(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
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/016370 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08G 18/38, C08K 3/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02990

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. August 2002 (09.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 39 451.9 10. August 2001 (10.08.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CHEMIEWERK BAD KÖSTRITZ GMBH** [DE/DE]; Heinrichshall, 07586 Bad Köstritz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **TSCHRITTER, Hartmut** [DE/DE]; An der Kastanie 3, 07546 Gera (DE). **KNÖLLE, Gabriele** [DE/DE]; Am Rosenhügel 11, 07586 Bad Köstritz (DE). **OEHLERT, Hannelore** [DE/DE]; Rudolf-Seiffert-Strasse 24, 10369 Berlin (DE). **OTTOW, Manfred** [DE/DE]; Walporzheimer Strasse 24, 13465 Berlin (DE). **RÜBNER, Joachim** [DE/DE]; Liebermannstrasse 119, 13088 Berlin (DE).

(74) Anwalt: **BOECKH, Tobias**; HERTIN, Anwaltssozietät, Kurfürstendamm 45/55, 10707 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING SILICIC ACID/POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KIESELSÄURE/POLYURETHAN-NANOKOMPOSITEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing silicic acid/polyurethane nanocomposites. Water contained in aqueous silicic acid colloids is replaced by one or more organic compounds that carry one or more hydroxyl groups, these compounds being so-called oligoether polyols, polyether polyols, polyether ester polyols, polyester polyols or mixtures thereof. These polyols dispose of, due to their structure, a specific hydrophilic balance that is dependent on the proportion of hydrophilic monomer structural elements, with regard to the entirety of alkylene oxide units, and on the number of OH terminal group functions. The hydrophilic polyol structural elements and the OH terminal groups ensure the long-time stability of the nano distribution of the polysilicic acid in the polymeric matrix during reactions and in the produced materials. The nano-scale distribution of the silicic acid in the composites determines the technically valuable properties of the inorganic-organic nanocomposites.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure/Polyurethan-Nanocompositen. In wässrigen Kieselsäurekolloiden enthaltenes Wasser wird durch ein oder mehrere Hydroxylgruppen tragende organische Verbindungen, sog. Oligo- und Polyether-, Polyetherester-, Polyesterpolyole bzw. deren Mischungen ersetzt. Diese Polyole verfügen strukturbestimmt über eine spezifische Hydrophiliebalance, die vom Anteil hydrophiler Monomerbausteine, bezogen auf die Gesamtheit von Alkylenoxideinheiten, und der Anzahl an OH-Endgruppenfunktionen abhängig ist. Die hydrophilen Polyolbausteine und die OH-Endgruppen gewährleisten die Lang-zeitstabilität der Nanoverteilung der Polykieselsäure in der polymeren Matrix wäh-rend der Reaktionen und in den erzeugten Materialien. Die nanoskalierte Verteilung der Kieselsäure in den Verbunden bedingt die technisch wertvollen Eigenschaften der anorganisch-organischen Nanocomposite.

WO 03/016370 A1

Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure/Polyurethan-Nanokompositen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure/Polyurethan-Nanaocompositen.

Die Erfindung hat das Ziel, Kieselsäurekolloide unter Erhalt der nanoteiligen Korngröße von Polykieselsäuren gemeinsam mit organischen Komponenten wie Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen oder Polyetheresterpolyolen in situ mit Polyisocyanaten in Kieselsäure/Polyurethan-Nanocomposite zu überführen.

Unter Nutzung der funktionellen Gruppen der organischen Komponenten werden durch Polyadditionsreaktion mit mehrwertigen Isocyanaten in situ Polyurethansysteme erzeugt. Die entstehenden, kolloidale Kieselsäure enthaltenden Polyurethane können in Abhängigkeit von der Rezeptierung in Hart-, Weich- und Integralschaumstoffe, kompakte Elastomere und elastische Folien überführt werden. Aus der nanoskalierten Verteilung der Kieselsäure im Polyurethan folgen neue Eigenschaftsprofile der erzeugten Werkstoffe. Sie betreffen insbesondere die Verbesserung des dynamisch-mechanischen Verhaltens, die Hydrophiliebalance, die Permeationseigenschaften oder das Brandverhalten.

Hintergrund der Erfindung

Zur Kombination von Kieselsäure bzw. Polykieselsäuren mit Polymeren stehen grundsätzlich vier verschiedene Möglichkeiten offen. Zum einen kann Wasserglas

als Kieselsäurelieferant dienen. Des weiteren können feste, fein verteilte Kieselsäuren wie hochdisperse Kieselsäuren, mikronisierte Kieselgele, Aerosile, Aerogele oder Zeolithpulver oder ähnliche Handelsprodukte als Füllstoffe in Kunststoffe eingearbeitet werden. Ein dritter Weg besteht darin, organische Siliziumverbindungen als *carrier* für den Kieselsäureeinbau zu verwenden. Schließlich werden wässrige Kieselsole als potentielle Partner bei der Herstellung von Kieselsäure / Polymer-Verbunden beschrieben.

Die Erzeugung von Organo-Mineralsystemen aus wässrigen Lösungen von Alkalisilikaten (Wasserglas) ist auf dem Polyurethangebiet seit langem bekannt (D. Dieterich, Angew. Makromol. Chem. 76/77 (1979) 79; DE-OS 23 59 609 (1973), P. H. Markusch, M. I. Iliopulos, D. Dieterich, Adv. Urethane Sci. Technol. 8 (1981) 263). Hier werden Polyisocyanate in der wässrigen, alkalischen Silikatlösung emulgiert. Die basisch katalysierte Isocyanat/Wasser-Reaktion führt zu einem Polyharnstoffgerüst. Frei werdendes Kohlendioxid härtet das Wasserglas. Es entsteht ein Zweiphasenkunststoff, der letztlich aus einer Polyharnstoffmatrix und einem festen Polykieselsäuregel zusammengesetzt ist. An Stelle von Wasserglas können auch alkalische Kieselsole, Lösungen von Aluminaten, Boraten oder wässrige Dispersionen anderer anorganischer Füllstoffe eingesetzt werden. Wesentliches Merkmal dieser anorganisch-organischen Polyurethansysteme ist deren erhöhte Feuerwiderstandsdauer. Ein zunehmender Gehalt an Füllstoff (Kieselsäure) führt jedoch zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Im Extremfall kommt es zur makroskopischen Entmischung der Komponenten und der Zweiphasenverbund zerfällt.

Wird feinverteilte feste Kieselsäure gemäß US-PS 2,739,076 in Polymere oder Polymervorprodukte eingearbeitet, entstehen anorganisch-organische Blends, deren Füllgrad begrenzt ist. Voraussetzung für die Verbundbildung ist die Mischbarkeit der Komponenten im fluiden Zustand. Dabei ist die große und stark zerklüftete Oberfläche derartiger fester Kieselsäuren nachteilig. So führt z. B. das Einbringen von nur 10 Masseprozent Aerosil 200 in ein niedrigviskoses Alkydharzvorpolykondensat zu einem sehr starken Anstieg der Viskosität und die Möglichkeiten seiner Weiterverarbeitung werden stark eingeschränkt. Das Imprägnieren einer porösen Matrix gelingt nur noch unzureichend, so dass das angestrebte Ziel, ein Verbundmaterial mit verminderter Brennbarkeit zu erzeugen, nicht erreicht wird. So wurde von der Anmelde-

rin festgestellt, dass beispielsweise ein mit einem Aerosil/Alkydharz-Gemisch imprägniertes Holz beim Brandversuch einen mehr als doppelt so hohen Gewichtsverlust und eine um 50% längere Brenndauer aufweist als nicht imprägniertes Holz (siehe hierzu weiter unten). Werden fein verteilte Zeolithe (Natrium-Aluminiumsilikate) als anorganische Komponenten in Verbunden verwendet, ist die Größenordnung des Füllgrades aus einem weiterem Grund begrenzt. Zeolithe nehmen aus der Umgebung intensiv Wasser auf - hierauf beruht ihre Wirkung als Trockenmittel - und die feste Bindung der Wassermoleküle an ihren inneren und äußeren Oberflächen führt zur Beeinträchtigung der Langzeitstabilität der Verbundwerkstoffe. Der Zeolith-Anteil im Verbund sollte 5 Gew.-% nicht überschreiten (R. Becker, Polyurethane, Fachbuchverlag Leipzig (1973) 67).

Während die bisher aufgeführten Methoden zur Erzeugung von Kieselsäure/Polymer-Kompositionen zu festen Mischungen führen, in denen die Größe der Kieselsäureteilchen mehrere bis einige hundert µm beträgt und daraus Tendenzen der makroskopischen Phasensepararation und Entmischung erwachsen, wird für Nanocomposite, die aus Polymeren und nanoskaligen SiO_2-Partikeln bestehen, ein signifikant verbessertes Eigenschaftsprofil beschrieben. Als Partner für die kolloidal verteilte Kieselsäure fungieren Epoxidharze, Polyurethane, Acrylat- und Alkydharzsysteme. Die Erzeugung der Nanopartikel ist derzeit noch in der Entwicklung begriffen und neben dem Sol/Gel-Verfahren, (S. Kang, S. Hong, C.R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, Polymer 42 (2001) 879) sind Reaktionen im Plasma oder die Oxidation von Tetrachlorsilanen in einer Flamme in der Erprobung. Die zuletzt genannten Verfahren sind nicht nur unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit für die Erzeugung von Kieselsäure/Polymer-Nanoverbunden ohne praktische Relevanz. Zusätzliche Prozeßstufen zur Synthese von Halogensilanen sind aufwendig und umweltbelastend. Die Oxidation in der Flamme wird ebenso wie das Plasmaverfahren noch wenig beherrscht. Neben den gewünschten Nanopartikeln entstehen Aggregate und Agglomerate. Die Ausbeute an Nanoteilchen, die zudem von den Nebenprodukten abgetrennt werden müssen, ist gering (T. Adebahr, Farbe und Lack 107 (2000) 192).

Auf die erfolgreiche Anwendung kolloidaler wässriger Kieselsäure als Partner bei der Erzeugung eines Kieselsäure/Polymer-Verbundes wird in der DE 198 17 555 hingewiesen. Ein basisches Kieselsol wird in ein Alkydharz eingeführt und die An-

wendung des Polymerverbundes als Poliermittel beschrieben. Die Eingrenzung auf nur diese eine Anwendung ist von der Chemie des erzeugten Verbundmaterials diktiert; denn es unterliegt bei Einfluss von Luftfeuchte und in allgemein wässriger Umgebung einem schnellen chemischen Abbau. Die alkalische Hydrolyse der Alkydharzkomponente führt in kurzer Zeit zum völligen Verlust der physikalisch-mechanischen Eigenschaften. Diese für ein Poliermittel nützliche Eigenschaft, bei der Anwendung zu hydrolysieren und dabei Kieselsäure bzw. Silikatanionen freizusetzen und so zum chemischen Ausheilen einer zu polierenden Glasoberfläche beizutragen, steht einer Nutzung dieses Kieselsäure/Polymer-Verbundes als Werkstoff jedoch entgegen.

Darüber hinaus wird in der US-PS 5,902,226 die Umwandlung eines Kieselsols in ein Alkoholsol durch den Austausch des Wassers gegen Propanol und/oder Methanol beschrieben. Zur Herstellung von Beschichtungsmassen dienen gemäß US-PS 4,351,919 Mischungen aus wäßriger Kieselsäure, Polyolen und organischen Polysäuren, denen ungesättigte Polysäuren und Vinylmonomere sowie übliche radikalische Initiatoren und Beschleuniger beigefügt werden. Es entstehen bei thermischer Aushärtung Kieselsäure enthaltende Polyesterverbindungen. In der US-PS 3,351,561 wird die Modifizierung (Hydrophobisierung) von Kieselsäurepartikeln beschrieben. Es werden in Wasser dispergierte Kieseläurepartikel mit einem wassermischbaren, monofunktionellen Alkoxyalkohol zu organisch modifizierten Kieselsäureteilchen umgesetzt, deren Oberflächeneigenschaften hierdurch signifikant verändert sind. Während hier die Salzfreiheit des Materials betont wird, ist in der US-PS 2,974,105 die Mitwirkung von Salzen zur Stabilisierung der Organosole beschrieben.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure/Polyurethan-Verbindungen zur Verfügung zu stellen, welches zu Produkten mit verbesserten Eigenschaften führt.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruch 1 gelöst.

Bislang sind Polyurethane mit anorganischen kolloidal verteilten Kieselsäuren nicht bekannt. Die bekannten Kieselsäure enthaltenen Polyurethane enthalten Kieselsäure im µm-Bereich. Dies führt in der Regel dazu, dass die entsprechenden Polyu-

rethane eine derart hohe Viskosität aufweisen, dass damit weitere Anwendungen außerordentlich schwierig wenn nicht sogar unmöglich sind.

Die vorliegende Erfindung stellt Kieselsäure/Polyurethan-Verbindungen bereit, bei denen Kieselsäure kolloidal verteilt unter Erhalt der ursprünglichen Partikelgröße, d.h. im Nanometerbereich im Polyurethan enthalten ist (sogenannte Nanomomposite).

Bei der Lösung der Aufgabe musste das grundsätzliche Problem der Unverträglichkeit von hydrophiler Polykieselsäure und hydrophober organischer Komponente gelöst werden. Diese Unverträglichkeit führt bei physikalischen oder chemischen Prozeduren im einfachsten Falle zum Verlust der nanoskalierten Verteilung der Kieselsäure, im anderen Falle zur Entmischung der Systeme bzw. zum Ausfallen der Kieselsäure in Form nicht mehr löslicher $(SiO_2)_x$-Konglomerate.

Überraschend wurde nun gefunden, dass die Bildung homogener Nanocomposite gelingt, wenn Verträglichkeit zwischen hydrophiler Polykieselsäure und den organischen Komponenten dadurch hergestellt wird, dass solche Komponenten eine bestimmte, von ihrer Struktur ausgehende Hydrophiliebalance aufweisen. Die Erfindung sieht daher vor, dass die zur Polyurethanherstellung verwendeten Polyole eine bestimmte Hydrophiliebalance aufweisen müssen, auf deren Grundlage die Verträglichkeit zwischen organischen und anorganischen Komponenten während der Prozeduren, Reaktionen und in den resultierenden Materialien langfristig gewährleistet ist. Die geforderte Hydrophiliebalance der Polyole wiederum hängt von deren Struktur, d.h. ihrer quantitativen Zusammensetzung aus hydrophilen und hydrophoben Bausteinen sowie ihrer Funktionalität ab. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass es sich bei den Polyolen um Polyether-, Polyetherester-, Polyesterpolyole oder deren Mischungen handelt.

Diese strukturbestimmte Hydrophiliebalance liegt dann vor, wenn beispielsweise bei Polyetheralkholen, die aus Ethylenoxid und Propylenoxid bestehen, der Ethylenoxidanteil mindestens 10 Gew.% beträgt. Die Erfindung sieht daher vor, dass wenigstens 10 Gew.% Ethylenoxidbausteine der organischen Polyol-Komponenten (bezogen auf Gesamtalkylenoxide) bei gleichzeitigem Vorliegen einer wenigstens

zweifunktionellen OH-Endgruppenfunktionalität der organischen Komponente verwendet werden.

Wird dieser hohe Ethylenoxidanteil, bezogen auf die Summe aller Alkylenoxidbausteine im Polyether- oder Polyesteretheralkohol, nicht erreicht, ist zur Gewährleistung der Verträglichkeit zwischen der kolloidalen Kieselsäure und den organischen Komponenten eine hohe Konzentration an OH-Endgruppen erforderlich. Die Funktionalität dieser Polyolkomponenten muss dann vier, fünf oder sechs betragen. Erfindungsgemäß ist daher vorgesehen, dass bei Verwendung von weniger als 10 Gew.% Ethylenoxidbausteinen der Polyol-Komponenten (bezogen auf Gesamtalkylenoxide) gleichzeitig wenigstens eine vierfunktionelle OH-Endgruppenfunktionalität der organischen Komponente vorliegen muss.

Weiter ist vorgesehen, dass die anorganische Kieselsäure mit einem Aluminiumgehalt der wässrigen Kieselsäurekolloide zwischen 0,01 – 1,00 Gew.%, bevorzugt 0,02 – 0,60 Gew.%, aluminiummodifiziert ist.

Auf der Basis der anorganische kolloidale Kieselsäure enthaltenen Polyol-Komponente zur Polyurethanherstellung lassen sich die aus der herkömmlichen Polyurethanchemie bekannte Reaktionen und Verfahren nach bekannter Chemie durchführen. Besonderes Merkmal der Erfindung ist, dass die ursprünglichen Partikelgröße der anorganischen Kieselsäure im Polyol und späteren Polyurethan erhalten bleibt (Partikelgröße im Nanobereich). Dadurch ergeben sich völlig neue Eigenschaften der damit hergestellten Polyurethane. Derartig hergestellte Polyurethane sind beispielsweise im Brandschutz als Flammschutzmittel verwendbar. Der Vorteil liegt darin, dass nur auf natürliche Ressourcen zurückgegriffen wird, ohne auf – in der Regel giftige – Additive zurückgreifen zu müssen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Nanoverbunde verfügen aufgrund der kolloidalen Verteilung der anorganischen Komponente im resultierenden Feststoff über überraschende, nicht vorhersehbare und besondere Eigenschaften. Grundlage dieser neuen Eigenschaften ist die Tatsache, dass in den neuartigen, erfindungsgemäß hergestellten anorganisch-organischen Nanoverbunden Polykieselsäure langzeitstabil kolloidal verteilt ist. Die Nanoverteilung der Kieselsäure besteht durch die erfindungsgemäße Art der Reaktionsführung fort. In den Polyurethan-Produkten liegt

eine (im beispielsweise Rasterelektronenmikroskop (REM) nachgewiesene (Bilder nicht gezeigt)) nanoskalierte Verteilung der anorganischen Komponente vor, die das besondere Eigenschaftsprofil der Kieselsäure/Polyurethan-Nanocomposite bestimmen. Die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kieselsäure/Polyurethan-Nanokomposite weisen einen nanoverteilten Feststoffgehalt an anorganischer Kieselsäure von bis zu 30 Gew.% auf. Beste Ergebnisse bei späteren Anwendungen werden mit solchen Kompositen erzielt, die einen Feststoffgehalt an anorganischer Kieselsäure von 7 bis 15% Gew.% aufweisen.

Im Rahmen des Herstellungsverfahrens der Kieselsäure/Polyurethan-Nanokomposite ist in der Regel davon auszugehen, dass zwischen 50-60 Gew.% anorganischer Kieselsäure im Polyethersystem eingesetzt werden muss, um ca. 30 Gew.% an kolloidal verteilter anorganischer Kieselsäure im Polyurethan zu erhalten.

In nachfolgender Tabelle werden ausgewählte Eigenschaften von Kieselsäure/Polyurethan-Nanocompositen gezeigt und analog hergestellten, kieselsäurefreien Polyurethanen gegenübergestellt.

Tabelle 1: Beispiele für Materialeigenschaften von Kieselsäure/Polyurethan-Nanocompositen und analog hergestellten, kieselsäurefreien Polyurethanen

Material[1)]	Eigenschaft	Kieselsäure / Polyurethan-Nanokomposit gemäß der Erfindung	Polyurethan (kieselsäurefrei)
	Kieselsäuregehalt [Gew.%]	15	0
kompakt, hart	Nachbrenndauer[2)] [s]	13 - 17	28-39
geschäumt, hart	Wasseraufnahme [Gew.%]	3,4 - 3,5	3,6 - 4,2
geschäumt, hart	Rohdichte [g/cm^3]	0,16 - 0,20	0,28 - 0,29
geschäumt, hart	Porosität [%]	85 - 87	45 - 61

geschäumt, hart	Glastemperatur [°C]	29 und 66	29
geschäumt, weich	Glastemperatur [°C]	-5 und 54	-5

---

1) Herstellung der Kieselsäure / Polyurethan-Nanokomposite und des zum Vergleich herangezogenen kieselsäurefreien Polyurethans jeweils gem. Beispiel 4

2) Werte aus je 100 Einzelmessungen (10mal Nachbrenndauer an 10 Einzelproben)

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das in wässrigen Kieselsäurekolloiden mit einem pH-Bereich ca. 2 < pH < ca. 6,8 enthaltene Wasser quantitativ durch Hydroxyl- oder Aminogruppen tragende organische Verbindungen, die ggf. Aluminium-modifiziert sind, substituiert wird. Im mäßigen Vakuum (Enddruck p: ca. 18 < p < ca. 25 mbar) wird bei leicht erhöhter bzw. ansteigender Temperatur (Endtemperatur T: ca. 318 < T < ca. 328 K) aus einer Mischung des wässrigen Kieselsäurekolloids mit oligomeren und polymeren Alkoholen wie Polyester- oder Polyether-alkoholen, die vorteilhaft über verschieden reaktive Hydroxylgruppen und im Falle von oligomeren bis polymeren Alkoholen über mehrere Sauerstofffunktionen entlang der Oligomer- bzw. Polymerkette verfügen, unter Erhalt des kolloidalen Zustands das Wasser des Kolloids bis zur Gewichtskonstanz entfernt.

Dabei entstehen optisch klare bis opake, mittel- bis hochviskose kolloidale Kieselsäure enthaltende mehrfunktionelle Polyether-, Polyester- oder Polyetheresteralkohole oder Mischungen derselben, die mit dem/den bei der Substitution des Wassers verwendeten Polyolen rückverdünnt werden können. Auf diese Weise kann die für Folgereaktionen erforderliche Konzentration funktioneller Gruppen ebenso wie der Gehalt an kolloidaler Kieselsäure (Feststoffgehalt) gezielt eingestellt werden. Ferner wird die Stabilität des entstandenen polyolbasierten Kieselsäurekolloids vorteilhaft durch Hinzufügen von zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigten und/oder grenzflächenaktiven (als Emulgator, Verträglichkeitsvermittler oder Benetzer wirkenden) Verbindungen erhöht, z.B. auch Tenside und/oder Stabilisatoren.

Erfindungsgemäß gelingt die Erzeugung der polyolbasierten Kieselsäurekolloide (= Organokieselsäurekolloide) vorteilhaft bei Verwendung von Polyolen, die primäre und sekundäre, also verschieden reaktive OH-Endgruppen enthalten, hierzu gehö-

ren insbesondere lineare und verzweigte Oligo- und Polyether-, Polyester- und Polyetheresteralkohole oder deren Mischungen. Gegebenenfalls sind die bei der Herstellung der Organokolloide verwendeten Kieselsole aluminiummodifiziert. Der Aluminiumgehalt liegt bei 0,01 bis 1,00 Gew.%, bevorzugt bei 0,02 bis 0,60 Gew.% .

Bei den erfindungsgemäß durchgeführten Prozessen und Reaktionen kommen vorzugsweise wässrige Kieselsäurekolloide zum Einsatz, die nach der Herstellung zu Organokolloiden folgende Eigenschaften aufweisen:

Tabelle 2

pH-Wert	2 - 10
Viskosität	250 – 27.000 mPa s, bevorzugt 400 – 8.000 mPa s
spezifische Oberfläche der Kieselsäurepartikel	30 - 1000 m^2/g, bevorzugt 60 - 300 m^2/g
Funktionalität der organischen Komponente	2 - 6, bevorzugt 2 – 4
Kieselsäure (Feststoff) Anteil	bis 70 Gew.%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.%

Erfindungsgemäß können kolloidale Kieselsäure enthaltende Polyole den Grundsätzen der Polyurethanchemie folgend mit mehrfunktionellen Isocyanaten wie beispielsweise Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Toluylendiisocyanat (TDI) und verflüssigtem MDI umgesetzt werden. Abhängig vom angestrebten Anwendungsfall werden den reaktiven Mischungen Emulgatoren, Stabilisatoren, (Zell)Regler, wasserbindende Substanzen, Netzwerkbildner und Initiatoren, Katalysatoren oder Beschleuniger beigefügt. Geschäumte Polyurethansysteme können unter Verwendung von Wasser, leicht verdampfbaren Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen als Treibmittel erzeugt werden. Das Einbringen weiterer Additive wie Pigmente, brandwidrig wirkende Komponenten, leitfähige Pulver, wasserentziehende Mittel, bakterizide oder insektizide Zusatzstoffe ist möglich und vorteilhaft. Die Anwendungsformen der erzeugten Polyurethansysteme sind weitgehend frei wählbar und umfassen kalt- und warm-geschäumte harte Stoffe ebenso wie elastische, halbharte und integrale Schaumpolyurethane, Integralschäume aber auch Folien und kompakte elastische Materialien. Die Eigenschaften wie dynamisch-mechanisches Verhalten, Hydrophilie, Brandverhalten, Druckfestigkeit und Härte der erzeugten Polyurethane

werden wie bereits die Eigenschaften der als Ausgangsstoffe für die Polyurethansynthesen verwendeten Organokolloide entscheidend von Anteil und Teilchengröße der kolloidalen Polykieselsäuren bestimmt.

Den Reaktionen können zweckmäßigerweise im wesentlichen in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren und Beschleuniger wie Triethanolamin, 1.4-Diazabicyclo(2.2.2)octan, Alkalisalze organischer Säuren und/oder Organometallverbindungen allein oder kombiniert zur Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit der Isocyanat-Additionsreaktionen zugesetzt werden. Den Polyurethansystemen können je nach Anwendungsfall weitere Zusatzstoffe wie additive Flammschutzmittel, Wasserbindemittel, Pigmente und/oder Magerungsmittel zugesetzt werden.

Die derart erzeugten Kieselsäure/Polyurethan-Nanocomposite weisen gegenüber analogen, unter Anwendung fein verteilter pulverförmiger kolloidaler Kieselsäure hergestellten Polyurethan ein verbessertes Eigenschaftsprofil auf, nämlich beispielsweise verbesserte Druckfestigkeit, niedrigere Dichte und erhöhte Brandwidrigkeit. Aufgrund der chemischen Struktur der Materialien sowie beispielsweise der Porengröße und -verteilung in geschäumten Polyurethanen ist außerdem zu erwarten, dass die Nanocomposite eine bessere Permeation für polare Permeanden zeigen oder über erhöhtes Schalldämmverhalten verfügen.

Die Vorteile der Erfindung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mit kolloidale Kieselsäure enthaltenden Oligo- bzw. Polyether-, Polyetherester- und Polyesteralkoholen und Polyisocyanaten werden Polyadditionsreaktionen ausgeführt. Dabei entstehen Kieselsäure/Polyurethan-Nanocomposite.

- Die Kieselsäure/Polyurethan- Nanocompsite verfügen aufgrund der Nanoverteilung der Kieselsäure über ein besseres physikalisch-mechanisches Eigenschaftsprofil als analoge kieselsäurefreie Polyurethane.

- Die Einführung der Kieselsäure in verschiedene Polyole ermöglicht die Formulierung von Polyurethanrezepturen für weiche und harte, kompakte und geschäumte Materialien.

- Die katalytische und viskositätserhöhende Wirkung der Nanokieselsäure nimmt auf die Polyurethansynthese positiv Einfluß.

Weitere vorteilhafte Maßnahmen sind in den übrigen Unteransprüchen beschrieben; die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen nunmehr näher beschrieben.

Ausführungsbeispiele zur Herstellung von nanoverteilter Kieselsäure enthaltenden Polyetheralkoholen

Beispiel 1

In einem Rundkolben wird aus 425 g eines glycerinverzweigten Polyetherpolyols, das aus Propylenoxid und Ethylenoxideinheiten aufgebaut ist, 13 Gew.% Ethylenoxid bezogen auf Gesamtalkylenoxid enthält, bei 25°C über eine Viskosität von 850 mPas verfügt und eine Molmasse von 4800 g/mol aufweist, und 250 g eines wäßrigen Kieselsols durch intensives Schütteln eine Emulsion erzeugt. Diese wird durch Rotieren bei 50°C weiter intensiv homogenisiert. Anschließend wird das in der Emulsion enthaltene Wasser im Verlaufe von 2 Stunden quantitativ ausgetragen. Zuletzt wird eine weitere Stunde bei 21 mbar entgast. Danach liegen 504 g eines 15 Gew.% nanoverteilte Kieselsäure enthaltenden Polyetherpolyols vor, der bei 25°C über eine Viskosität von 1540 mPas und einen pH-Wert von 8,02 verfügt. Die Funktionalität des zugrunde liegenden Polyetherpolyols beträgt 2,5; seine OH-Zahl 35 in mg KOH/g.

Beispiel 2

In einem Rundkolben werden 500 g eines acid eingestellten (pH bei 25°C = 5,0) wässrigen Kieselsäurekolloids (Kieselsols), dessen Viskosität 1,9 mPa s beträgt, mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% und der spezifischen Oberfläche der Polykieselsäure $(SiO_2)_x$ von 100 m^2/g mit 350 g Polyethylenglykol 600 und 100 mg Dodecyloligoethylenglykol-20 innig vermischt. Aus dieser Mischung werden unter gelindem Erwärmen bis 40°C (Wasserbad) bei zunehmendem Vakuum (Druck von 240 auf 25 mbar sinkend) im Verlaufe von 3 Stunden 347 g Wasser ausgetrieben. Es resultieren 496 g eines mittelviskosen, polyglykolbasierten Kieselsäurekolloids mit einem Feststoffgehalt von 30,4 Gew.-% $(SiO_2)_x$. Das OH-Equivalent des Organokolloids

beträgt 0,703 Val OH / 300g Kolloid (2,34 mVal OH /g Kolloid), die Funktionalität des Basispolyols beträgt 2 .

Beispiel 3

34,3 g eines wässrigen Kieselsols mit dem pH-Wert 4,8 werden mit 24 g Polyethylenglykol 600, 5,52 g Propantriol und 8 mg Polyoxyethylen-20-stearylether im Rundkolben gemischt. Unter Rühren werden aus der Mischung bei 50°C und anliegendem Wasserstrahlvakuum im Verlaufe von 8 Stunden 23,95 g Wasser entfernt. Zuletzt wird ein Vakuum von 21 mbar erreicht. Danach liegt ein mittelviskoses Polyolgemisch vor, das 10,36 g (entsprechend 25,9 Gew.-%) kolloidale Polykieselsäure enthält. Das OH-Äquivalent des Organokolloids beträgt 0,2 Val OH/40 g Kolloid (5mVal OH / g Kolloid), die Funktionalität der zugrunde liegenden Polyolmischung beträgt 2,5 .

Herstellung von Polyurethanen

Beispiel 4

69 g des Polyols gemäß Beispiel 3 werden mit 3,24 g Triethanolamin und 0,32 ml Wasser im 0,5 l-Becher intensiv vermischt. Danach werden 63 g verflüssigtes Diphenylmethandiisocyanat hinzugefügt. Nach erneut intensivem Mischen beginnt der Schaum nach ca. fünf Minuten zu steigen. Gleichzeitig wird eine deutliche Erwärmung registriert. Der Schaum erreicht eine Steighöhe von 18,5 cm. Bei 80°C wird ca. 18 h nachgehärtet. Ein Schrumpf wird nicht festgestellt. Die Schaumstruktur ist gleichmäßig und die Rohdichte des Hartschaums wird zu 0,244 g/cm^3 bestimmt. Der Kieselsäureanteil beträgt 14,6 Gew.-%. Die Porosität des Hartschaumstoffs wird nach DIN 66133 an (20x20x40)mm^3 messenden Probekörpern zu 66% ermittelt; die Druckfestigkeit beträgt 2,59 N/mm^2.

Beispiel 5

Zu 68,75 g eines Polyols (d.s. 0,16 Val OH-Gruppen), das aus 150 g eines wässrigen Kieselsols, 105 g Polyethylenglykol 600 und 30 mg Ethylenoxid-20-stearylether hergestellt worden war, wurden 25,2 g Diphenylmethandiisocyanat (= 0,2 Val NCO-Gruppen), 0,8 ml Trichlorfluormethan und 2,16 g Triethanolamin hinzugefügt. Nach

inniger Vermischung im 0,2l-Becher beginnt nach 4 bis 5 Minuten die Bildung eines Schaums, der eine Steighöhe von 9 bis 10 cm erreicht. Start- und Steigzeit sind dabei von der Umgebungstemperatur abhängig. Bei 80°C wird mehrere Stunden nachgehärtet. Es wird ein gemischtzelliger, elastischer Schaumsstoff erhalten. Dieser Kieselsäure/Polyurethan-Nanoverbund enthält 22 Gew.% an anorganischer Kieselsäure. Die Rohdichte beträgt 0,429 g/cm^3.

Beispiel 6

In 30,5 g eines Organokolloids mit 15 Gew.% nanoverteilter Kieselsäure, das unter Anwendung einer Mischung zweier Kurzketten verzweigter Polyetheralkohole erzeugt wurde, die durch Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidaddition auf Trimethylolpropan synthetisiert worden sind, eine durchschnittliche mittlere Molmasse von 530 g/mol aufweisen und bei 25 °C eine Viskosität von 425 mPas besitzen, werden 1,72 g Triethanolamin und 0,8 g Pentan vorsichtig eingerührt. Dieses Gemisch wird in 13,75 g verflüssigtes Diphenylmethandiisocyanat, das im offenen Becher vorgelegt ist, eingetragen. Nach kräftigem Durchmischen setzt die Polyurethanbildung spontan ein. Es entsteht ein leichter, nicht schrumpffähiger Hartschaum, dessen Rohdichte 0,078 g/cm^3 beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure/Polyurethan-Nanokompositen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Polyurethanherstellung in die Polyol-Komponente anorganische kolloidale Kieselsäure unter Erhalt der ursprünglichen Partikelgröße der anorganischen Kieselsäure eingearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Polyolen um Polyether-, Polyetherester-, Polyesterpolyole oder deren Mischungen handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, wobei wenigstens 10 Gew.% Ethylenoxidbausteine der Polyol-Komponente (bezogen auf Gesamtalkylenoxide) bei gleichzeitigem Vorliegen einer wenigstens zweifunktionellen OH-Endgruppenfunktionalität der organischen Komponente verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, wobei bei Verwendung von weniger als 10 Gew.% Ethylenoxidbausteinen der Polyol-Komponente (bezogen auf Gesamtalkylenoxide) gleichzeitig wenigstens eine vierfunktionelle OH-Endgruppenfunktionalität der organischen Komponente vorliegen muss.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, wobei die anorganische Kieselsäure mit einem Aluminiumgehalt der wässrigen Kieselsäurekolloide zwischen 0,01 – 1,00 Gew.%, bevorzugt 0,02 – 0,60 Gew.%, aluminiummodifiziert ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei den Mischungen aus anorganischer kolloidaler Kieselsäure und mehrfunktionellen organischen Komponenten grenzflächenaktive Substanzen wie Tenside, Benetzer, Verträglichkeitsvermittler, Emulgatoren und/oder Stabilisatoren beigefügt werden.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die daraus resultierenden Kieselsäure/Polyurethan-Nanokomposite einen nanoverteilten Feststoffgehalt an anorganischer Kieselsäure von bis zu 30 Gew.% aufweisen.

8. Kieselsäure/Polyurethan-Nanokomposite, hergestellt durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

9. Verwendung der Kieselsäure/Polyurethan-Nanokomposite nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Abhängigkeit von der jeweiligen Rezeptur frei- oder formgeschäumte, elastische bis harte und integrale Schaumpolyurethane, kompakte Elastomere und/oder Folien gebildet werden, die bis zu 30 Gew.-% an nanoskaliert verteilter anorganischer Polykieselsäure enthalten.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei als weitere Zusatzstoffe additive Flammschutzmittel, Wasserbindemittel, Pigmente und/oder Magerungsmittel zugesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/DE 02/02990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/38 C08K3/36

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08K

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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 64969 A (INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY NETWORK) 2 November 2000 (2000-11-02) page 3, line 24 -page 5, line 5 page 7, line 9 - line 19; claim 1; examples 2,3 ---	1,2,6-9
X	DE 199 33 819 A (BAYER) 1 February 2001 (2001-02-01) page 2, line 14 -page 5, line 34; claims 1-3; examples 1-7 ---	1,2,6,7
A	WO 00 44669 A (VANTICO) 3 August 2000 (2000-08-03) page 8, line 4 - line 12 page 10, line 33 -page 14, line 22; claims 13,14 --- -/--	1

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
13 December 2002	30/12/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

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 0 039 666 A (BLOUNT) 11 November 1981 (1981-11-11) page 1, line 22 -page 6, line 35; claims 1-3 -----	1-4,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 02/02990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0064969 A	02-11-2000	AU 4365500 A	10-11-2000
		WO 0064969 A1	02-11-2000
DE 19933819 A	01-02-2001	DE 19933819 A1	01-02-2001
		AU 6690800 A	05-02-2001
		WO 0105883 A1	25-01-2001
WO 0044669 A	03-08-2000	BR 0007830 A	15-01-2002
		CN 1339013 T	06-03-2002
		WO 0044669 A1	03-08-2000
		EP 1165438 A1	02-01-2002
		JP 2002535233 T	22-10-2002
EP 39666 A	11-11-1981	US 4273908 A	16-06-1981
		US 4282129 A	04-08-1981
		AT 13542 T	15-06-1985
		CA 1162678 A1	21-02-1984
		DE 3170690 D1	04-07-1985
		DK 198081 A	06-11-1981
		EP 0039666 A2	11-11-1981
		NO 811499 A	06-11-1981
		US 4296211 A	20-10-1981
		US 4303768 A	01-12-1981
		US 4321184 A	23-03-1982
		US 4325859 A	20-04-1982
		US RE31340 E	09-08-1983
		US 4331578 A	25-05-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen
PCT/DE 02/02990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/38 C08K3/36

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08K

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)
WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 64969 A (INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY NETWORK) 2. November 2000 (2000-11-02) Seite 3, Zeile 24 -Seite 5, Zeile 5 Seite 7, Zeile 9 - Zeile 19; Anspruch 1; Beispiele 2,3 ---	1,2,6-9
X	DE 199 33 819 A (BAYER) 1. Februar 2001 (2001-02-01) Seite 2, Zeile 14 -Seite 5, Zeile 34; Ansprüche 1-3; Beispiele 1-7 ---	1,2,6,7
A	WO 00 44669 A (VANTICO) 3. August 2000 (2000-08-03) Seite 8, Zeile 4 - Zeile 12 Seite 10, Zeile 33 -Seite 14, Zeile 22; Ansprüche 13,14 --- -/--	1

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Dezember 2002	30/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Bourgonje, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen
PCT/DE 02/02990

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 039 666 A (BLOUNT) 11. November 1981 (1981-11-11) Seite 1, Zeile 22 -Seite 6, Zeile 35; Ansprüche 1-3 -----	1-4,6

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 02/02990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0064969	A	02-11-2000	AU	4365500 A	10-11-2000
			WO	0064969 A1	02-11-2000
DE 19933819	A	01-02-2001	DE	19933819 A1	01-02-2001
			AU	6690800 A	05-02-2001
			WO	0105883 A1	25-01-2001
WO 0044669	A	03-08-2000	BR	0007830 A	15-01-2002
			CN	1339013 T	06-03-2002
			WO	0044669 A1	03-08-2000
			EP	1165438 A1	02-01-2002
			JP	2002535233 T	22-10-2002
EP 39666	A	11-11-1981	US	4273908 A	16-06-1981
			US	4282129 A	04-08-1981
			AT	13542 T	15-06-1985
			CA	1162678 A1	21-02-1984
			DE	3170690 D1	04-07-1985
			DK	198081 A	06-11-1981
			EP	0039666 A2	11-11-1981
			NO	811499 A	06-11-1981
			US	4296211 A	20-10-1981
			US	4303768 A	01-12-1981
			US	4321184 A	23-03-1982
			US	4325859 A	20-04-1982
			US	RE31340 E	09-08-1983
			US	4331578 A	25-05-1982