

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503629

(P2004-503629A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

C09G 3/00

C08G 18/38

F I

C09G 3/00

C08G 18/38

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2002-510569 (P2002-510569)	(71) 出願人	597109656
(86) (22) 出願日	平成13年6月8日 (2001.6.8)		クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月11日 (2002.12.11)		シユレンクテル・ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/006527		ドイツ連邦共和国、65929フランクフ
(87) 国際公開番号	W02001/096437		ルト・アム・マイン、ブリューニングスト
(87) 国際公開日	平成13年12月20日 (2001.12.20)		ラーセ、50
(31) 優先権主張番号	100 29 623.8	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成12年6月15日 (2000.6.15)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100092244
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, NO, US		弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化されたウレタンを含む滑剤

(57) 【要約】

a) 式(1) : $R_f - X - A - H$ (式中、 R_f は1~20個、好ましくは4~16個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 X は $C_2 - C_4$ -アルキレン、 $-CON(R^1) - Q -$ または $-SO_2N(R^1) - Q -$ であり、 R^1 は水素または $C_1 - C_4$ -アルキルであり、 Q は、 $C_2 - C_4$ -アルキレンでありそして A は $-O -$ 、 $-S -$ または $-N(R^1) -$ である] で表される化合物または上記式(1)の化合物と式(2) : $R - X - A - H$ (式中、 R は $C_1 - C_{20}$ -アルキル、好ましくは $C_4 - C_{16}$ -アルキルであり、そして X 及び A は式(1)において述べた意味を有する) で表される化合物との混合物、b) トリイソシアネート及びc) 少なくとも二つの活性水素原子を有する化合物を反応させることによって製造されるフッ素化されたウレタンを含む滑剤。

【特許請求の範囲】

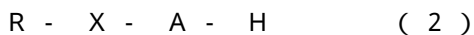
【請求項 1】

a) 以下の式 1



[式中、 R_f は、1 ~ 20 個、好ましくは 4 ~ 16 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、X は、 $C_2 - C_4$ - アルキレン、 $-CON(R^1) - Q -$ または $-SO_2N(R^1) - Q -$ であり、 R^1 は水素または $C_1 - C_4$ - アルキルであり、Q は $C_2 - C_4$ - アルキレンであり、そして A は $-O -$ 、 $-S -$ または $-N(R^1) -$ である]

で表される化合物、または上記式 1 で表される化合物と以下の式 2



[式中、R は、 $C_1 - C_{20}$ - アルキル、好ましくは $C_4 - C_{16}$ - アルキルであり、そして X 及び A は、式 (1) において述べた意味を有する]

で表される化合物との混合物、

b) トリイソシアネート、及び

c) 少なくとも二つの活性水素原子を有する化合物

を反応させることによって製造されるフッ素化されたウレタンを含む滑剤。

【請求項 2】

スキー板用ワックスであることを特徴とする、請求項 1 の滑剤。

【請求項 3】

固形品あるいは適当な溶剤中の溶液または懸濁物として、請求項 1 の滑剤を使用する方法。

【請求項 4】

単独成分としてあるいは一種または二種以上の他の種類のフッ素化されたもしくはフッ素不含の成分との混合物として、請求項 1 の滑剤を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、スキー板用の滑剤として含フッ素ウレタンを使用する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

スキー板用のワックスは、スキー板の滑走性を向上させるために使用されている。慣用のスキー板用ワックスは、一般的に、比較的高分子量の炭化水素、例えばパラフィン、脂肪酸、脂肪酸エステル及び脂肪アルコールまたはこれらの化合物の混合物や、これらと類似の化合物の混合物を含む。ある種のフッ素化された化合物が極めて効果的なスキーワックスであることが判明しており、特に高レベルなスポーツ分野において使用されている。フッ素化されたワックスの高い効果の理由は、非常に低い表面張力を持ったフッ素化された表面でスキー板がコーティングされるからであり、これによって摩擦が著しく減少される。フッ素系化学品でコーティングすることによって、例えばポリエチレンの表面張力 (31 dy n / c m) は、 $6 \sim 18 \text{ dy n / c m}$ の値に引き下げることができる。完全に配向した CF_3 基から構成された表面の場合は、 6 dy n / c m の値が達成される。

【0003】

スキー板用滑剤として使用できるフッ素化された化合物は既に幾つか公知である。国際特許出願公開第 89 / 10950 号は、例えば、フッ素化されていないスキー板用ワックスに PTFE 微粉末を加えることを開示している。この PTFE の分子量は好ましくは 50,000 ~ 400,000 g / mol であり、そしてその粒度は $15 \mu m$ 未満である。

【0004】

ヨーロッパ特許出願公開第 0132879 号には、式 $F(CF_2)_nF$ で表される長鎖パーフルオロアルカンの合成法、並びにそれを表面滑剤として使用する方法が記載されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

ヨーロッパ特許出願公開第 0 4 4 4 7 5 2 号には、一般式 $F(CF_2)_n - (CH_2)_m H$ ($n = 3 \sim 15$ 、 $m = 5 \sim 23$) で表されるフッ素化されたジブロック型化合物をスキー板用ワックスとして使用する方法が記載されている。これらの化合物は、炭化水素ブロックがあるために、フッ素化されていないパラフィン系ワックスとの相容性がよいという利点がある。ドイツ特許出願公開第 4 1 3 9 7 6 5 号は、式 $F(CF_2)_n - CH = CH_2$ で表されるフッ素化されたオレフィンのオリゴマーを開示している。この材料は、上記のオレフィンを遊離基オリゴマー化することによって製造することができ、そして様々な表面の滑剤として適している。

【 0 0 0 6 】

10

スキー板用ワックスは、水の膜の付着を招く恐れのある摩擦によって生じる静電荷を防止するために様々な添加剤と混合することができる。スイス連邦特許出願公開第 6 6 0 0 1 8 号は、例えば、導電性を高めるためにグラファイトを使用することを記載している。

【 0 0 0 7 】

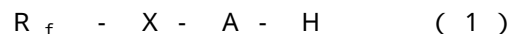
【本発明の詳細な説明】

フッ素化されたウレタンもまたスキー板用ワックスとして使用し得ることがここに見出された。

【 0 0 0 8 】

本発明の対象は、フッ素化されたウレタンを含む滑剤である。このフッ素化ウレタンは、
a) 以下の式 1

20



[式中、 R_f は、1 ~ 20 個、好ましくは 4 ~ 16 個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 X は、 $C_2 - C_4$ - アルキレン、 $-CON(R^1) - Q -$ または $-SO_2N(R^1) - Q -$ であり、 R^1 は、水素または $C_1 - C_4$ - アルキルであり、 Q は、 $C_2 - C_4$ - アルキレンであり、そして A は、 $-O -$ 、 $-S -$ または $-N(R^1) -$ である]

で表される化合物、または上記式 1 の化合物と以下の式 2



[式中、 R は、 $C_1 - C_{20}$ - アルキル、好ましくは $C_4 - C_{16}$ - アルキルであり、
、そして X 及び A は、式 (1) において述べた意味を有する]

30

で表される化合物との混合物、

b) トリイソシアネート、及び

c) 少なくとも二つの活性水素原子を有する化合物
を反応させることによって得られる。

【 0 0 0 9 】

式 1 中、 R_f は、直鎖状または分枝状のパーフルオロアルキル基であることができる。これらの基は通常はフッ素原子のみを含むが、これらのパーフルオロアルキル基は、或る程度の数の水素原子または塩素原子も含み得る。パーフルオロアルキル基のみを有する式 1 の化合物の他に、パーフルオロアルキル基の代わりにアルキル基を含む式 1 の類似化合物との混合物も使用し得る。好ましいものは、式 1 において A が酸素であり、 Q 及び X がエチレンでありそして R^1 が水素または $C_1 - C_2$ - アルキルである同式で表される化合物である。

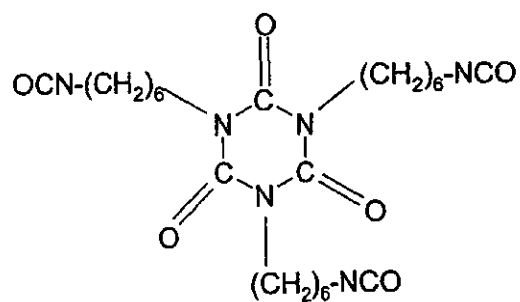
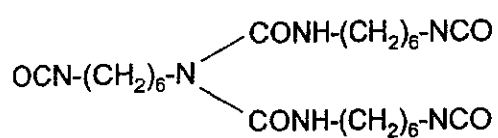
40

【 0 0 1 0 】

三官能性イソシアネートとしては、例えば、以下の式で表される脂肪族ジイソシアネートの三量体化生成物並びに三官能性芳香族イソシアネートが使用し得る。

【 0 0 1 1 】

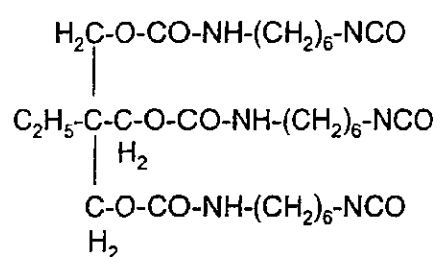
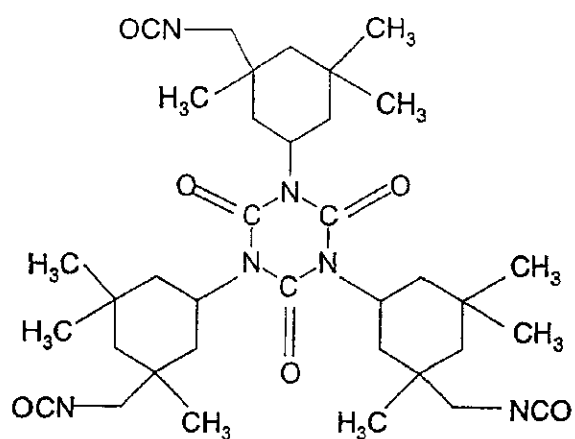
【化 1】



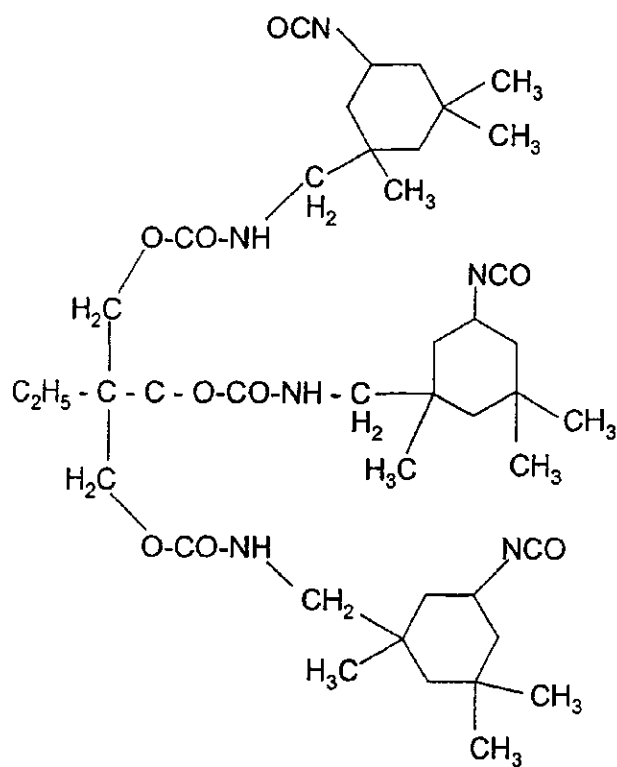
10

【 0 0 1 2 】

【化 2】



20

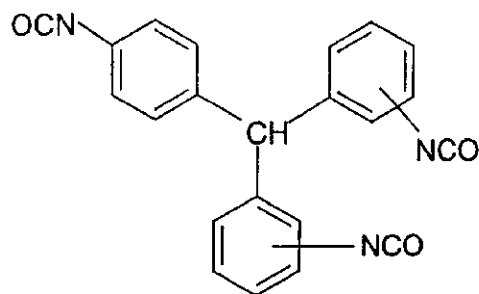
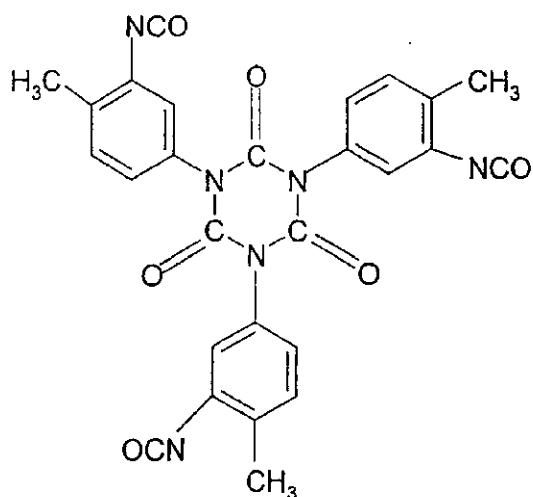


30

40

【 0 0 1 3 】

【化 3】



10

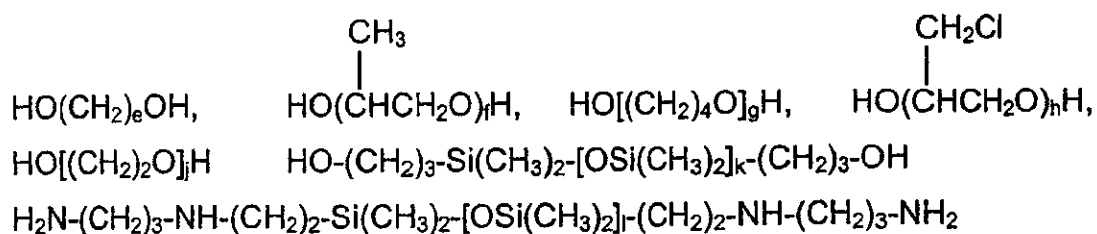
少なくとも二つの活性水素原子を有する化合物の例は、二つまたは三つ以上のヒドロキシ基、チオール基またはアミノ基を含む化合物である。具体的なものとしては、以下のタイプの化合物が使用し得る。

二つの活性水素原子を有する化合物：

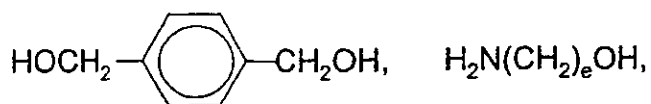
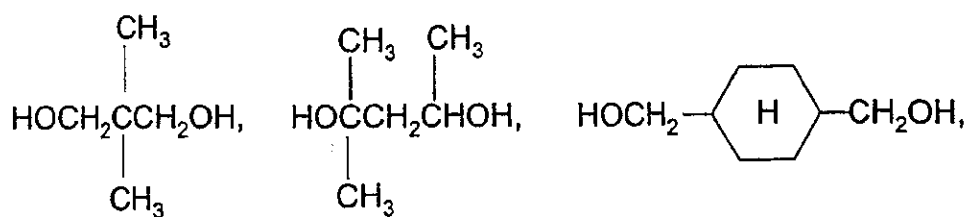
【 0 0 1 4 】

20

【 化 4 】



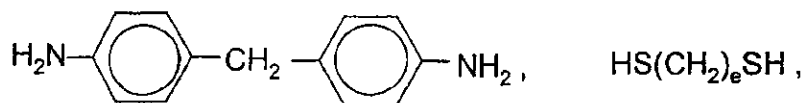
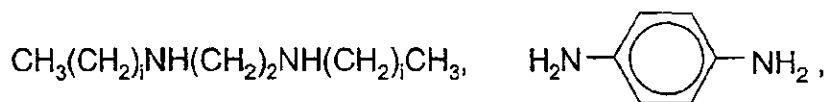
30



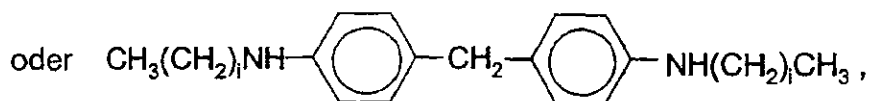
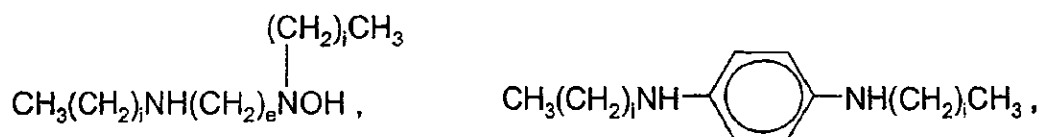
40

【 0 0 1 5 】

【 化 5 】



10



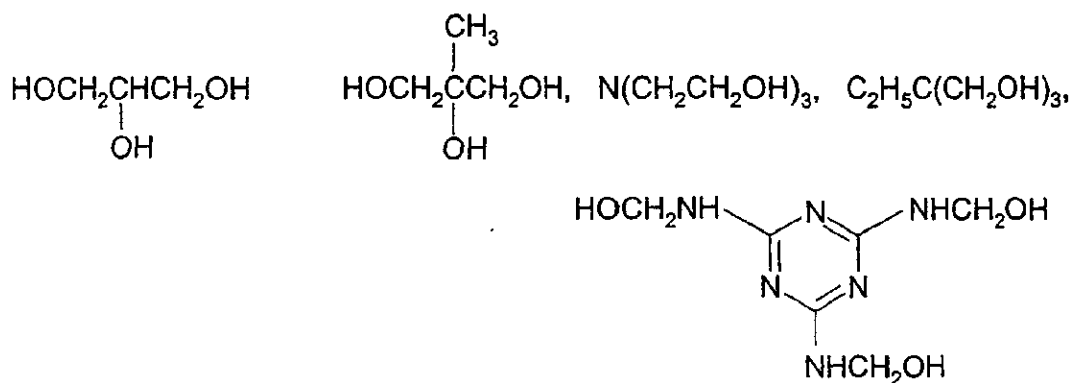
20

上記式中において、e は 1 ~ 20 の整数であり、f、g 及び h はそれぞれ 1 ~ 50 の整数であり、j、k 及び l はそれぞれ 1 ~ 100 の整数でありそして i は 0 ~ 20 の整数である。

三つの活性水素原子を有する化合物：

【0016】

【化6】

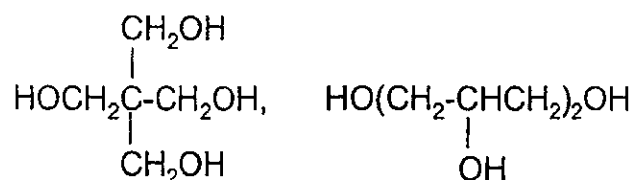


30

四つ以上の活性水素原子を有する化合物：

【0017】

【化7】



40

50

好ましいものは、二つのヒドロキシル基を有する化合物、特に上に示した以下の式
 $\text{HO}(\text{CH}_2)_e\text{OH}$
 で表される化合物である。

【0018】

スキー板用ワックスの物理的及び化学的特性の要件は、雪及び気候の条件によって著しく異なる。イソシアネート成分の適切な選択及びフルオロアルコール及びフッ素不含アルコールもしくはアミンの種類及び量の適切な選択によって、該ウレタン系作用物質の物理的及び化学的特性は幅広い範囲で簡単に変えることができ、必要条件に適合させることができる。また、二種または三種以上の上記のイソシアネートの組み合わせを使用することもできる。長鎖フルオロアルコール C_8F_{17} 及び芳香族イソシアネートは例えば該作用物質の硬度を高め、他方、より短鎖のフルオロアルコール及び適当なフッ素不含アルコール、例えば分枝状 2-エチルヘキシルアルコール及び不飽和オレイルアルコールは、室温で高粘性を示す軟質な作用物質を与える。フルオロアルコールとしては、例えば、 $\text{F}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ の構造を持つ化合物 [^(R) Fluowet (フルオウェット) EA - クラリアント社製、^(R) Zony TAN (ゾニー・タン) - デュポン社製] または $\text{F}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ の構造を持つ化合物 [^(R) Fluorad (フルオラッド) FC - スリーエム社製] を使用することができる。その上、フッ素不含の成分を組み入れることによって、フッ素不含のスキー板用ワックスとの混合性もしくは相容性を得ることができる。トリイソシアネートの代わりにポリイソシアネートを使用することによって、該ワックスの分子量、すなわち耐摩耗性を高めることができる。それとは反対に、トリイソシアネートの代わりにジイソシアネートを使用することによって、分子量を引き下げることができる。上記のトリイソシアネートが単官能性のフッ素化成分及びフッ素不含成分で部分的にのみ飽和された場合は、残りのイソシアネート基を二官能性成分で架橋させて、明らかにより大きい分子量とすることができる。二官能性架橋剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、パーフルオロポリエーテル、 α, ω -官能性ポリシロキサン及び α, ω -官能性炭化水素を使用することができる。架橋剤成分の配合によって、分子量の他、硬度及び溶解性にも影響を与えることができる。軟質フィルムは、例えば α, ω -官能性ポリシロキサン及びパーフルオロポリエーテルによって製造することができ、更にこの際、ポリシロキサンは有機溶剤に対する溶解性を高める。二官能性架橋剤成分の代わりに、イソシアネートは少量の水の添加によっても架橋させることができる。

【0019】

該ウレタン系作用物質の合成は、イソシアネートをアルコール - もしくはアミン成分と 50 ~ 150 の高められた温度下に反応させることによって行われる。複数種の様々なイソシアネートまたはアルコールもしくはアミンを使用する場合は、全ての成分と一緒に仕込むかあるいはこれらの成分を複数の段階に分けて計量添加することができる。該作用物質の粘度及び硬度によっては、不活性溶剤の添加が必須である場合がある。反応速度が遅い成分の場合には、アミン (例えば 1, 4-ジアザ (2, 2, 2) ビシクロオクタン) または錫有機化合物 (例えば錫オクタート) などの公知触媒の添加によって反応を加速することができる。反応の経過は、IR 分光分析により 2275 ~ 2265 cm^{-1} のイソシアネート基の信号から求める。

【0020】

本発明によるウレタン系スキー板用ワックスは様々な方法で使用することができる。該ワックスは、一種または複数種の有機溶剤中の溶液 (好ましくは 0.5 ~ 5% の濃度) または固形品としてスキー板に塗ることができる。溶液の形で該ワックスを使用すべき場合には、フッ素含有率に依存して適切な溶剤を選択しなければならない。フッ素含有率が高い場合は、例えばパーフルオロヘキサン、1H-パーフルオロヘキサンまたはフリーゲン (Freon) タイプの物などのフッ素化系溶剤を使用する必要がある。フッ素含有率が低い場合は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルまたは THF などの非フッ素化系

溶剤も適切である。また、二種または三種以上の溶剤からなる混合物も使用し得る。更に、該作用物質を懸濁物または分散物の形で使用することも可能である。

【0021】

ここに記載のフッ素化された作用物質は、スキー板用ワックスとしてだけではなく、様々なタイプの表面、例えば金属、プラスチック及びガラスなどの表面のコーティングにも適している。このようにコーティングすることによって疎水及び疎油性の膜が相応する表面上に塗られ、摩擦を著しく減少させる。現在の技術水準で知られる全てのフッ素含有スキー板用ワックスと比較して、ここに記載のウレタン系作用物質は、本質的により大きい分子量を有する。高分子量の化合物は、分子量が小さい物と比較してスキー板上で向上された耐摩耗性を有し、よってワックス層はより長距離のスキー板の搬送を耐えることができる。該作用物質中へのフッ素不含アルコール及びアミン成分の配合は、フッ素不含のスキー板用ワックス成分との混合性並びにスキー板表面の材料との馴染み性が得られるという利点を供する。

10

【0022】

【実施例】

以下の一般的調製手順に従い合成された四つの例を記載する。以下に示す成分を、攪拌機、還流冷却器及び加熱浴を備えた500ml フラスコ中に一緒に秤量して入れそして以下に示す温度において窒素雰囲気下に攪拌しながら反応させた。反応の完了はIR分光分析によって監視した。

例1：作用物質A

20

266 g 1,1,2,2- テトラヒドロパーフルオロデカノール((R) Fluowet
EA, クラリアント社製)
50 g トルエンジイソシアネート
100 g 酢酸ブチル
条件：125 °C、12時間

例2：作用物質B

240 g 1,1,2,2- テトラヒドロパーフルオロデカノール((R) Fluowet
EA, クラリアント社製)
100 g (R)Desmodur (デスモジュール) N 3300 (バイエル社製)
100 g 酢酸ブチル
条件：125 °C、10時間

30

例3：作用物質C

160 g 1,1,2,2- テトラヒドロパーフルオロデカノール((R) Fluowet
EA, クラリアント社製)
100 g (R)Desmodur N 3300 (バイエル社製)
17 g ポリグリコール200
100 g 酢酸ブチル
条件：125 °C、10時間

例4：作用物質D

120 g 1,1,2,2- テトラヒドロパーフルオロデカノール((R) Fluowet
EA, クラリアント社製)
48 g ラウリルアルコール
150 g (R)Desmodur N 3300 (バイエル社製)
25 g ポリグリコール200
100 g 酢酸ブチル
条件：125 °C、10時間

40

使用するために、上記の作用物質を酢酸ブチル中に5重量%の量で溶解した。この溶液を用いて応用技術試験を行った。

【0023】

スキー板上での試験はこのような試験を専門とする技術者により行う。任意に使用できる

50

複数のスキー板を標準ワックスを用いて処理する。このように処理されたスキー板で、各々のスキー板当たり5回づつ試験トラックを滑走する。最低タイムと最高タイムを除き、残りを平均する。この値を各々のスキー板対のゼロ値とする。ワックスを除去した後、これらのスキー板を被試験ワックスで処理しそして同じ試験トラックを再び5回滑走する。測定されたタイムを上述と同じように処理した。各々のスキー板対について、得られた平均値をゼロ値と比較しそしてそれから百分率で表した変動を求めた。負の差異は被試験ワックスのタイムがより短かったことを示し、それゆえより良好でかつより速い滑走性を意味する。

【0024】

なおスキー板は、先ず、パラフィンとフッ素からなるワックス混合物（例えばS t a r t
(スタート) S F 40) でワックスがけし、次いで標準フッ素系ワックス（例えばS t
a r t S F 70) もしくは本発明によるフッ素化系ウレタンでワックスがけした。例1

気温： - 0 . 6
雪温度： - 0 . 9
大気湿度： 90 %
試験時間： 夕方
その他： 湿った新雪，降雪
フッ素系作用物質： 作用物質 B 作用物質 A
差異： - 1 . 8 % ± 0 %

10

20

例2：
気温： - 3 . 4
雪温度： - 6 . 9
大気湿度： 90 %
試験時間： 昼
その他： 低温の新雪
フッ素系作用物質： 作用物質 B
差異： - 1 . 3 %

例3：
気温： - 1 . 5
雪温度： - 2 . 0
大気湿度： 88 %
試験時間： 夕方
その他： 湿った新雪、降雪
フッ素系作用物質： 作用物質 C 作用物質 D
差異： + 0 . 5 % ± 0

30

【国際公開パンフレット】

(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
20. Dezember 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/96437 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 18/28, (72) Erfinder; und
1879, C09D 175/04, C09G 3/00 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROTTENMÜLLER,
Ralf (DE/DE), Brücknerstrasse 45, 84489 Burg hausen
(DE); SCHMITT, Norbert (DE/DE); Algenlecker Strasse
1, 84508 Burgkirchen (DE); PROBST, Anton (DE/DE);
Erlenskrasse 15, 84567 Erlbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06527

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juni 2001 (08.06.2001) (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, NO, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 29 623 8, 13. Juni 2000 (15.06.2000) 1DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von Zur Erklärung der Zweifelschleifen-Codes und der anderen
US): FLARIANT GMBH (DE/DE), Brühlstrasse 50, Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
65929 Frankfurt am Main (DE). ("Marks and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LUBRICATING AGENT CONTAINING FLUORINATED URETHANE

(54) Bezeichnung: GLEITMITTEL ENTHALTEND FLUORIERTE URETHANE

(57) Abstract: The invention relates to a lubricating agent containing fluorinated urethane produced by reacting a) compounds of formula (1): R-X-A-H, wherein R represents a perfluoroalkyl group with 1 to 20, preferably 4 to 16 C-atoms, X C₁-C₄alkylene, -CON(R¹)-Q- or -SO₂N(R¹)-Q-, R¹ represents hydrogen or C₁-C₄alkyl, Q C₂-C₄alkylene and A -O-, -S- or -N(R¹)-, or mixtures of compounds of formula (1) with compounds of formula (2): R-X-A-H, wherein R represents C₁-C₂₀alkyl preferably C₄-C₁₆alkyl and X and A have the cited designations for the formula (1), b) trisocyanate and c) compounds provided with at least two active H-atoms.

(57) Zusammenfassung: Gleitmittel enthaltend fluorierte Urethane, hergestellt durch Umsetzung von a) Verbindungen der Formel (1): R-X-A-H, worin R eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 16, C-Atomen, X C₁-C₄-Alkyl, -CON(R¹)-Q- oder -SO₂N(R¹)-Q-, R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, Q C₂-C₄-Alkyl und A -O-, -S- oder -N(R¹)- bedeuten, oder Mischungen von Verbindungen der Formel (1) mit Verbindungen der Formel (2): R-X-A-H, worin R C₁-C₂₀-Alkyl vorzugsweise C₄-C₁₆-Alkyl bedeutet und X und A die für die Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, b) Trisocyanaten und c) Verbindungen mit mindestens zwei aktiven H-Atomen.

WO 01/96437 A1

WO 01/96437

PCT/EP01/06527

I

Beschreibung

Gleitmittel enthaltend fluorierte Urethane

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung fluorhaltiger Urethane als Gleitmittel für Ski.

Skiwaxse werden eingesetzt um die Gleiteigenschaften von Ski zu verbessern.

Konventionelle Skiwaxse enthalten im allgemeinen höhermolekulare

- 10 Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Fettsäuren, Fettsäureester und Fettalkohole oder Mischungen dieser und ähnlicher Verbindungen. Als äußerst effektive Skiwaxse haben sich bestimmte fluorierte Verbindungen erwiesen, die besonders im Hochleistungssport zum Einsatz kommen. Der Grund für die hohe Effektivität fluorierter Waxse ist die Beschichtung des Skis mit einer fluorierten
- 15 Oberfläche mit sehr niedriger Oberflächenspannung, wodurch die Reibung stark vermindert wird. Durch Beschichten mit Fluorchemikalien lässt sich die Oberflächenspannung von z.B. Polyethylen (31 dyn/cm) auf Werte von 6-18 dyn/cm herabsetzen. Der Wert von 6 dyn/cm wird bei einer Oberfläche erreicht, die aus perfekt orientierten
- 20 CF_3 -Gruppen aufgebaut ist.

Es sind bereits einige fluorierte Verbindungen bekannt, die als Gleitmittel für Ski eingesetzt werden können. WO 89/10950 beschreibt beispielsweise den Zusatz von PTFE-Mikropulver zu nicht fluorierten Skiwachsen. Das Molegewicht des PTFE

25 liegt bevorzugt bei 50.000 - 400.000 g/mol und die Teilchengröße bei kleiner 15 μm .

In EP 0 132 879 wird die Synthese von länger-kettigen Perfluoralkanen der Formel $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ beschrieben, sowie deren Verwendung als Gleitmittel für Oberflächen.

30

In EP 0 444 752 wird die Verwendung fluorierter Diblockverbindungen der allgemeinen Formel $\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{H}$ mit $n = 3-15$ und $m = 5-23$ als Skiwachs

WO 01/96437

PCT/EP01/06527

2

beschrieben. Diese Verbindungen weisen den Vorteil auf, dass sie durch den Kohlenwasserstoffblock mit nicht fluorierten Paraffin-Wachsen verträglich sind.

DE 4 139 785 beschreibt Oligomere von fluorierten Olefinen der Formel

$F(CF_2)_n-CH=CH_2$. Das Produkt kann durch radikalische Oligomerisierung der

- 5 genannten Olefine hergestellt werden und eignet sich als Schmier- und Gleitmittel für verschiedene Oberflächen.

Skiwaxse können mit verschiedenen Zusätzen versehen werden, um die durch die Reibung entstehende elektrostatische Aufladung zu verhindern, die zu einem

- 10 Anhaften eines Wasserfilms führen kann. So beschreibt CH 660 018

beispielsweise die Verwendung von Graphit zur Erhöhung der Leitfähigkeit.

Es wurde nun gefunden, dass auch fluorierte Urethane als Skiwaxse eingesetzt werden können.

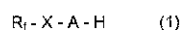
15

Gegenstand der Erfindung sind Gleitmittel, die ein fluoriertes Urethan enthalten.

Dieses fluorierte Urethan wird erhalten durch Umsetzung von

a) Verbindungen der Formel 1

20

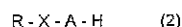


worin R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 16, C-Atomen,

X C₂-C₄-Alkyl, -CON(R¹)-Q- oder -SO₂N(R¹)-Q-, R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-

- 25 Alkyl, Q C₂-C₄-Alkyl und A -O-, -S- oder -N(R¹)- bedeuten, oder Mischungen

von Verbindungen der Formel 1 mit Verbindungen der Formel 2



- 30 worin R C₁-C₂₀-Alkyl vorzugsweise C₄-C₁₆-Alkyl bedeutet und X und A die für die Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben,

b) Trisocyanaten und

WO 01/96437

PCT/EP01/06527

3

c) Verbindungen mit mindestens zwei aktiven H-Atomen.

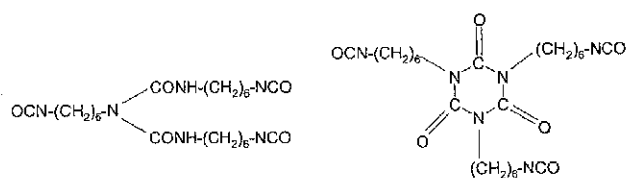
In der Formel 1 kann R₁ eine gerade oder verzweigte Perfluoralkylgruppe sein.

Üblicherweise enthalten diese Gruppen ausschließlich Fluoratome, doch können

- 5 diese Perfluoralkylgruppen auch eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen oder Chloratomen enthalten. Neben Verbindungen der Formel 1 mit ausschließlich Perfluoralkylgruppen kommen auch Mischungen mit den analogen Verbindungen der Formel 1 in Frage, die anstelle der Perfluoralkylgruppe eine Alkylgruppe enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel 1, worin A
- 10 Sauerstoff, Q und X Ethylen und R¹ Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl bedeuten.

Als trifunktionelle Isocyanate können beispielsweise Trimerisierungsprodukte von aliphatischen Diisocyanaten und trifunktionelle aromatische Isocyanate der folgenden Formeln eingesetzt werden:

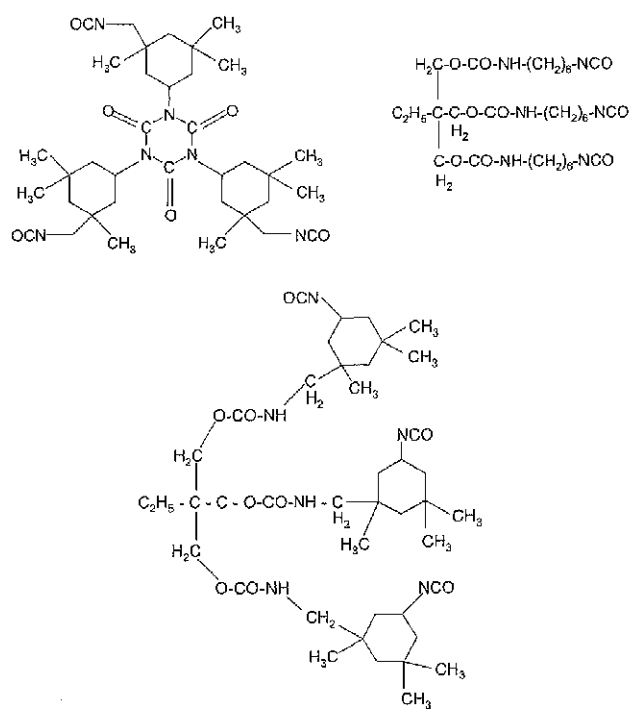
15



WO 01/96437

4

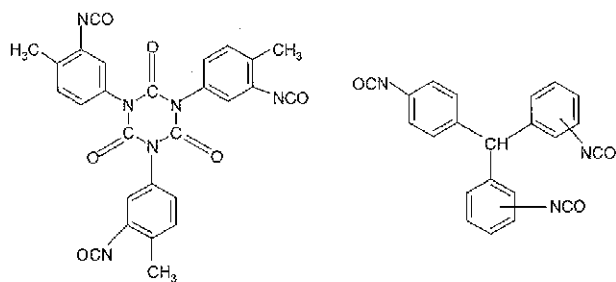
PCT/EP01/06527



WO 01/96437

5

PCT/EP01/06527



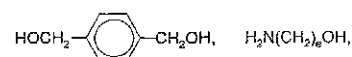
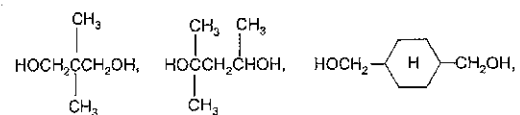
Beispiele für Verbindungen mit mindestens zwei aktiven H-Atomen sind

- 5 Verbindungen die zwei oder mehr Hydroxygruppen, Thiolgruppen oder Aminogruppen enthalten. Im einzelnen kommen hier folgende Typen von Verbindungen infrage:

Verbindungen mit zwei aktiven H-Atomen:

- 10
- $$\begin{array}{llll} \text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}, & \text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}, & \text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H}, & \text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}, \\ \text{HO}[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n\text{H} & \text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n-(\text{CH}_2)_3-\text{OH} & & \\ \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2 & & & \end{array}$$

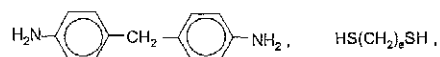
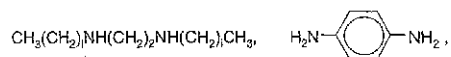
15



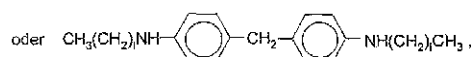
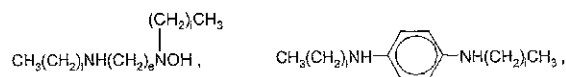
WO 01/96437

6

PCT/EP01/06527



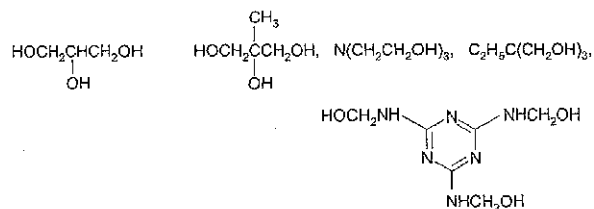
5



- 10 In diesen Formeln bedeutet e eine ganze Zahl von 1 bis 20, f, g und h jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 50, j, k und l jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 100 und i eine ganze Zahl von 0 bis 20.

Verbindungen mit drei aktiven H-Atomen:

15

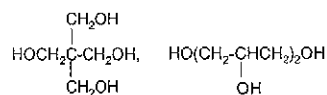


Verbindungen mit mehr als drei aktiven H-Atomen:

WO 01/96437

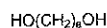
PCT/EP01/06527

7



Bevorzugt sind Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen, insbesondere Verbindungen der oben angegebenen Formel

5



Je nach Schnee und Wetterbedingungen sind die Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Skiwachses stark unterschiedlich. Durch geeignete Wahl der Isocyanatkomponente sowie der Art und Menge des Fluoralkohols und der fluorfreien Alkohole bzw. Amine lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Urethan-Wirkstoffs in weiten Grenzen leicht variieren und an die Erfordernisse anpassen. Es können auch Kombinationen von zwei oder mehreren der beschriebenen Isocyanate eingesetzt werden. Langkettige Fluoralkohole $\geq \text{C}_8\text{F}_{17}$ und aromatische Isocyanate erhöhen z.B. die Härte des Wirkstoffs, während kürzere Fluoralkohole und geeignete fluorfreie Alkohole wie etwa der verzweigte 2-Ethylhexylalkohol und der ungesättigte Oleylalkohol weiche, bei Raumtemperatur hochviskose Wirkstoffe ergeben. Als Fluoralkohole können z.B. Verbindungen der Struktur $\text{F}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ([®]Fluowet EA - CLARIANT, [®]Zony TAN - DUPONT) oder $\text{F}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ([®]Fluorad FC - 3M) verwendet werden. Durch den Einbau fluorfreier Komponenten kann zudem eine Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit mit fluorfreien Skiwachsen erzielt werden. Durch die Verwendung von Polyisocyanaten anstelle von Triisocyanaten kann das Molgewicht und damit die Abriebbeständigkeit des Wachses erhöht werden. Durch Verwendung von Di- anstelle von Triisocyanaten kann das Molgewicht dagegen herabgesetzt werden. Werden die beschriebenen Triisocyanate nur teilweise mit monofunktionellen fluorierten und fluorfreien Komponenten abgesättigt, so können die verbleibenden Isocyanatgruppen mit bifunktionellen Komponenten zu deutlich höheren Molgewichten vernetzt werden. Als bifunktionelle Vernetzer kommen z.B.

WO 01/96437

8

PCT/EP01/06527

Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polytetramethylenglykol, Perfluorpolyether, α,ω -funktionelle Polysiloxane und α,ω -funktionelle Kohlenwasserstoffe in Frage.

Der Einbau einer Vernetzkomponente bietet die Möglichkeit neben dem Molekulargewicht auch die Härte und die Löslichkeit zu beeinflussen. Weiche Filme

- 5 können z.B. durch α,ω -funktionelle Polysiloxane und Perfluorpolyether hergestellt werden, wobei Polysiloxane zudem die Löslichkeit in organischen Lösemitteln erhöhen. Anstelle der bifunktionellen Vernetzkomponenten können die Isocyanate auch durch Zugabe geringer Mengen Wasser vernetzt werden.
- 10 Die Synthese der Urethan-Wirkstoffe erfolgt durch Umsetzung des Isocyanats mit den Alkohol- bzw. Amin-Komponenten bei erhöhten Temperaturen von 50 - 150°C. Werden mehrere verschiedene Isocyanate oder Alkohole bzw. Amine verwendet, so können alle Komponenten zusammen vorgelegt werden oder die Komponenten in mehreren Stufen zudosiert werden. Je nach Viskosität und Härte
- 15 des Wirkstoffes kann der Zusatz von inerten Lösemitteln notwendig sein. Bei langsam reagierenden Komponenten kann die Reaktion durch Zugabe von bekannten Katalysatoren wie Aminen (z.B. 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctan) oder Zinnorganischen-Verbindungen (z.B. Zinnocet) beschleunigt werden. Der Verlauf der Reaktion wird
- 20 IR-Spektroskopisch über das Signal der Isocyanatgruppe bei 2275 - 2265 cm^{-1} bestimmt.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Urethan-Skiwachse kann auf verschiedene Arten erfolgen. Das Wachs kann als Lösung in einem oder

- 25 mehreren organischen Lösemitteln, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 - 5% oder als Feststoff auf den Ski aufgebracht werden. Soll das Wachs in Form einer Lösung verwendet werden, muss ein geeignetes Lösungsmittel gewählt werden, abhängig vom Fluorgehalt. Bei hohem Fluorgehalt kann es erforderlich sein fluoridierte Lösemittel wie z.B. Perfluorhexan, 1H-Perfluorhexan oder Frigen-
- 30 Typen zu verwenden. Bei niedrigem Fluorgehalt eignen sich auch nicht fluoridierte Lösemittel wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat oder THF. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Lösungsmitteln eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich den Wirkstoff in Form einer Suspension oder Dispersion anzuwenden.

WO 01/96437

PCT/EP01/06527

9

Die beschriebenen fluorierten Wirkstoffe eignen sich nicht nur als Skiwachse, sondern außerdem zur Beschichtung von Oberflächen der verschiedensten Art wie z.B. Metall, Kunststoff und Glas. Durch die Beschichtung wird ein hydro- und oleophober Film auf die entsprechende Oberfläche aufgebracht, der die Reibung stark herabsetzt. Im Vergleich zu allen nach dem derzeitigen Stand der Technik bekannten fluorhaltigen Skiwachsen weisen die hier beschriebenen Urethan-Wirkstoffe ein wesentlich höheres Molekulargewicht auf. Höhermolekulare Verbindungen besitzen im Vergleich zu niedermolekularen eine bessere Abriebbeständigkeit auf dem Ski, so dass die Haltbarkeit der Wachsschicht über eine größere mit dem Ski zurückgelegte Distanz gegeben ist. Der Einbau fluorfreier Alkohol- und Aminkomponenten in den Wirkstoff bietet den Vorteil, dass eine Mischbarkeit mit fluorfreien Skiwachskomponenten und zudem eine Verträglichkeit mit dem Material der Skioberfläche gegeben ist.

15 Beispiele

Es werden vier Beispiele beschrieben, die nach folgender allgemeinen Vorschrift synthetisiert wurden. Die angegebenen Komponenten wurden in einem 500 ml Kolben mit Rührwerk, Rückflusskühler und Heizbad zusammengewogen und bei der angegebenen Temperatur unter N₂-Atmosphäre unter Rühren reagiert. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde mittels IR-Spektroskopie kontrolliert.

Beispiel 1: Wirkstoff A

266 g 1,1,2,2-Tetrahydroperfluordecanol ([®]Fluowet EA, CLARIANT)
 50 g Toluoldiisocyanat
 100 g Butylacetat
 Bedingungen: 125°C, 12 h

Beispiel 2: Wirkstoff B

240 g 1,1,2,2-Tetrahydroperfluordecanol ([®]Fluowet EA, CLARIANT)
 100 g [®]Desmodur N 3300 (BAYER)
 100 g Butylacetat
 Bedingungen: 125°C, 10 h

WO 01/96437

PCT/EP01/06527

10

Beispiel 3: Wirkstoff C

160 g 1,1,2,2-Tetrahydroperfluordecanol ([®]Fluowet EA, CLARIANT)100 g [®]Desmodur N 3300 (BAYER)

17 g Polyglykol 200

5 100 g Butylacetat

Bedingungen: 125°C, 10 h

Beispiel 4: Wirkstoff D

120 g 1,1,2,2-Tetrahydroperfluordecanol ([®]Fluowet EA, CLARIANT)

10 48 g Laurylalkohol

150 g [®]Desmodur N 3300 (BAYER)

25 g Polyglykol 200

100 g Butylacetat

Bedingungen: 125°C, 10 h

15

Für die Anwendung wurden die Wirkstoffe zu 5 Gew.-% in Butylacetat gelöst. Die anwendungstechnischen Ausprüfungen wurden mit diesen Lösungen durchgeführt.

Applikation

- 20 Die Ausprüfungen auf Skiern werden von Serviceleuten, die spezialisiert auf solche Tests sind, ausgeführt. Die zur Verfügung stehenden Skier werden mit einem Bezugswachs präpariert. Mit so präparierten Skiern wird je fünfmal über die Teststrecke gelaufen. Die schlechtesten bzw. besten Zeiten werden gestrichen und der Rest gemittelt. Dies ergibt die Nullwerte je Skipaar. Nach dem
- 25 Entwachsen werden die Ski mit den zu testenden Wachsen präpariert und die selbe Teststrecke wieder fünfmal gelaufen. Mit den gemessenen Zeiten wurde, wie oben beschrieben, verfahren. Die resultierenden Mittelwerte wurden in Bezug zu den Nullwerten je Skipaar gesetzt und daraus die prozentuale Veränderung ermittelt. Eine negative Differenz bedeutet eine kürzere Zeit für das zu testende
- 30 Wachs und damit ein besseres und schnelleres Laufverhalten.
- Die Skier wurden zuerst mit einer Wachsmischung aus Paraffin und Fluor (z.B.: Start SF 40) gewachst und anschließend mit Standardfluorwachsen (z.B.: Start SF 70) bzw. mit den erfindungsgemäßen fluorierten Urethanen.

WO 01/96437

11

PCT/EP01/06527

Beispiel 1

	Lufttemperatur:	- 0,6°C	
	Schneetemperatur:	- 0,9°C	
5	Luftfeuchtigkeit:	90 %	
	Testzeit:	Abend	
	Sonstiges:	feuchter Neuschnee, Schneefall	
	Fluorwirkstoff:	Wirkstoff B	Wirkstoff A
	Differenz:	- 1,8 %	± 0 %

10

Beispiel 2:

	Lufttemperatur:	- 3,4°C	
	Schneetemperatur:	- 6,9°C	
15	Luftfeuchtigkeit:	90 %	
	Testzeit:	Mittag	
	Sonstiges:	kalter Neuschnee	
	Fluorwirkstoff:	Wirkstoff B	
	Differenz:	- 1,3 %	

20

Beispiel 3:

	Lufttemperatur:	- 1,5°C	
	Schneetemperatur:	- 2,0°C	
25	Luftfeuchtigkeit:	88 %	
	Testzeit:	Abend	
	Sonstiges:	feuchter Neuschnee, Schneefall	
	Fluorwirkstoff:	Wirkstoff C	Wirkstoff D
	Differenz:	+ 0,5 %	± 0 %

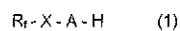
WO 01/96437

12

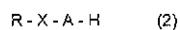
PCT/EP01/06527

Patentansprüche:

1. Gleitmittel enthaltend fluorierte Urethane, hergestellt durch Umsetzung von
- 5 a) Verbindungen der Formel 1



- 10 worin R_f eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 16, C-Atomen,
 X C₂-C₄-Alkyl, -CON(R¹)-Q- oder -SO₂N(R¹)-Q-, R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-
 Alkyl, Q C₂-C₄-Alkyl und A -O-, -S- oder -N(R¹)- bedeuten, oder Mischungen
 von Verbindungen der Formel 1 mit Verbindungen der Formel 2



- 15 worin R C₁-C₂₀-Alkyl vorzugsweise C₄-C₁₆-Alkyl bedeutet und X und A die für die
 Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben,

- b) Trisocyanaten und
- 20 c) Verbindungen mit mindestens zwei aktiven H-Atomen.
2. Gleitmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein
 Skiwachs handelt.
- 25 3. Verwendung des Gleitmittels nach Anspruch 1 als Feststoff, Lösung oder
 Suspension in einem geeigneten Lösemittel.
4. Verwendung des Gleitmittels nach Anspruch 1 als Einzelkomponente oder
 als Mischung mit einem oder mehreren andersartigen fluorierten oder fluorfreien
 30 Komponenten.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/06527
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/28 C08G18/79 C09D175/04 C09G3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Main/in documentation searched (classification system to be used by classification symbols) IPC 7 C08G C09D C09G C10H		
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.
X	US 5 989 698 A (MROZINSKI JAMES S ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) example 3 column 1, line 33 - column 2, line 53	1, 3, 4
X	US 4 792 354 A (MATSUO MASASHI ET AL) 20 December 1988 (1988-12-20) example 6 column 2, line 20 - column 13, line 66	1, 3, 4
A	US 5 502 225 A (KLEINER EDUARD K ET AL) 26 March 1996 (1996-03-26) column 3, line 26 - column 7, line 44 examples 3, 6	1-4
☐ 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 doubt on priority claims or which is filed in relation to the publication date of another claim or other specific reason (as specified) "O" document relating 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 "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate 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 combinations being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 August 2001		Date of mailing of the international search report 04/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 10 Patentstein 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31) -70 340-2000, Tx. 01 651 40 00 Fax (+31) -70 340 3018		Authorized officer Neugebauer, U

Form PCT/IS 62/99 (November 1999) July 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/EP 01/06527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US 5989698 A	23-11-1999	AU 4818197 A CN 1245445 A EP 0956148 A WO 9834718 A US 2001000183 A	26-08-1998 23-02-2000 17-11-1999 13-08-1998 05-04-2001
US 4792364 A	20-12-1988	JP 2502059 B JP 62181385 A CA 1287354 A DE 3788439 D DE 3788439 T EP 0231927 A	29-05-1996 08-08-1987 06-08-1991 27-01-1994 07-07-1994 12-08-1987
US 5502225 A	26-03-1996	WO 9411468 A US 5571779 A	26-05-1994 05-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/06527
A. KLASSENUMMERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G13/28 C08G18/79 C09D175/04 C09G3/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE CODES Recherchierte Mindestanforderungen (Klassifikationssymbole und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09D C09G C10M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestanforderungen gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Codes fallen		
Während der internationalen Recherche herausgegebene elektronische Datenbanken (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbeispiele) EPO-Internal, MPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in der Tabelle kommenden Teile	Bez. Abgrenzung für
X	US 5 989 698 A (MROZINSKI JAMES S ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) Beispiel 3 Spalte 1, Zeile 33 -Spalte 2, Zeile 53	1,3,4
X	US 4 792 354 A (MATSUO MASASHI ET AL) 20. Dezember 1988 (1988-12-20) Beispiel 6 Spalte 2, Zeile 20 -Spalte 13, Zeile 66	1,3,4
A	US 5 502 225 A (KLEINER EDUARD K ET AL) 26. März 1996 (1996-03-26) Spalte 3, Zeile 26 -Spalte 7, Zeile 44 Beispiele 3,6	1-4
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Stets Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von eingereichten Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den aktuellen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Kategorie auszuwählen ist "C" Altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die gegeben ist, oder Prioritätsanspruch durch einen anderen Anmelder im Forschungsgebiet getrennt von der Veröffentlichung liegt, werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (z.B. ausgetauscht) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine vorläufige Offenlegung einer Erfindung, eine Ausschreibung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die von dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beantragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht korrespondiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Erweise angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die besondere Erwähnung nach dem Anspruch der Veröffentlichung erhält, ist neu oder ein erheblicher Fortschritt beinhaltet "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die besondere Erwähnung nach dem Anspruch der Veröffentlichung erhält, ist neu oder ein erheblicher Fortschritt beinhaltet "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abgeschlossen am internationalen Recherchenbüro
28. August 2001		04/09/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 5010, München 2 NL-2000 LE Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2240, Tx: 31 651 89011 Fax: (+31-70) 340-2010		Rechtsanwalt der Recherchenbehörde Neugebauer, U

Formblatt PCT/EP 2001 (Blatt 2) (1.1.1999)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Abkürzungen	
Ausgaben 70. Vertriebsstellen, die zur selben Patentfamilie gehören				PCT/EP 01/06527	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentsymbol	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
US 5989698 A	23-11-1999	AU 4818197 A	26-08-1998		
		CN 1245445 A	23-02-2000		
		EP 0956148 A	17-11-1999		
		WO 9834718 A	13-08-1998		
		US 2001000183 A	05-04-2001		
US 4792354 A	20-12-1988	JP 2502059 B	29-05-1996		
		JP 62181385 A	08-08-1987		
		CA 1287354 A	06-08-1991		
		DE 3788439 C	27-01-1994		
		DE 3788439 T	07-07-1994		
US 5502225 A	26-03-1996	WO 9411468 A	26-05-1994		
		US 5571779 A	05-11-1996		

フロントページの続き

(72)発明者 グロッテンミュラー・ラルフ

ドイツ連邦共和国、ブルクハウゼン、ブルックナー・ストラーゼ、4 3

(72)発明者 シュミット・ノルベルト

ドイツ連邦共和国、ブルクキルヒェン、アルトゲンドルファー・ストラーゼ、1

(72)発明者 プロップスト・アントン

ドイツ連邦共和国、エアルバッハ、エアレン・ストラーゼ、1 5

F ターム(参考) 4J034 BA02 CA02 CA03 CA14 CA15 CA17 CA32 CB01 CB03 CB04
CB05 CB07 CB08 CC11 CC12 CC22 CC26 CC30 CC35 CC45
CC52 CC61 CC62 CC67 CD08 CD12 CD15 HA01 HA08 HA13
HB05 HC06 HC12 HC16 HC22 HC26 HC35 HC46 HC52 HC61
HC65 HC69 HC71 HC73 JA02 RA03