polyisocyanaten und Polyesterpolyolen. Es hat sich gezeigt, daß gerade Polyesterpolyole einen nicht unerheblichen Beitrag zur feuerhemmenden Einstellung der erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen haben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Prepolymerzusammensetzung werden übliche aliphatische und aromatische Polyisocyanate verwandt. Insbesondere werden dazu multifunktionelle Isocyanate mit dem Mittel 2 bis 4 Isocyanatgruppen eingesetzt, sowohl in monomerer als auch oligomerer Form. Wie eingangs festgehalten, sind diese Prepolymerzusammensetzungen selbst Reaktionsprodukte aus isocyanatgruppenhaltigen Monomeren oder Oligomeren und damit reaktiven Komponenten, insbesondere hydroxyfunktionellen Verbindungen. Als Ausgangs-Polyisocyanate kommen die eingangs genannten in Frage wie auch diejenigen, die beispielsweise in der DE-A-42 15 647 genannt sind.

Besonders geeignet für diese Prepolymerzusammensetzungen sind Isocyanat-Prepolymere auf Basis von HDI, MDI, TDI, NDI, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und IPDI. Die Isocyanat-Prepolymere können monomerarm oder im wesentlichen monomerfrei eingestellt sein.

Der NCO-Gehalt in der zum Einsatz kommenden Prepolymerkomponente liegt zwischen 4 und 20 Gew.-%, vor-

zugsweise zwischen 6 und 18 Gew.-% und insbesondere zwischen 7 und 13 Gew.-%.

Bei der Herstellung der Isocyanat-Prepolymere kommen hierfür übliche hydroxylgruppenhaltige Komponenten zum Einsatz, beispielsweise Polyether, Polyester oder auch modifizierte Pflanzenöle mit einer ausreichenden OH-Zahl, etwa im Bereich von 100 bis 300. Ricinusöl mit einer OH-Zahl von 160 ist geeignet, ebenso übliche Glykole, insbesondere Polyethylenglykole.

Besonders geeignet für erfindungsgemäße Zwecke sind Polyesterpolyole und native Polyhydroxyverbindungen, die mit den erfindungsgemäß zugesetzten weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten eine synergistische Wirkung entfalten. Als Polyesterpolyole können solche auf Basis von Ethylenglykol oder Glycerin und aromatischen oder aliphatischen, vorzugsweise nativen, Polycarbonsäuren eingesetzt werden. Diese Polyesterpolyole können ganz oder teilweise Phosphor-modifiziert sein. Als geeignet haben sich Polyesterole auf der Basis von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Adipinsäure mit Molekulargewichten von 1000 bis 2000 erwiesen, wobei die Polyolkomponente in der Regel von Glykolen, Glycerin und Butandiolen in monomerer oder oligomerer Form gestellt werden. Geeignet sind ferner Polyhydroxyverbindungen auf Basis aliphatischer Fettsäuren und geeignete Triglyceridderivate, wie sie im Handel erhältlich sind. Die bei der Ausbildung des Prepolymers zum Einsatz kommende Polyhydroxyverbindung sollte eine Hydroxyfunktionalität im Bereich von 2 bis 4 aufweisen.

Durch Zusatz einer geringen Menge an Polybutadien ist es möglich, die Gebrauchsfähigkeit der erzeugten Schäume zu verbessern und ein voll verschäumbares dimensionsstabiles Dämmaterial zu erhalten. Das Poly-

butadien kann in Verbindung mit PU-Prepolymeren aus allen üblichen Isocyanaten eingesetzt werden, ist jedoch besonders vorteilhaft in Verbindung mit PU-Prepolymeren auf HDI- und MDI-Basis.

Als geeignete Polybutadiene können insbesondere flüssige Produkte eingesetzt werden, wie sie von der Firma Hüls AG mit einer Viskosität von wenigstens 500 mPa.s bei 20° C angeboten werden. Vorzugsweise beträgt die Viskosität wenigstens 2000 mPa.s bei 20° C und insbesondere etwa 3000 mPa.s bei 20° C. Besonders geeignet ist ein unter der Bezeichnung Polyöl 130 vertriebenes flüssiges Polybutadien mit etwa 75 % 1,4-cis-Doppelbindungen, etwa 24 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % Vinyl-Doppelbindungen und einem Molekulargewicht (dampfdruckosmotisch) von etwa 3000. Der Gehalt an flüssigem Polybutadien beträgt erfindungsgemäß 0,01 bis 2 Gew.-% und vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente, der es zugemischt wird.

Geeignete Polybutadiene sind ferner solche Produkte höheren Molekulargewichts, die der Prepolymerzusammensetzung in gelöster Form zugesetzt werden können oder darin in Lösung gebracht werden können. Außerdem können höher molekulare polymere Kohlenwasserstoffe verwandt werden, die Doppelbindungen enthalten.

Das Molekulargewicht geeigneter stabilisierender Zusätze beträgt zweckmäßigerweise 1000 bis 9000, insbesondere bis 5000.

Neben reinem (flüssigem) Polybutadien können auch Copolymere von 1,3-Butadien mit anderen 1,3-Dienen verwandt werden, wie beispielsweise Isopren, 2,3-Dimethylbutadien und Piperylen, wie auch mit vinylaromatischen Verbindungen, etwa Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol und Divinylbenzol. Der

Gehalt an Comonomeren in den Copolymerisaten soll 50 Mol-% nicht überschreiten. Derartige Copolymerisate werden, sofern sie flüssig oder löslich sind, als unter die Bezeichnung "(flüssiges) Polybutadien" fallend angesehen.

Es wird angenommen, daß die dimensionsstabilisierende Wirkung des Polybutadiens auf dessen Fähigkeit zur Vernetzung in Gegenwart von Sauerstoff beruht.

Wird ein monomerreduziertes Prepolymer eingesetzt, ist dieses beispielsweise durch Entzug des Monomeren in einem Dünnschichtverdampfer erhältlich. Alternativ oder zusätzlich kann (verbliebenes) Isocyanatmonomer mit einem hydroxylgruppenhaltigen Polyether und/oder Polyester und/oder modifiziertes Pflanzenöl umgesetzt werden. Geeignete Pflanzenöle sind solche mit einer OH-Zahl von 100 bis 300, beispielsweise Ricinusöl mit einer OH-Zahl von etwa 160. Erfindungsgemäß ist es ohne weiteres möglich, mit solcherart monomerreduzierten Prepolymerkomponenten stabile Schäume zu erzielen, sofern das Polybutadien zugesetzt wird. Als monomerarm wird eine Prepolymerzusammensetzung mit weniger als 10 % Monomer, insbesondere weniger als 5 % Monomer bezeichnet, als im wesentlichen monomerfrei eine solche mit weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1 und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% Monomer, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente, d. h. die in der Zusammensetzung vorliegende reaktive isocyanathaltige Komponente.

Das Prepolymer kann übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Polysiloxane zur Zellregulierung, weitere übliche Flammenschutzmittel, Weichmacher, Katalysatoren, Viskositätsregulierer, Farbstoffe, rheologiesteuernde Zusätze und dergleichen. Zweckmäßigerweise hat die Prepolymerzusammensetzung, d. h. das PU-Prepolymer einschließlich aller Zusätze

ohne Treibgase, eine Anfangs-Gebrauchsviskosität bei 20° C von 5000 bis 20000 mPa.s und vorzugsweise von 8000 bis 15000 mPa.s. Erfindungsgemäß liegt der Gehalt an NCO-Gruppen im PU-Prepolymer bei 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 6 bis 18 Gew.-% und insbesondere bei 7 bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Prepolymerkomponente.

Zur Erhöhung der feuerhemmenden Wirkung der mit der erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzung erzeugten Dämmschäume kann es zweckmäßig sein, weitere flammhemmende Additive zuzusetzen, die auch in diesem Fall frei von Chlor und Brom sein sollten. Als besonders geeignet haben sich Melamin und Melaminderivate erwiesen, beispielsweise Melaminphosphat, Dimelaminphosphat und Melamincyanurat, sowie Cyandiamid, Dicyandiamid, Aluminiumtrihydrat, Ammoniumpolyphosphat, insbesondere in fein verkapselter Form, ebenso roter Phosphor. Diese Mittel werden in fein verteilter Form oder als Emulsion zugesetzt. In der Regel ist ein Benetzungsmittel zur Stabilisierung der Prepolymerzusammensetzung ebenfalls erforderlich. Es können übliche Benetzungsmittel verwandt werden.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung enthält insbesondere Propan, Butan und/oder Dimethylether als Treibgaskomponente. Als weitere Treibgase in der Komponente kommen Fluorkohlenwasserstoffe in Frage, die unter den in einem Druckbehälter herrschenden Druckbedingungen verflüssigbar sind, beispielsweise R 125, R 134a, R 143 und R 152a. Um den Anteil an brennbaren und halogenhaltigen Treibgasen niedrig zu halten, können weitere Gase zugesetzt werden, die unter den in der Druckdose herrschenden Druckbedingungen nicht kondensierbar sind, beispielsweise CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O oder N<sub>2</sub>. Hiervon ist insbesondere CO<sub>2</sub> bevorzugt, da es sich z. T. in der Prepolymerkomponente lösen und dadurch zur Schaumbildung beitragen

kann, daneben aber auch als gutes Treibmittel wirkt. Wird auf fluorhaltige Treibmittel verzichtet, kann die ganze Prepolymerzusammensetzung halogenfrei eingestellt werden.

Der Treibgaskomponente der Prepolymerzusammensetzung macht zweckmäßigerweise 5 bis 40 Gew.-% aus. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Treibgas kann beispielsweise etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Treibgaskomponente, betragen. Der Gehalt an unter den herrschenden Druckbedingungen nicht kondensierbaren Gasen sollte so bemessen sein, daß das auf den Leerraum des Druckbehälters bezogene Volumen einen Druck von etwa 8 bis 10 bar ergibt, je nach der einschlägigen nationalen Vorschrift für Druckbehälter (Aerosoldosen). Der Leerraum des Druckbehälters ist der Raum, der von den nicht kondensierten Bestandteilen der Prepolymerzusammensetzung eingenommen wird.

Gegebenenfalls wird das flüssige Butadien der Prepolymerzusammensetzung in Lösung zusammen mit einem Emulgator - beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis 80/20 - zugesetzt, vorzugsweise in Lösung mit einem hydroxylgruppenhaltigen Pflanzenöl, das geeignet ist, den Isocyanatgehalt des PU-Prepolymers zu steuern. Als hierfür besonders geeignet hat sich Ricinusöl mit einer OH-Zahl von 160 erwiesen, jedoch können beliebige andere hydroxylgruppenhaltige Pflanzenöle wie auch hydroxylgruppenhaltige Polyether und Polyester eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um hydroxylgruppenhaltige Komponenten, wie sie üblicherweise bei der Formulierung von Prepolymerzusammensetzungen zur Modifizierung der Viskosität verwandt werden.

Die erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen können als 1K-, 1,5-K- und 2K-Polyurethanschäume eingesetzt werden. Bei 2K-Schäumen wird die zur Aus-

härtung des Schaums benötigte Polyolkomponente und ggf. eine weitere Komponente in bekannter Weise getrennt von der Prepolymerzusammensetzung gehalten und erst unmittelbar vor oder bei der Ausbringung zugesetzt. Die Verfahren hierzu sind vielfach beschrieben und dem Fachmann bekannt, ebenso dafür geeignete Zweikomponenten-Druckdosen mit einem separaten Behälter für die zweite Komponente.

Als zweite Komponente kommen insbesondere übliche Polyole in Frage, insbesondere Glykol, Glycerin und Butandiol. Zur Beschleunigung der Aushärtungsreaktion kann es zweckmäßig sein, dieser zweiten Komponente einen üblichen Katalysator zuzusetzen, beispielsweise Zinndioctoat, Kobaltnaphthenat und -octoat, Dibutylzinndilaurat, Metall-, insbesondere Eisenacetylacetat, DABCOkristallin und N-Methyl-2-azanorbornan. Weitere Katalysatoren sind Triethylendiamin, Trimethylaminoethylpiperazin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyliminobispropylamin, Bis(dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin. Ferner geeignet sind heteroaromatische Amine, wie sie beispielsweise in der DE-A-42 15 647 genannt sind.

Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten, wie oben definiert, zur feuerhemmenden Einstellung von Polyurethandämmschäumen. Die Erfindung betrifft ferner Druckdosen zur Ausbringung von Polyurethandämmschäumen, die mit einer Prepolymerzusammensetzung und gegebenenfalls einer davon getrennten Polyolkomponente, wie vorstehend beschrieben, gefüllt sind.

Die erfindungsgemäßen Prepolymerzusammensetzungen besitzen den Vorteil, daß sie im wesentlichen frei von Chlor und Brom hergestellt und dennoch feuerhemmend eingestellt werden können, ohne daß übliche

halogenhaltige Flammenschutzmittel zugesetzt werden müssen. Dies heißt, daß auf den Zusatz von Flamm-  
schutzmitteln für B2-Schäume nach DIN 4102 weitgehend  
oder vollständig verzichtet werden kann. Falls erfor-  
derlich, können die Prepolymerzusammensetzungen auch  
im wesentlichen halogenfrei eingestellt werden, d. h.  
neben halogenhaltigen Flammenschutzmitteln kann auch  
auf Fluorkohlenwasserstoffe als Treibgase verzichtet  
werden. In diesem Fall ist es ausreichend, daß die  
Treibgaskomponente Propan, Butan, Dimethylether  
und/oder CO<sub>2</sub> enthält.

Es hat sich gezeigt, daß diese flammhemmenden Eigen-  
schaften insbesondere den Trialkyl- und Triarylphos-  
phaten und -phosphonaten zukommen. Genannt werden  
können Diphenylkresylphosphat, Triphenylphosphat,  
Triresylphosphat, Triethylphosphat, Dimetylmethan-  
phosphonat, Diethylethanphosphonat und dergleichen.  
Ferner können genannt werden 2-Ethylhexyl-  
diphenylphosphat und Phosphorsäure-1,3-phenylente-  
traphenylester, welche unter den Bezeichnungen Pos-  
flex 362 und Fyroxflex RDP im Handel erhältlich sind.  
Solche Phosphate und Phosphonate sind in einer Menge  
von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer, in  
der Prepolymerzusammensetzung zugegen sein. Sie haben  
den Vorteil, daß sie das in der Prepolymer-  
zusammensetzung austarierte Gleichgewicht aus Prepo-  
lymer, Treibmittel und Verdünnern nicht stören, son-  
dern vielmehr stabilisieren, während herkömmliche  
halogenhaltige Flammenschutzmittel in dieses Gleichge-  
wicht eingreifen und nur zu etwa 12 bis 14 Gew.-%  
zugegen sein können. Gleichzeitig haben sie weichma-  
chende Funktion.

Die erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzung wird  
auf dem Fachmann an und für sich bekannte Weise her-  
gestellt, wobei bei Verwendung von monomerarmem Pre-  
polymer dieses als solches in den Druckbehälter gege-

ben wird oder dort entsteht. Dem Prepolymer wird dann ggf. das flüssige Polybutadien, etwa in Abmischung mit einem Tensid und emulgiert in einem hydroxyhaltigen Öl, beispielsweise Ricinusöl, zugesetzt. Das hydroxylhaltige Öl bzw. Ricinusöl dient gleichzeitig der Feineinstellung des NCO-Gehalts des Prepolymeren und der Herabsetzung des Monomergehalts. Anschließend werden die Zusatzstoffe, wie Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Katalysatoren, etc. zugesetzt, wonach der Druckbehälter (Aerosoldose) verschlossen und das Treibmittel aufgedrückt bzw. eingepreßt wird.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Zusammensetzungen erläutert.

#### Beispiele 1 und 2

Desmodur 44 V 20 L, ein Polyisocyanat mit 31,6 Gew.-% NCO-Gruppen der Firma Bayer, wird unter Schutzgas mit der Polyolkomponente versetzt. Der besteht aus Desmophen PU 578, einem Polyol mit der OH-Zahl 213, Ricinusöl mit einer OH-Zahl von 155, Diphenylkresylphosphat als Weichmacher und Flammschutzmittel (Disflamoll DPK) einem üblichen Polysiloxan zur Stabilisierung (Tegostab BF 2270, OH-Zahl 40) und einer 10 %igen Emulsion eines flüssigen Polybutadiens mit einem Molekulargewicht von etwa 3000 und einer Viskosität bei 20° C von 3000 mPa.s in Ricinusöl (Tego IMR 830 der Firma Goldschmidt; Gewichtsverhältnis Polybutadien/Emulgator 80/20). Als Katalysator wird Texacat DMDEE (2,2-Dimorpholinodiethylether) zugesetzt.

Bestandteil	Bsp. 1	Bsp. 2
Desmophen PU 1578	380	380
Disflamoll DPK	543	273
Fyroflex RDP	-	270
Tegostab BF 2270	20	20
Tego IMR 830 (10 %)*	50	50
Texacat DMDEE	7	7
Polyol-Mischung (Gew.-Teile) 1000		1000
Polyol-Mischung	275 g	275 g
Desmodur 44 V 20 L	385 g	385 g
R 134a	75 g	75 g
i-Butan	30 g	30 g
Dimethylether	35 g	35 g
Insgesamt	800 g	800 g
Gasanteil (Gew.-%)	18 %	18 %
NCO (Gew.-%)	15,6	15,6

#### Beispiele 3 bis 7

Erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen wurden nach folgenden Rezepturen analog zu den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen feuerhemmenden Dämmschaum mit guten Dämmeigenschaften.

Es bezeichnen Desmophen PU 1578 ein Polyesterpolyol auf Phtalsäure/Addipinsäure-Basis der OH-Zahl 213, Amgard V 82 ein Phosphor modifiziertes Polyol der OH-Zahl 205, Desmophen VPPU 1654 ein Polyol der OH-Zahl 110, Unichema VCN 90.243 eine Hydroxykomponente der OH-Zahl 107 auf Basis von Ethylenglykol-Addipaten und nativen Fettsäuren, Sovermol 1068 ein aliphatisches Triglycerit auf Sojaölbasis der OH-Zahl 190, Sovermol 1072 N ein aliphatisches fettchemisches Polyestertriol der OH-Zahl 100 und Ricinusöl ein solches der OH-Zahl 155. Das Treibgas ist die Mischung der Beispiele 1 und 2.

Bestandteile	Gew.-Teile				
	3	4	5	6	7
Desmophen PU	280		200	300	223
Amgard V 82	100				
Desmophen VPPU		550		223	
Unichema VCN			200		
Sovermol 1068					100
Sovermol 1072/V					150
Ricinusöl			200		
Disflamoll	543	373	323	400	450
Tegostab BF 2270	20	20	20	20	20
Tego IMR 830 (10 %)	50	50	50	50	50
Texacat	7	7	7	7	7
Polyolkomp. 3/7	1000	1000	1000	1000	1000
Polyolkomp. 3/7	275 g	280 g	280 g	280 g	280 g
Desmodur 44 V 20 L	385 g	380 g	380 g	380 g	380 g
Treibgas	140 g	140 g	140 g	140 g	140 g
Gesamt	800 g	800 g	800 g	800 g	800 g
NCO (Gew.-%)	15,7	16,0	14,9	15,1	15,3

Bestandteil	Gew.-Teile				
	8	9	10	11	12
Desmophen PU	300	223	223	300	300
Amgard C 82					100
Desmophen VPPU		200	200		
APP 200 B	200				
Prilast 3185					100
Sovermol 1068			100		
Ricinusöl		100		200	
Disflamoll DPK	423		250		
TKP		300			423
TPP				423	
Fyroflex RDP		100			
Phosflex 362			150		
Tegostab BF 2270	20	20	20	20	20
Tego IMR 830 (10 %)	50	50	50	50	50
Textcat DMDEE	7	7	7	7	7
Polyolkomp. 8/12	1000	1000	1000	1000	1000
Polyolkomp. 8/12	275 g	300 g	280 g	280 g	270 g
Desmodur					
44 V 20 L	385 g	370 g	380 g	380 g	380 g
Treibgas	140 g	140 g	140 g	140 g	140 g
Gesamt	800 g	810 g	800 g	800 g	790 g
NCO (Gew.-%)	14.9	14.3	15.1	14.9	14.5

Erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen wurden nach folgenden Rezepturen analog zu den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen feuerhemmenden Dämmschaum mit guten Dämmeigenschaften.

Als Weichmacher werden Diphenylkresylphosphat (Disflammol DPK), Trikresylphosphat (Disflammol DKP), Triphenylphosphat (20 %ig in DKP, Disflammol TPP), Dimethylmethanphosphonat (Amgard DMMP), Phosphorsäure-1,3-Phenylentetraphenylester (Fyroflex RDP) und 2-Ethylhexyldiphenylphosphat (Phosflex 362) eingesetzt. APP 200 B bezeichnet ein aromatisches Polyesterpolyol der Firma Union Carbide, Priplast 3185

eine Polyhydroxyverbindung auf Basis von Ethylenglykoladdipat und dimeren Fettsäuren der Firma Unichema.

Bestandteil	Gew.-Teile				
	13	14	15	16	17
Desmophen PU	300	300	300	300	300
Disflammol DPK	468	468	468	468	468
Melamincyanwat	150				75
Securoc A 5 F		150			75
Cyandiamid			150		
Hostaflamen				150	
Tegostab BF 2270	20	20	20	20	20
Benetzungsmittel (BYK 160)	5	5	5	5	5
Tego IMR 830(10%)	50	50	50	50	50
Texacat DMDEE	7	7	7	7	7
Polykomp. 13/17	1000	1000	1000	1000	1000
Polykomp. 13/17	310 g	310 g	310 g	310 g	310 g
Desmodur					
44 V 20 L	360 g	360 g	360 g	360 g	360 g
Treibgas	140 g	140 g	140 g	140 g	140 g
Gesamt	810 g	810 g	810 g	810 g	810 g
NCO (Gew.-%)	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5

Erfindungsgemäße Prepolymerzusammensetzungen wurden nach folgenden Rezepturen analog zu den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Die Zusammensetzungen ergeben einen feuerhemmenden Dämmschaum mit guten Dämmeigenschaften.

Es bezeichnen Securoc A 5 F ein Aluminiumtrihydrat und Hostaflamm AP 462 ein Ammoniumpolyphosphat in verkapselter Form bzw. an der Oberfläche funktionell modifiziert. Die Treibgas Mischung ist die gleiche, wie in Beispiel 1 und 2.

Unter ständigem Rühren wird die gewünschte Menge des zuvor beschriebenen Gemisches in einen feuchtigkeitsfreien Druckbehälter gegeben und, gegebenenfalls

unter Einbringung einer Patrone mit der zweiten Komponente, mit einem mit Ventil versehenen Dom verschlossen. Nach dem Verschließen wird eine abgestimmte Menge Treibgas aufgedrückt. Zweckmäßigerweise werden die einzelnen Komponente der Treibgasmischung nacheinander aufgedrückt und gegebenenfalls in einem zweiten Durchgang noch einmal aufgefüllt. Besonders geeignet ist eine Mischung aus 21,5 % i-Butan und 28,5 % Dimethylether und 50 % Fluorkohlenwasserstoff.

Nachstehend sind monomerreduziert eingestellte Prepolymerzusammensetzungen und Füllanteile für einen Druckbehälter mit einem Füllgrad von 75 % angegeben. Beide Zusammensetzungen ergeben einen Dämmschaum mit guten Gebrauchseigenschaften.

## Patentansprüche

1. Prepolymerzusammensetzung zur Erzeugung von Polyurethandämmschäumen mit feuerhemmenden Eigenschaften aus Druckbehältern, welche aus einer Prepolymerkomponente mit wenigstens einem PU-Prepolymer mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 4 bis 20 Gew.-% und üblichen Zusatzstoffen, sowie einer Treibgaskomponente besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Prepolymerkomponente im wesentlichen halogenfrei ist und einen Gehalt von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerkomponente, an weichmachenden Phosphaten und/oder Phosphonaten der Formeln  $O=P(OR)_3$  und  $O=P(OR)_2R$ , worin in R, gleich oder verschieden, jeweils Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder Aralkyl mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet, aufweist.
2. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein PU-Prepolymer auf Basis von aliphatischen und aromatischen Polyisocyanaten und Polyesterpolyolen.
3. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat eines auf Basis von Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Tolylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat oder Dicyclohexylmethandiisocyanat ist.
4. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole ein Molekulargewicht von 1000 bis 2000 haben.

5. Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole solche auf Basis vom Ethylenglykol oder Glycerin und aromatischen oder aliphatischen, vorzugsweise nativen, Polycarbonsäuren sind.
6. Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterpolyole wenigstens teilweise Phosphor-modifiziert sind.
7. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Gehalt an flüssigem Polybutadien von 0,01 bis 2 Gew.-%.
8. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Polybutadien etwa 75 % 1,4-cis-Doppelbindungen, etwa 24 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % Vinyl-Doppelbindungen enthält, ein Molekulargewicht, bestimmt durch Dampfdruckosmose, von etwa 3000 und eine Viskosität bei 20° C von etwa 3000 mPa.s hat.
9. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Treibgasgehalt von 5 bis 40 Gew.-%.
10. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente Propan, Butan und/oder Dimethylether enthält.
11. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente Fluorkohlenwasserstoff, insbesondere R 128, R 134a, R 143 und/oder R 152a, enthält.

12. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein flammhemmendes Additiv enthält, das frei von Chlor und Brom ist.
13. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das flammhemmende Additiv Melamin, Melaminincyanrat, Dimelaminphosphat, Melaminphosphat, Cyandiamid, Dicyandiamid, Aluminiumtrihydrat, Ammoniumpolyphosphat oder eine Mischung derselben ist.
14. Prepolymerzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Anfangs-Gebrauchsviskosität des PU-Prepolymers bei 20° C von 5000 bis 20000 mPa.s.
15. Prepolymerzusammensetzung nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine Anfangs-Gebrauchsviskosität des PU-Prepolymers von 8000 bis 15000 mPa.s.
16. Verwendung von weichmachenden Phosphaten und Phosphonaten, wie in Anspruch 1 definiert, zur feuerhemmenden Einstellung von Polyurethandämm-schäumen.
17. Druckdose zur Ausbringung von 1K-Polyurethandämm-schäumen, gefüllt mit einer Prepolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Intern. Application No  
PCT/EP 94/00385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C08K5/521 C08K5/5333 C08J9/00 C08G18/10 C09K3/30  
//(C08G18/10,101:00)

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 5 C08K C08J C08G C09K C08L

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 480 342 (TBS ENGINEERING) 15 April 1992 see claims 1-3,14 see page 2, line 56 - page 3, line 17 see page 3, line 21 - line 22 ---	1-3,5, 14,16,17
X	DE,A,40 25 843 (P. BUSGEN) 20 February 1992 see claims 1,5,8 see page 2, line 44 - page 3, line 12 ---	1-3,5, 16,17
A	EP,A,0 462 438 (BAYER) 27 December 1991 see claims 1,4 see page 4, line 1 - line 17 ---	1
A	WO,A,92 16573 (BAYER) 1 October 1992 see claims 1-6,9 see page 10, line 34 - page 11, line 19 ---	1
	-/--	

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

13 May 1994

Date of mailing of the international search report

25.05.94

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

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/00385

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 108 713 (CIBA-GEIGY) 16 May 1984 see claims 1,2,11 see page 5, line 2 - line 27 see page 6, line 22 - line 29 ----	1
A	DE,C,38 37 351 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 23 November 1989 see claims 1-4 see page 3, line 13 - line 21 ----	1
A	EP,A,0 118 171 (TEXACO DEVELOPMENT CORP.) 12 September 1984 see claims 1-5,8,9 see page 4, line 25 - line 37 see page 8, line 9 - line 18 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten. Appl. Application No  
PCT/EP 94/00385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0480342	15-04-92	DE-A- 4032294	16-04-92
DE-A-4025843	20-02-92	NONE	
EP-A-0462438	27-12-91	DE-A- 4019306 CA-A- 2044526 JP-A- 4239039	19-12-91 17-12-91 26-08-92
WO-A-9216573	01-10-92	DE-A- 4109076	24-09-92
EP-A-0108713	16-05-84	AU-B- 566134 AU-A- 2000683 CA-A- 1236621 JP-C- 1758527 JP-B- 4049580 JP-A- 59091116 SU-A- 1210662 US-A- 4565833	08-10-87 19-04-84 10-05-88 20-05-93 11-08-92 25-05-84 07-02-86 21-01-86
DE-C-3837351	23-11-89	EP-A, B 0367071 ES-T- 2045339 US-A- 5079270	09-05-90 16-01-94 07-01-92
EP-A-0118171	12-09-84	US-A- 4521581 JP-B- 4069174 JP-A- 59168021	04-06-85 05-11-92 21-09-84

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C08K5/521 C08K5/5333 C08J9/00 C08G18/10 C09K3/30 //(C08G18/10,101:00)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C08K C08J C08G C09K C08L		
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)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 480 342 (TBS ENGINEERING) 15. April 1992 siehe Ansprüche 1-3,14 siehe Seite 2, Zeile 56 - Seite 3, Zeile 17 siehe Seite 3, Zeile 21 - Zeile 22 ---	1-3,5, 14,16,17
X	DE,A,40 25 843 (P. BUSGEN) 20. Februar 1992 siehe Ansprüche 1,5,8 siehe Seite 2, Zeile 44 - Seite 3, Zeile 12 ---	1-3,5, 16,17
A	EP,A,0 462 438 (BAYER) 27. Dezember 1991 siehe Ansprüche 1,4 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 17 --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. Mai 1994		25. 05. 94
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 Van Puymbroeck, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,92 16573 (BAYER) 1. Oktober 1992 siehe Ansprüche 1-6,9 siehe Seite 10, Zeile 34 - Seite 11, Zeile 19 ---	1
A	EP,A,0 108 713 (CIBA-GEIGY) 16. Mai 1984 siehe Ansprüche 1,2,11 siehe Seite 5, Zeile 2 - Zeile 27 siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 29 ---	1
A	DE,C,38 37 351 (TH. GOLDSCHMIDT AG) 23. November 1989 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 3, Zeile 13 - Zeile 21 ---	1
A	EP,A,0 118 171 (TEXACO DEVELOPMENT CORP.) 12. September 1984 siehe Ansprüche 1-5,8,9 siehe Seite 4, Zeile 25 - Zeile 37 siehe Seite 8, Zeile 9 - Zeile 18 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/00385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0480342	15-04-92	DE-A- 4032294	16-04-92
DE-A-4025843	20-02-92	KEINE	
EP-A-0462438	27-12-91	DE-A- 4019306	19-12-91
		CA-A- 2044526	17-12-91
		JP-A- 4239039	26-08-92
WO-A-9216573	01-10-92	DE-A- 4109076	24-09-92
EP-A-0108713	16-05-84	AU-B- 566134	08-10-87
		AU-A- 2000683	19-04-84
		CA-A- 1236621	10-05-88
		JP-C- 1758527	20-05-93
		JP-B- 4049580	11-08-92
		JP-A- 59091116	25-05-84
		SU-A- 1210662	07-02-86
		US-A- 4565833	21-01-86
DE-C-3837351	23-11-89	EP-A, B 0367071	09-05-90
		ES-T- 2045339	16-01-94
		US-A- 5079270	07-01-92
EP-A-0118171	12-09-84	US-A- 4521581	04-06-85
		JP-B- 4069174	05-11-92
		JP-A- 59168021	21-09-84