PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/43764**
C09K 21/14, C08L 61/04	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. September 1999 (02.09.99)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP99/01049

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 17. Februar 1999 (17.02.99)

(30) **Prioritätsdaten:**

198 08 131.6	26. Februar 1998 (26.02.98)	DE
199 05 153.4	9. Februar 1999 (09.02.99)	DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE). RASCHIG GMBH [DE/DE]; Mündenheimer Strasse 100, D–67061 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: GRAF, Robert [DE/DE]; Alte Strasse 23, D–89281 Altenstadt (DE). KAISER, Maria–Elisabeth [DE/DE]; Friedrichshafener Strasse 93, D–89079 Ulm (DE). LEHR, Klaus [DE/DE]; Neustadter Strasse 150, D–67360 Linngenfeld (DE). SIX, Wolfgang [DE/DE]; Seebacher Strasse 29 c, D–67098 Bad Dürkheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** FIBER–FREE SHAPED PARTS

(54) **Bezeichnung:** FASERFREIE FORMTEILE

(57) **Abstract**

The invention relates to fiber–free shaped parts containing bonding agents and filling materials. The filling materials are solids mixtures comprised of inorganic, high temperature resistant filling materials, swelling agents which can be thermally activated, adhesives, microporous forming, high temperature resistant filling materials and grinding aids and/or anticaking agents. The inventive fiber–free shaped parts are especially suited for producing fire protective bodies and insulating shaped bodies.

(57) **Zusammenfassung**

Es werden faserfreie Formteile vorgeschlagen, enthaltend Bindemittel und Füllstoffe. Die Füllstoffe sind Feststoffmischungen aus anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen, thermisch aktivierbaren Quellmitteln, Klebern, mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen und Mahlhilfsmitteln und/oder Antibackmitteln. Die erfindungsgemäßen faserfreien Formteile eignen sich besonders zur Herstellung von Brandschutzkörpern sowie Isolier–Formkörpern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Faserfreie Formteile

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Brandschutzstoffe und Isolierstoffe und betrifft faserfreie Formteile, enthaltend Bindemittel und ausgewählte Füllstoffe.

Stand der Technik

Die Verwendung von mineral-, keramik- und glasfaserhaltigen Produkten ist im Bereich der Wärme- und Schalldämmtechnik weit verbreitet. Auch im vorbeugenden baulichen Brandschutz werden große Mengen solcher Materialien, meist in Platten- oder Schalenform verwendet.

Vorteilhaft an diesen Werkstoffen ist ihr gutes Wärmeisolierungsvermögen bei gleichzeitig guter mechanischer Festigkeit. Daneben zeichnen sich diese Produkte durch die einfache Bearbeitbarkeit, das geringe Gewicht, die hohe Temperaturbeständigkeit und das günstige Eigenbrandverhalten aus. Viele dieser „Dämm-Materialien" sind als nicht-brennbare Baustoffe (Baustoffklasse A nach DIN 4102, Teil 1) oder zumindest als schwerentflammbare Baustoffe (Baustoffklasse B 1 nach DIN 4102, Teil 1) klassifiziert.

Mineral-, Keramik- und Glasfasern sind auch unter der Sammelbezeichnung MMMF-Fasern bekannt. MMMF ist die Abkürzung des englischen Begriffes „man made mineral fibres". Die toxikologische Wirkung von MMMF-Fasern ist umstritten (siehe F.W. Löffler: Aktuelle Aspekte zur Problematik der künstlichen Mineralfasern, **Keramik und Glas 2, 14 (1996)**). Abhängig von deren Längen-/Durchmesserverhältnis und deren chemischer Zusammensetzung sind eine Reihe dieser Fasern als cancerogene Arbeitsstoffe gemäß Gefahrstoffverordnung eingestuft (siehe Technische Regeln für Gefahrstoffe **TRGS 905 sowie TRGS 906**). Die Abwesenheit von Fasern ist aus arbeitshygienischen und toxikologischen Gründen von großer Wichtigkeit, da sowohl beim Verarbeiten der Formteile als auch während des Gebrauchs (durch mechanische Beanspruchung) Fasern freigesetzt werden (**VDI Kolloquium „Faserförmige Stäube", 9/93**)

Es besteht daher ein Interesse an MMMF-freien Produkten, die ein ähnliches Eigenschaftsspektrum wie das der oben genannten Werkstoffe auf Basis von Fasern besitzen. Bekannte MMMF-freie Werkstoffe sind beispielsweise Vermiculit-, Gasbeton-, Perlit-, Calciumsilikat- und Gipsprodukte. So ist zum Beispiel in der **DE-A1 3644468 (Isobloc, Hüls)** eine hochgefüllter Phenolharzschaumstoff beschrieben. Als Füllstoff wird hier Aluminiumhydroxid sowie Siliciumoxid, in Mengen von über 100 Gew.-% bezogen auf das Phenolharz, eingesetzt. Das hat zur Folge, daß die entstehenden

Hartschäume entsprechend schwer sind (Dichte 350 kg/m³). Eine andere Möglichkeit stellt die Verwendung von Phenolharzen in Kombination mit Furanharzen dar, wie in der europäischen Patentanmeldung **EP-A2 0325935 (Rühl)** und den Patentschriften **DE-C1 4227536 (Rühl)**, **DE-C1 3407512 (Rühl)** sowie der **DE-B1 2825295** beschrieben. Die dort beschriebenen Produkte setzen als Füllstoffe die Hauptkomponente Aluminiumhydroxid sowie zugemischte Mengen an Borsäure, Natriumtetraborat und Kryolith ein, welche die Abbrandgeschwindigkeit der organischen Schaummatrix verlangsamen sollen. Nachteilig an diesen Produkten ist unter anderem ein hoher technischer Aufwand zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen bei der Herstellung sowie Probleme bei der Einstellung der Reaktivität des Harzes. Keiner der bisher bekannten Werkstoffe stellt einen idealen Ersatz für die faserhaltigen Baustoffe dar, da die Gesamtheit der Eigenschaften von faserhaltigen Produkten nicht erreicht werden kann

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, faserfreie Formteile herzustellen, die in ihrem Eigenschaftsspektrum mit faserhaltigen Werkstoffe vergleichbar sind. Dabei sollten die Ersatzstoffe insbesondere hinsichtlich ihres Gewichtes, ihrer einfachen Verarbeitbarkeit sowie ihrer einfachen Verformbarkeit unter Druck mit den faserhaltigen Werkstoffen vergleichbar sein. Besonders vorteilhaft wäre des weiteren ein günstiges Eigenbrandverhalten dieser Stoffe, so daß ihr Einsatz im vorbeugenden baulichen Brandschutz möglich ist. Selbstverständlich ist auch eine wirtschaftliche Herstellung erwünscht.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind faserfreie Formteile enthaltend Bindemittel und Füllstoffe, wobei die Bindemittel ausgewählt sind aus der Gruppe der durch Zugabe von Härtern ausreagierenden Duroplasten, die gebildet wird von Epoxiden, Polyisocyanaten und furanharzfreien Phenolharzen und als Füllstoffe Feststoffmischungen aus anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen und thermisch aktivierbaren Quellmitteln enthalten sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind faserfreie Formteile enthaltend Bindemittel und Füllstoffe, wobei als Füllstoffe zusätzlich Kleber, mikroporenbildende, hochtemperaturbeständige Füllstoffe und Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel enthalten sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Formteile die wesentlichen positiven Eigenschaften bekannter faserhaltiger Formteile, wie geringes Gewicht, einfache Bearbeitbarkeit und Verformbarkeit unter Druck aufweisen. Des weiteren weisen diese Formteile ein günstiges Eigenbrandverhalten auf. Zusätzlich sind die im Umgang mir faserhaltigen Formteilen bekannten arbeitshygienischen Anforderungen nicht relevant. Weiterhin entfallen die für faserhaltige Formteile relevanten toxikologischen Bedenken. Insbesondere bei faserfreien Formteilen, die als Bindemittel furanharzfreie

Phenolharze enthalten, wurden Produkte erhalten, die sich überraschenderweise besonders einfach verarbeiten lassen: bei diesen Produkten ist eine kontrollierte Vernetzung des Bindemittels sowie eine geruchsfreie Herstellung möglich. Des weitern werden faserfreie Formteile erhalten, die bei vergleichbarem Eigenschaftsspektrum, geringere Herstellungkosten verursachen.

Füllstoffe

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Füllstoff eine Feststoffmischung eingesetzt, bestehend aus

20 bis 90	Gew.-% anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
1 bis 30	Gew.-% thermisch aktivierbaren Quellmitteln
0,1 bis 35	Gew.-% Klebern
2 bis 40	Gew.-% mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
0,01 bis 10	Gew.-% Mahlhilfsmitteln und/oder Antibackmitteln

mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Füllstoff eine Feststoffmischung eingesetzt, bestehend aus

40 bis 80	Gew.-% anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
2 bis 20	Gew.-% thermisch aktivierbaren Quellmitteln
1 bis 25	Gew.-% Klebern
2,5 bis 30	Gew.-% mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen
0,1 bis 5	Gew.-% Mahlhilfsmitteln und/oder Antibackmitteln

mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Anorganische, hochtemperaturbeständige Füllstoffe

Als anorganische, hochtemperaturbeständige Füllstoffe eignen sich mineralische Stoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Ton, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Magnesiumoxid, Kieselsäure. Bevorzugt sind natürliche Aluminiumsilikate wie Kaolin, Glimmer, Feldspat und Mischungen hieraus. Diese Füllstoffe werden in der Regel in feingemahlener Form eingesetzt, wobei eine mittlere Kornmgröße von 1 bis 20 µm besonders bevorzugt ist. Übliche Einsatzmengen sind 20 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge, besonders bevorzugt ist der Einsatz von 40 bis 80 Gew.-%.

Thermisch aktivierbare Quellmittel

Als thermisch aktivierbare Quellmittel werden Substanzen oder Mischungen eingesetzt, die ihr Volumen im Temperaturbereich von 100 bis 1000 °C, insbesondere bei 200 bis 900 °C, um das 2- bis 100fache, insbesonderes das 10- bis 50fache, ausdehnen. Durch diese Ausdehnung wird der Volumenverlust, der bei durch die Zerstörung des Bindemittels bei dessen Zersetzungstemperatur eintritt, ausgeglichen. Die

thermisch aktivierbaren Quellmittel tragen somit wesentlich zur Integrität der Formteile bei hohen Temperaturen bei. Solche Quellmittel sind beispielsweise nativer Vermiculit und Perlit, Blähgraphit, Natrium- oder Kaliumwasserglas. Desweiteren können als thermisch aktivierbare Quellmittel Mischungen aus Substanzen eingesetzt werden, die Phosphorsäure und/oder Oligophosphorsäure und/oder Polyphosphorsäure freizusetzen vermögen, aus kohlenstoffhaltigen Substanzen mit veresterbaren Hydroxylgruppen und Substanzen und Mischungen bestehen, die bei erhöhter Temperatur ein nichtbrennbares Gas freizusetzen vermögen. Die letztgenannten Mischungen können auch in mikroverkapselter Form eingesetzt werden. Bevorzugt werden Quellmittelmischungen eingesetzt, deren Quellwirkung bei verschiedenen Temperaturen auftritt. Dies ist beispielsweise bei einer Mischung aus Vermiculit und Perlit der Fall: während der Vermiculit sich bereits bei Temperaturen von 250 bis 300 °C ausdehnt, tritt diese Wirkung bei Perlit erst bei 900 bis 1000 °C auf. Die Quellmittel werden üblicherweise in einer Körnung von 0,0001 bis 8 mm eingesetzt, bevorzugt ist eine Körnung von 0,0001 bis 3 mm. Bevorzugte Einsatzmengen der thermisch aktivierbaren Quellmittel sind 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

Mikroporenbildende, hochtemperaturbeständige Füllstoffe

Die mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe werden zugesetzt, um neben den beim Aufschäumen des Harzcompounds gebildeten Poren auch thermostabile Poren im Produkt zu erzeugen. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da die beim Aufschäumen des Harzcompounds gebildeten Poren organische, thermisch zersetzbare Zellwände besitzen, welche bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes des Bindemittels zerstört werden. Die zugesetzen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe hingegen zeichnen sind dadurch aus, daß sie Poren bilden, die auch bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur des Bindemittels stabil sind. Sie erhalten somit die thermische Isolierfähigkeit der Formteile über weite Temperaturbereiche bis zu ca. 1200 °C. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise expandierter Perlit und Vermiculit, geblähter Ton, geblähter Graphit, Aluminiumsilikat-, Glas- und/oder Flugaschehohlkugeln, Porenbeton sowie expandiertes Wasserglas. Die mikroporenbildenen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe können als Einzelsubstanzen eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch der Einsatz in Abmischungen. Üblicherweise werde diese Füllstoffe in einer Körnung von 0,0001 bis 10 mm, bevorzugt 0,0001 bis 2 mm eingesetzt. Bevorzugte Einsatzmengen der mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe sind 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

Kleber

Der eingesetzte Kleber verklebt sowohl die anorganischen, temperaturbeständigen Füllstoffe als auch die mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe und das Expandat der thermisch aktivierbaren Quellmittel in den Temperaturbereichen, in denen das Bindemittel diese Funktion nicht mehr erfüllt. Geeignet Kleber sind hierbei anorganische Kleber, insbesondere hochtemperaturbeständige anorganische Kleber. Für den relevanten Temperaturbereich (oberhalb der

Zersetzungstemperatur des Bindemittels) geeignete Kleber sind zum Beispiel Gläser wie Natronkalkgläser, Phosphate, Borate und Mischungen hieraus. Bei den Phosphaten eigenen sich sowohl Monophosphate als auch Oligo- und Polyphosphate, insbesondere Melaminphosphat, Melamindiphosphat, Guanidinphosphat, Monoammoniumphosphat, Diammoniumphosphat, Kaliumtriphosphat, Natriumhexametaphosphat und Ammoniumpolyphosphat. Bei den Boraten sind neben den Boraten der Alkali- und Erdalkalimetalle Borate des Zinks bevorzugt. Bevorzugt ist der Einsatz von Mischungen dieser Kleber, die ihre Wirkung über einen breiten Temperaturbereich entfalten. Der Kleber wird üblicherweise in feingemahlener Form eingesetzt, wobei eine Körnung von 0,001 bis 1000 µm, insbesondere 0,001 bis 100 µm bevorzugt ist. Bevorzugte Einsatzmengen der Kleber sind 0,1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel

Für eine problemlose Herstellung, Lagerung und Dosierung der eingesetzten Füllstoffe werden Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel eingesetzt. Geeignete Mahlhilfs- und Antibackmittel sind beispielsweise hochdisperse Kieselsäuren, insbesondere pyrogene Kieselsäuren. Unter dieser Bezeichnung werden hochdisperse Kieselsäuren zusammengefaßt, die durch Flammenhydrolyse hergestellt werden. Desweiteren können Apatite und/oder Stearate, insbesondere Calium- und Aluminiumstearaten, eingesetzt werden. Vorteilhaft bei dem Einsatz von Stearaten ist die Tatsache, daß sie bei niedrigen Temperaturen Kleberwirkung entfalten. Die Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel werden in der Regel in feingemahlener Form den Mischungen während des Mahlprozesses und/oder während des Mischprozesses zugesetzt. In der Regel werden sie in einer Körnung von 0,001 bis 200 µm, vorzugsweise 0,001 bis 50 µm eingesetzt. Bevorzugte Einsatzmengen der Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel sind 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfüllstoffmenge.

pH-Wert

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die wäßrige Aufschlämmung der Füllstoffe einen pH-Wert kleiner gleich 7,5 auf. Dies hat zum Vorteil, daß geringere Mengen an Säure als Härter eingesetzt werden müssen. Dadurch ist der Härtungsprozess schneller und ökonomischer und der entstehende Schaum hinsichtlich Zelligkeit, Dichte und Wassergehalt sowie Säuregehalt (geringere Restsäure im Endprodukt) verbessert.

Der pH-Wert der Füllstoffe wird hierbei in einer 3,0 Gew.-%igen wäßrigen Aufschlämmung bei 20 °C bestimmt.

Bindemittel

Als Bindemittel werden die unter Zugabe von Härtern ausreagierenden Duroplaste eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Epoxiden, Polyisocyanaten und furanharzfreien Phenolharzen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von furanharzfreien Phenolharzen.

Die vorliegende Erfindung schließt die Erkenntis ein, daß bei Einsatz von furanharzfreien Phenolharzen faserfreie Formteile erhalten werden, die sich durch besonders einfach Verarbeitbarkeit bei gleichzeitig hervorragenden Eigenbrandeigenschaften auszeichnen.

Unter dem Begriff Phenolharze faßt man Kunstharze zusammen, die durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, erhalten werden, sowie modifizierte Umsetzungsprodukte, die sich von der vorstehenden Grundreaktion ableiten lassen oder durch Addition von Phenolen an ungesättigte Verbindungen hergestellt werden. Wie in der **DIN 16916** beschrieben, unterscheidet man verschiedene Typen von Phenolharzen, wie unmodifizierte Phenolharze, Novolake, Resole, modifizierte Phenolharze und Phenol-Additionsharze. In einer besonders bevorzugten Ausführungsfrom der Erfindung werden Resole (Synonym Phenolresolharze) eingesetzt.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile eingesetzten, besonders bevorzugten Phenolresolharze sind an sich bekannte Harze, die durch alkalische Kondensation von Phenol und Formaldehyd erhalten werden. Die Kondensation wird dabei in an sich bekannter Weise so geführt, daß schaumfähige Phenolresolharze entstehen. In einer typischen Ausführungsform wird ein flüssiges Phenolresolharz verwendet, daß durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:1,35 bis 1:1,9, bevorzugt 1:1,4 bis 1:1,7, besonders bevorzugt 1: 1,5, unter Verwendung von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen als Katalysatoren hergestellt wird. Bevorzugt ist die Verwendung von Alkalimetallen, insbesondere von wäßrigen Natriumhydroxidlösungen. Die Katalysatormenge beträgt in der Regel 0,7 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Phenoleinwaage, vorzugsweise 0,9 bis 1,3 Gew.-%. Die Viskosität des Phenolresolharzes beträgt in der Regel 300 bis 8000 mPas, bevorzugt 400 bis 3000 mPas. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt mittels des Kugelfallviskosimeters bei 20 °C (Bestimmung nach Höppler). Der pH-Wert liegt üblicherweise zwischen 7,0 und 9,0, vorzugsweise zwischen 8,3 und 8,7. Das Resolharz ist frei von Furanverbindungen.

Bevorzugte Einsatzmengen der Bindemittel sind 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%.

Härter

Typische Härter für die vorgenannten Bindemittel sind Amine, Amidoamine, Säureanhydride, Säuren und Polyole. Zur Härtung der bevorzugt eingesetzen Phenolharze werden in der Regel starke anorganische und/oder organische Säuren eingesetzt. Gebräuchliche Säuren sind Salzsäure, Phosphorsäure, para-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure und Phenolsulfonsäure. Bevorzugt sind die

Sauerstoffsäuren des Phosphors und des Schwefels, wie Phosphorsäure und Schwefelsäure Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Schwefelsäure. Wird die Herstellung eines halogenfreien Formteils gewünscht, ist dies bei der Auswahl der Säure zu berücksichtigen. Der Anteil des Härters beträgt in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 12 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft faserfreie Formteile nach Anspruch 1, die als weitere Komponenten Emulgatoren und Treibmittel enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die faserfreien Formteile erhalten durch Umsetzung von

10 bis 79,7 Gew.-% Bindemittel,
0,1 bis 20 Gew.-% Härtern
0,01 bis 5 Gew.-% Emulgatoren
0,1 bis 10 Gew.-% Treibmitteln
20 bis 70 Gew.-% Füllstoffen

mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die faserfreien Formteile erhalten durch die Umsetzung von

20 bis 60 Gew.-% Bindemittel,
0,5 bis 12 Gew.-% Härtern
0,1 bis 2 Gew.-% Emulgatoren
0,5 bis 5 Gew.-% Treibmitteln
25 bis 50 Gew.-% Füllstoffen

mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Das Gewichtsverhältnis von Harzkörper zu Füllstoff im fertigen Formteil kann je nach Wahl der Einsatzmengen, deren Wassergehalt und dem Herstellungsprozeß beeinflußt werden. In einer besonders bevorzugte Ausführungsform weisen die faserfreien Formteilen ein Gewichtsverhältnis von Harzkörper zu Füllstoff zwischen 1: 5,0 und 1: 0,1, insbesondere 1 : 2,5 und 1 : 0,3, insbesondere zwischen 1 : 2,0 und 1 : 0,5 und vorzugsweise zwischen 1 : 1,0 und 1 : 0,5 auf.

Treibmittel

Als Treibmittel eignen sich Stoffe, die unter dem Einfluß der anderen Mischungskomponenten Gase abspalten, wie Carbonate, Hydrogencarbonate und Ammoniumverbindungen. Daneben sind niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Pentan, Cyclopentan, Aceton, Petrolether, Methanol, Hexan, oder Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, die im Bereich zwischen 40 und 90 °C

sieden, geeignet. Auch halogenierte Kohlenwasserstoffe, die in diesem Temperaturbereich sieden, können als Treibmittel eingesetzt werden Dabei können diese Mittel ihre Treibwirkung entweder unter Einwirkung einer externen Heizquelle oder aufgrund der exothermen Reaktion von Bindemittel und Härter entfalten. Desweiteren sind mikroverkapselte saure oder alkalische Flüssigkeiten geeigneten, deren Hülle infolge mechanischer oder chemischer Einwirkung im Herstellprozeß zerstört wird und welche dann mit den Füllstoffen under Gasabspaltung reagieren. Der Anteil der Treibmittel beträgt in der Regel 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%.

Emulgatoren

Der Emulgator wird benötigt, um eingesetzte, unpolare Treibmittel sowie die Füllstoffe homogen in das Bindemittel einmischen zu können. Als Emulgator können ionische, nichtionische oder amphotere Verbindungen eingesetzt werden, die ein feindisperses Zerteilen des Treibmitteln und/oder eine vollständige Benetzung und damit raschere Einarbeitung der Füllstoffe ermöglichen. Bevorzugt sind Alkylpolyglykoside und Fettsäurederivate wie Fettsäureamide, Fettsäureimide, Fettsäureamidoalkylbetaine und/oder Fettsäureethoxylate sowie Fettsäurepropoxylate. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Fettsäureethoxylaten, wie Ölsäureethoxylaten oder Rhizinusölethoxylate mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Rhizinusölethoxylaten mit 15 bis 20 Mol Ethylenoxid. In einer weiteren Ausführungsform werden Ethersulfate als Emulgatoren eingesetzt, besonders bevorzugt sind Fettsäureethersulfate, insbesondere Natriumlaurylethersulfat. Die Emulgatoren können sowohl einzeln als auch in Mischungen eingesetzt werden. Üblicherweise werden 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% Emulgator eingesetzt.

Herstellung

Die Verschäumung des Bindemittels mit dem Füllstoff erfolgt nach an sich bekannter Weise. Hierzu wird das Bindemittel vorgelegt und mit dem Emulgator gut gemischt. Danach erfolgt die Zugabe der Füllstoffmischung. Unter intensivem Rühren gibt man zunächst das Treibmittel und dann den Härter zu. Die sorgfältige Vermischung der einzelnen Komponenten ist notwendig, um einen homogenen Schaum (ohne Lunker) zu erhalten. Nach der Einmischung des Härters wird der fertige Harzcompound in eine Verschäumungsform überführt. In der Regel ist diese Verschäumungsform beheizt, üblich sind Temperaturen zwischen 40 und 60 °C. Die Aushärtezeit ist abhängig von der Formgeometrie, der Reaktivität des eingesetzten Harzes, der verwendeten Säure und der Menge und Eigenschaften der Füllstoffe sowie der Formtemperatur. Übliche Verschäumungsformen sind Platten, ebenso sind auch andere Formen (Blöcke, Rohrummantelungen, Halbschalen etc.) möglich.

Dichte

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Dichte der faserfreien Formteile. Diese liegt in der Regel bei 100 bis 300 kg/m^3, vorzugsweise bei 150 bis 220 kg/m^3, insbesondere 180 bis 200 kg/m^3.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist das Zusammenspiel von Bindemittel, insbesondere des Phenolharzes, mit dem Kleber. Während bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes des Bindemittels das Bindemittel für die Stabilität der Formteile sorgt, ist bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungpunktes des Bindemittels der Kleber für diese Funktion verantwortlich. In einer bevorzugten Ausführungsform sorgen bei diesen Temperaturen zusätzlich die thermisch aktivierbaren, hochtemperaturbeständige Quellmittel sowie die mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffe für Stabilität. Somit ist die Stabilität und/oder Integrität der Formteile über einen weiten Temperaturbereich gewährleistet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der faserfreien Formteile als Brandschutzkörper und/oder als Isolier-Formkörper.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der faserfreien Formteile als Verbundkörper. Mögliche Verbundwerkstoffe sind beispielsweise Holz, Metall und/oder Kunststoff. Auch hier sind üblichen Formen, wie beispielsweise Platten, Schalen, Halbrohe etc. möglich.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen faserfreien Formteile besitzen mindestens gleich gute Eigenschaften wie bekannte, faserhaltige Formteile. Besondere Vorteile sind ihre einfache Bearbeitbarkeit sowie Verformbarkeit unter Druck. Zusätzlich sind die im Umgang mir faserhaltigen Formteilen bekannten arbeitshygienischen Anforderungen nicht relevant. Weiterhin entfallen die für faserhaltige Formteile relevanten toxikologischen Bedenken. Ein Ersatz der faserhaltigen Formteile in praktisch allen Anwendungsgebieten ist somit möglich. Besonders geeignet sind sie zur Herstellung von Brandschutzkörpern sowie zur Herstellung von Isolier-Formkörpern. Sie können dabei in beliebigen, an sich bekannten Formen, wie Platten, Schalen, Halbrohren etc. hergestellt werden.

Beispiele

Beispiel 1a

In einen Rührbehälter wurden 52 Gew.-% eines Phenolresolharzes (Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1:1,5; Katalysator: 0,95 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung bezogen auf die Phenoleinwaage, 1800-2000 mPas) mit einer Trockensubstanz von 75 Gew.-% vorgelegt. Unter Rühren gab man 0,8 Gew.-% eines Natriumlaurylethersulfates hinzu. Nach dem Homogenisieren wurden 36 Gew.-% einer Füllstoffmischung (siehe Tabelle 1) allmählich unter Rühren zugegeben, so daß eine viskoser Harzcompound entsteht. Zu diesem Harzcompound gab man unter weiterem, intensivem Mischen 1,5 Gew.-% Pentan. Nach vollständigem Homogenisieren wurden schließlich 9,7 Gew.-% einer 45 gew.-%igen wässrigen Schwefelsäurelösung zugegeben. Die homogenisierte Mischung wird in eine auf 60 °C vorgeheizte Stahlform gegossen, wobei die Einwaage des Compounds in Relation zum Volumen der Form so gewählt wurde, daß eine Dichte des Endproduktes vom 180 kg/m^3 erreicht wurde. Die Form wurde nach dem Einfüllen des Compounds geschlossen. Die Reaktionszeit dieser Mischung betrug ca. 4 Stunden. Nach dem Abkühlen der Form konnte der ausgehärtete Schaumblock entnommen und zu Formteilen geschnitten werden.

Beispiel 1b

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,4; Katalysator 1,1 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 7400 mPas.

Beispiel 1c

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,6; Katalysator 1,3 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 5500 mPas.

Beispiel 1d

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,7; Katalysator 1,1 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 500 mPas.

Tab. 1: Füllstoffmischung zu Beispielen 1a, 1b, 1c und 1d

Funktion	Komponente	Gew.-%[1]	Mittlere Körnung [µm]
anorganischer, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Kaolin	75,4	3
thermisch aktivierbares Quellmittel	Nativer Vermiculit	9,8	0,001-3000
Kleber	Melaminphosphat	2,4	20
	Zinkborat	2,4	5
Mikroporenbildender, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Glashohlkugeln	9,8	0,001-100
Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel	Calciumstearat	0,2	10

[1]Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf Gesamtfüllstoffmenge

Beispiel 2a

In einen Rührbehälter wurden 58 Gew.-% eines Phenolresolharzes (Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1:1,5; Katalysator: 0,95 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung bezogen auf die Phenoleinwaage, 1800-2000 mPas) mit einer Trockensubstanz von 70 Gew.-% vorgelegt. Unter Rühren gab man 0,6 Gew.-% eines Rizinusölethoxylates mit 20 Mol Ethylenoxid hinzu. Nach dem Homogenisieren wurden 32 Gew.-% einer Füllstoffmischung (siehe Tabelle 2) allmählich unter Rühren zugegeben, so daß eine viskoser, homogener Harzcompound entsteht. Zu diesem Harzcompound gab man unter weiterem, intensivem Mischen 1,8 Gew.-% Pentan. Nach vollständigem Homogenisieren wurden schließlich 7,6 Gew.-% einer 50 gew.-%igen wässrigen Schwefelsäurelösung zugegeben. Die homogenisierte Mischung wurde in eine auf 55 °C vorgeheizte Stahlform gegossen, wobei die Einwaage des Compounds in Relation zum Volumen der Form so gewählt wurde, daß eine Dichte des Endproduktes vom 200 kg/m^3 erreicht wurde. Die Form wurde nach dem Einfüllen des Compounds geschlossen. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden und dem anschließenden Abkühlen der Form konnte der ausgehärtete Schaumblock entnommen und zu Formteilen geschnitten werden.

Beispiel 2b

Beispiel 2a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,4; Katalysator 1,1 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 7400 mPas.

Beispiel 2c

Beispiel 2a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,6; Katalysator 1,3 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 5500 mPas.

Beispiel 2d

Beispiel 2a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,7; Katalysator 1,1 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 500 mPas.

Tab. 2: Füllstoffmischung zu Beispielen 2a, 2b, 2c und 2d

Funktion	Komponente	Gew.-% [1]	mittlere Körnung [µm]
anorganischer, hoch-temperaturbeständiger Füllstoff	Kaolin	40	3
	Glimmer	30	0-50
thermisch aktivierbares Quellmittel	Blähgraphit	8,8	0-2000
	Nativer Vermiculit	1,5	0-3000
	Nativer Perlit	1,5	0-3000
Kleber	Melaminphosphat	3,0	0-100
	Ammoniumpolyphosphat	3,0	0-100
mikroporenbildender, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	expandierter Perlit	6,0	0-3000
	expandierter Vermiculit	3,0	0-4000
	Flugaschehohlkugeln	3,0	0-1000
Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel	pyrogene Kieselsäure	0,2	0-50

[1] Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf Gesamtfüllstoffmenge

Beispiel 3a

In einen Rührbehälter wurden 54,8 Gew.-% eines Phenolresolharzes (Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1:1,5; Katalysator: 0,95 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung bezogen auf die Phenoleinwaage, 1800-2000 mPas) mit einer Trockensubstanz von 70 Gew.-% vorgelegt. Unter Rühren gab man 0,6 Gew.-% eines Rizinusölethoxylates mit 20 Mol Ethylenoxid hinzu. Nach dem Homogenisieren wurden 36,2 Gew.-% einer Füllstoffmischung (siehe Tabelle 3) allmählich unter Rühren zugegeben, so daß eine viskoser, homogener Harzcompound entstand. Zu diesem Harzcompound gab man unter weiterem, intensivem Mischen 1,2 Gew.-% Pentan. Nach vollständigem Homogenisieren wurden schließlich 7,2 Gew.-% einer 50 gew.-%igen wäßrigen Schwefelsäurelösung zugegeben. Die homogenisierte Mischung wurde in eine auf 55 °C vorgeheizte Stahlform gegossen, wobei die Einwaage des Compounds in Relation zum Volumen der Form so gewählt wurde, daß eine Dichte des Endproduktes vom 200 kg/m^3 erreicht wurde. Die Form wurde nach dem Einfüllen des Compounds geschlossen. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden und dem anschließenden Abkühlen der Form konnte der ausgehärtete Schaumblock entnommen und zu Formteilen geschnitten werden.

Beispiel 3b

Beispiel 3a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,4; Katalysator 1,1 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 7400 mPas.

Beispiel 3c

Beispiel 3a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,6; Katalysator 1,3 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 5500 mPas.

Beispiel 3d

Beispiel 3a wurde wiederholt, jedoch wurde folgendes Phenolresolharz eingesetzt: Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1: 1,7; Katalysator 1,1 Gew.-% wäßrige Natriumhydroxidlösung, 500 mPas.

Unter der Annahme eines durchschnittlichen Wassergehaltes von 13,0% im Harz, ergibt sich für die nach den Beispielen 3 a bis d erhaltenden Formkörper ein Gewichtsverhältnis von Harzkörper zu Füllstoff von 1 : 0,8.

Tab. 3: Füllstoffmischung zu Beispielen 3a, 3b, 3c und 3d

Funktion	Komponente	Gew.-% [1]	Mittlere Körnung [µm]
anorganischer, hoch-temperaturbeständiger Füllstoff	Kaolin	75,4	3
thermisch aktivierbares Quellmittel	Blähgraphit	9,7	0,001-2000
Kleber	Ammoniumpolyphosphat	5,0	0,001-100
mikroporenbildender, hochtemperaturbeständiger Füllstoff	Aluminiumsilikathohlkugeln	9,4	0,001- 2000
Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel	gefällte Kieselsäure	0,5	0,001-50

[1] Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf Gesamtfüllstoffmenge

Brandschutzeigenschaften und mechanische Bearbeitbarkeit

Aus den Schaumblöcken nach Beispielen 1, 2 und 3 (jeweils a bis d) wurden 6 cm dickte Platten geschnitten und einem Kleinbrandversuch nach DIN 4102 unterzogen. In allen Fällen wurde eine Feuerwiderstandsfähigkeit von mehr als 90 Minuten erreicht. Die Platten besaßen gute mechanische Festigkeit bei gleichzeitiger einfacher Bearbeitbarkeit mit Schneidwerkzeugen.

Patentansprüche

1. Faserfreie Formteile, enthaltend Bindemittel und Füllstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bindemittel ausgewählt sind aus der Gruppe der durch Zugabe von Härtern ausreagierenden Duroplasten, die gebildet wird von Epoxiden, Polyisocyanaten und furanharzfreien Phenolharzen und als Füllstoffe Feststoffmischungen aus anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen und thermisch aktivierbaren Quellmitteln enthalten sind.

2. Faserfreie Formteile, nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Füllstoffe zusätzlich Kleber, mikroporenbildendene, hochtemperaturbeständigene Füllstoffe und Mahlhilfsmittel und/oder Antibackmittel enthalten sind.

3. Faserfreie Formteile nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine wäßrige Aufschlämmung der Füllstoffe einen pH-Wert kleiner gleich 7,5 aufweist.

4. Faserfreie Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Füllstoff eine Feststoffmischung ist, bestehend aus

   20 bis 90 Gew.-% anorganischen, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen,
   1 bis 30 Gew.-% thermisch aktivierbaren Quellmitteln,
   0,1 bis 35 Gew.-% Klebern,
   2 bis 40 Gew.-% mikroporenbildenden, hochtemperaturbeständigen Füllstoffen sowie
   0,01 bis 10 Gew.-% Mahlhilfsmitteln und/oder Antibackmitteln

   mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

5. Faserfreie Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als weitere Komponente Härter enthalten.

6. Faserfreie Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als weitere Komponenten Emulgatoren und Treibmittel enthalten.

7. Faserfreie Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie erhalten werden durch Umsetzung von

   10 bis 79,7 Gew.-% Bindemittel,
   0,1 bis 20 Gew.-% Härter,
   0,01 bis 5 Gew.-% Emulgator,
   0,1 bis 10 Gew.-% Treibmittel sowie
   20 bis 70 Gew.-% Füllstoffe

   enthalten mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

8. Faserfreie Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Bindemittel furanharzfreie Phenolharze enthalten.

9. Faserfreie Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Bindemittel furanharzfreie Phenolresolharze enthalten.

10. Faserfreien Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formteile eine Dichte von 100 bis 300 kg/m^3 aufweisen.

11. Verwendung der faserfreien Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Brandschutzkörpern.

12. Verwendung der faserfreien Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Isolier-Formkörpern.

13. Verwendung der faserfreien Formteile nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Verbundkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/01049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K21/14 C08L61/04

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 6 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.
A	DE 36 44 468 A (ISOBLOC GMBH ;HUELS TROISDORF (DE)) 10 November 1988 (1988-11-10) cited in the application the whole document	1-13
A	EP 0 325 935 A (RUEHL ERICH) 2 August 1989 (1989-08-02) cited in the application the whole document	1-13
A	DE 42 27 536 C (ERICH RUEHL AG CHEM FAB & CO H) 5 January 1994 (1994-01-05) cited in the application the whole document	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 July 1999	30/07/1999

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	Shade, M

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/01049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3644468 A	10-11-1988	DK 655287 A	25-06-1988
		EP 0276430 A	03-08-1988
		FI 875707 A	25-06-1988
		US 4889875 A	26-12-1989
EP 0325935 A	02-08-1989	DE 3800584 A	20-07-1989
DE 4227536 C	05-01-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01049

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K21/14 C08L61/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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.
A	DE 36 44 468 A (ISOBLOC GMBH ;HUELS TROISDORF (DE)) 10. November 1988 (1988-11-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
A	EP 0 325 935 A (RUEHL ERICH) 2. August 1989 (1989-08-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
A	DE 42 27 536 C (ERICH RUEHL AG CHEM FAB & CO H) 5. Januar 1994 (1994-01-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juli 1999	30/07/1999

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	Shade, M

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01049

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3644468 A	10-11-1988	DK 655287 A	25-06-1988
		EP 0276430 A	03-08-1988
		FI 875707 A	25-06-1988
		US 4889875 A	26-12-1989
EP 0325935 A	02-08-1989	DE 3800584 A	20-07-1989
DE 4227536 C	05-01-1994	KEINE	