



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 18/36, 18/48, C09D 175/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/21702 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. September 1994 (29.09.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00715 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1994 (09.03.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 08 097.9 15. März 1993 (15.03.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). GRÜTZMACHER, Roland [DE/DE]; Zur Krakau 12, D-42489 Wülfrath (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). HÖFER, Rainer [DE/DE]; Klever Strasse 31, D-40477 Düsseldorf (DE). DÖBRICH, Peter [DE/DE]; Schützenstrasse 9, D-40211 Düsseldorf (DE). BEUER, Bernd [DE/DE]; An der Dorfstrasse 4, D-40789 Monheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: POLYOL FOR AN ISOCYANATE CASTING RESIN AND COATINGS (54) Bezeichnung: POLYOL FÜR EIN ISOCYANAT-GIESSHARZ UND BESCHICHTUNGEN (57) Abstract The invention concerns a polyol with more than 10 C-atoms and two or more hydroxyl groups and which can be prepared by reacting epoxidized fatty-acid esters of monohydric alcohols with aliphatic alcohols having two to 10 hydroxyl groups and/or with phenols having two or three hydroxyl groups to cause opening of the epoxide rings and optionally to cause ester interchange of the fatty-acid esters and/or subsequent reaction with C₂-C₄ epoxides. The aim of the invention is the use of the polyol in the production of isocyanate casting resins or coating compounds. The casting resins and coating compounds thus produced are insensitive to solvents, moisture and aggressive media such as strong acids and alkalis. They are also transparent. (57) Zusammenfassung Das Polyol mit mehr als 10 C-Atomen und mit 2 oder mehr Hydroxylgruppen, welches durch Umsetzung von epoxidierten Fettsäureestern von Monoalkoholen mit aliphatischen Alkoholen der Funktionalität 2 bis 10 und/oder mit di- oder trifunktionellen Phenolen unter Epoxidringöffnung und gegebenenfalls unter Umesterung der Fettsäureester und/oder nachfolgender Reaktion mit C₂- bis C₄-Epoxyden hergestellt worden ist, soll zur Herstellung von Isocyanat-Gießharzen oder für Beschichtungen verwendet werden. Die so hergestellten Gießharze und Beschichtungsmassen zeichnen sich durch eine Unempfindlichkeit gegenüber Lösemitteln, Feuchtigkeit und aggressiven Medien wie z.B. starke Säuren und Laugen aus. Sie sind transparent.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Polyol für ein Isocyanat-Gießharz und Beschichtungen"

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Polyols zur Herstellung eines Isocyanat-Gießharzes.

In der DE 36 20 422 werden Polyole beschrieben, die durch Ringöffnung epoxidierter, aus natürlichen Fetten und Ölen stammender Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen mit aliphatischen Hydroxyverbindungen der Funktionalität 1 bis 10 herstellbar sind. Sie eignen sich zur Herstellung wäßriger Polyurethan-Dispersionen.

In der DE 41 22 530 wird die Herstellung von Fettsäureniedrigalkylestern aus Fettsäureglyceriden und niederen aliphatischen Alkoholen beschrieben. Die Produkte zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an gebundenem Glycerin und eine niedrige Säurezahl aus. Von einer Epoxidierung ist keine Rede.

Aus der EP 152 585 A ist eine Zusammensetzung bekannt, die A) aus einer Isocyanat-Verbindung der Funktionalität 2 bis 10 und B) einem im wesentlichen wasserfreien Polyol besteht, welches mehr als 10 C-Atome und 2 oder mehr Hydroxylgruppen enthält und welches durch Umsetzung von epoxidierten Fettalkoholen, Fettsäureestern oder Fettsäureamiden mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen der Funktionalität 1 bis 10 und/oder mit di- oder trifunktionellen Phenolen unter Epoxidringöffnung und gewünschtenfalls Umesterung der Fettsäureester und/oder nachfolgender Reaktion mit

- 2 -

C₂-C₄-Epoxyden hergestellt worden ist. Beide Komponenten können bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden. Zumindest eine der beiden Komponenten kann weitere Zusätze wie Lösungsmittel, Beschleuniger, Füllstoffe oder Hilfsmittel enthalten. Nachteilig bei den Polyesterpolyolen ist die geringe Beständigkeit der ausgehärteten Polyurethanmassen gegen Chemikalien, insbesondere starke Laugen.

Aus der DE 40 41 119 A ist die Verwendung von multifunktionellen nicht-verseifbaren Alkoholen als Zusatz zu Polyolkomponenten bei der Herstellung von Polyurethanen bekannt. Die Alkohole werden hergestellt durch ringöffnende Umsetzung epoxidierter Olefine und/oder epoxidierter Alkohole mit niedermolekularen Di- und/oder Triolen. Der Zusatz dient dazu, die Hydrolysestabilität des Polyurethans zu verbessern.

In beiden Dokumenten wurde das Polyurethanharz als Klebstoff verwendet. Von einer Verwendung als Gießharz oder Beschichtung ist keine Rede. Unter "Beschichten" wird das Aufbringen einer fest haftenden Schicht aus einem formlosen Stoff auf einem Werkstück oder einer Trägerbahn verstanden.

Gießharze sind bekanntlich flüssige oder durch mäßige Erwärmung verflüssigbare synthetische Harze, die in offene Formen gegossen werden und dort erhärten. Zu den Gießharzen zählen auch Isocyanat-Gießharze. Darunter werden nach DIN 55958 Kunstharze verstanden, die auf aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Isocyanaten basieren und noch freie Isocyanat-Endgruppen enthalten. Ihre Aushärtung kann unter verschiedenen Bedingungen erfolgen. So besteht z.B. ein einkomponentiges Gießharz aus einem Polyurethanprepolymeren mit endständigen freien oder blockierten Isocyanat-Gruppen, die bei Feuchtigkeitseinwirkung aushärten, wobei eine Erwärmung erfolgen kann, um z.B. die Reaktion zu beschleunigen

- 3 -

oder die Festigkeit zu erhöhen. Ein zweikomponentiges Gießharz basiert z.B. auf Polyhydroxyverbindungen auf Basis von verzweigten Polyestern oder Polyethern als erste Komponente und auf Polyisocyanat als zweiter Komponente. Nach dem Mischen beider Komponenten härten sie bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur aus. Derartige zweikomponentige Gießharze werden z.B. für den Verguß von Kabelarmaturen verwendet.

In beiden obigen Fällen ist der direkte Kontakt mit feuchtem Material, insbesondere mit flüssigem Wasser zu vermeiden. Dann entsteht nämlich in einer Konkurrenzreaktion CO_2 . Die CO_2 -Bildung führt in der Regel zu Blasen und zu einer verringerten Festigkeit.

Es bestand daher der Bedarf nach einem Isocyanat-Gießharz bzw. Beschichtungsmasse, welche gegenüber Feuchtigkeit und Chemikalien weitgehend unempfindlich sind, so daß bei der Herstellung eine Blasenbildung vermieden wird und beim Gebrauch der ausgehärteten Formkörper eine Beständigkeit über relativ langen Zeitraum erhalten wird.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Verwendung der Polyole gemäß der EP 152 585, die auf Fettsäureestern basieren, zur Herstellung eines IsocyanatGießharzes bzw. einer Beschichtungsmasse.

Die Erfindung besteht also in der Verwendung eines Polyols mit mehr als 10 C-Atomen und 2 oder mehr Hydroxylgruppen für ein Isocyanat-Gießharz bzw. für eine Beschichtungsmasse, wobei das Polyol durch Umsetzung von Fettsäureestern mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen der Funktionalität 1, insbesondere 2 bis 10 und/oder mit di- oder trifunktionellen Phenolen unter Epoxidringöffnung und gewünschtenfalls Umesterung der

- 4 -

Fettsäureester und/oder nachfolgender Reaktion mit C₂- bis C₄-Epoxyden hergestellt worden ist.

Eine bevorzugte Gruppe von Polyolen für Zweikomponenten-Gießharze im Sinne der Erfindung sind die Ringöffnungsprodukte epoxidierter Fettsäureester mit aliphatischen Alkoholen der Funktionalität 1, insbesondere 2 bis 10. Eine Untergruppe dieser Verbindungen sind die Ringöffnungsprodukte epoxidierter Fettsäureester, insbesondere Triglyceride, also epoxidierter Fettsäureglycerinester, bei denen die Ringöffnung unter Erhalt der Esterbindung ausgeführt worden ist. Derartige Verbindungen sind besonders leicht zugänglich und in großer Variationsbreite herstellbar. Zur Herstellung der Ringöffnungsprodukte kann man von einer Vielzahl epoxidierter Triglyceride pflanzlichen oder tierischen Ursprungs ausgehen. Voraussetzung ist lediglich, daß ein substantieller Anteil an Epoxidgruppen vorhanden ist. So sind beispielsweise epoxidierte Triglyceride geeignet, die 2 bis 10 Gewichtsprozent Epoxidsauerstoff aufweisen. Für manche Einsatzzwecke besonders geeignet sind hier Produkte mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 3 bis 5. Dieser kann eingestellt werden, indem von Triglyceriden mit relativ niedriger Jodzahl ausgegangen wird und diese erschöpfend epoxidiert werden oder indem von Triglyceriden mit hoher Jodzahl ausgegangen wird und nur teilweise Umsetzung zu Epoxiden erfolgt. Eine weitere, für andere Einsatzzwecke geeignete Produktgruppe geht von epoxidierten Triglyceriden mit Epoxidsauerstoffgehalt von 4 bis 8,5 % aus. Derartige Produkte sind herstellbar aus den folgenden Fetten, Ölen (geordnet nach steigender Ausgangsjodzahl) : Rindertalg, Palmöl, Schmalz, Rizinusöl, Erdnußöl, Rüböl sowie bevorzugt Baumwollsaatöl, Sojabohnenöl, Tranöl, Sonnenblumenöl, Leinöl. Besonders bevorzugte Rohstoffe sind epoxidiertes Sojabohnenöl mit Epoxidzahl 5,8 bis 6,5, epoxidiertes Sonnenblumenöl mit Epoxidzahl 5,6 bis 6,6,

- 5 -

epoxidiertes Leinöl mit Epoxidzahl 8,2 bis 8,6 sowie epoxidiertes Tranöl mit Epoxidzahl 6,3 bis 6,7.

Zur Darstellung erfindungsgemäß geeigneter Polyole können die epoxidierten Triglyceride der vollständigen Ringöffnung mit mehrfunktionellen Alkoholen oder auch der teilweisen Ringöffnung unterzogen werden. Bei der teilweisen Ringöffnung entstehen modifizierte Triglyceride mit im Mittel Epoxid- und Hydroxyl- sowie Ethergruppen. Die Herstellung derartiger Produkte ist Gegenstand der älteren deutschen Patentanmeldung P 32 46 612.9. Danach werden Triglyceride eines wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigte Fettsäuren enthaltenden Fettsäuregemische mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart von Katalysatoren zur Herstellung von Triglyceridreaktionsprodukten der partiellen Ringöffnung unterworfen, indem die Reaktion durch Zerstören oder Entfernen des Katalysators und/oder des Alkoholreaktanten nach einem Umsatz von 20 bis 80 Mol-%, bezogen auf Epoxidgruppen, abgebrochen wird.

Die vollständige oder teilweise Ringöffnung der epoxidierten Triglyceride mit Hydroxyverbindungen der Funktionalität 2 bis 10 kann nach dem bei den epoxidierten Fettalkoholen bekannten Verfahren (s. EP 152 585 A) durchgeführt werden. Es sind auch die bereits dort beschriebenen Hydroxyverbindungen geeignet. Bevorzugt können als Harze eingesetzt werden Ringöffnungsprodukte epoxidierter Triglyceride mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Propanädiol, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethyloläthan, Pentaerythrit und Sorbit sowie Ethergruppenhaltige Hydroxyverbindungen wie Alkylglykole oder oligomere Glykole sowie oligomere Glycerine oder Trimethylolpropane. Es kann gesagt werden, daß besonders geeignete Produkte dann entstehen, wenn die epoxidierten Fettsäuretriglyceride mit aliphatischen C₂- bis C₁₂-Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4 umgesetzt werden und wenn

- 6 -

das Umsetzungsverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 0,5 bis 1 : 4 beträgt.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können anstelle epoxidierter Fettsäuretriglyceride auch andere epoxidierte Fettsäureester mehrfunktioneller Alkohole eingesetzt werden. So können epoxidierte Fettsäuretrimethylolpropan-, Fettsäuremethylester, -ethylester und/oder -2-ethyl-hexylester in gleicher Weise eingesetzt werden und zu Teil- oder Vollringöffnungsprodukten mit einem der vorgenannten mehrfunktionellen oder monofunktionellen Alkohole verarbeitet werden.

Eine besonders wichtige Klasse erfindungsgemäß geeigneter Polyole für Zweikomponenten-Gießharze sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern monofunktioneller C₁- bis C₁₈-Alkohole, insbesondere C₁- bis C₈-Alkohole, also z.B. von epoxidierten Fettsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylestern. Bevorzugt sind hier die Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte mit Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4, insbesondere die Umsetzungsprodukte mit Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, oligomeren Ethylenglykolen, oligomeren Propylenglykolen, die Umsetzungsprodukte mit Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit sowie Gemische dieser Alkohole. Die Herstellung derartiger Produkte kann nach bekannten Epoxidations- und Ringöffnungsverfahren erfolgen. Bevorzugt sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte, bei denen ein Verhältnis zwischen epoxidierten Fettsäureestern und dem zur Umsetzung verwendeten Alkohol von 1 : 0,1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 0,5 bis 1 : 4 angewandt worden ist. In Analogie zu den Öffnungsprodukten epoxidierter Fettalkohole sind auch hier 1 : 1 oder 1 : 2-Addukte herstellbar. Vorteilhafte Polyole sind die

- 7 -

Umsetzungsprodukte von epoxidierten Fettsäuremethylestern mit aliphatischen C₂- bis C₈-Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4.

Der Monoalkohol der Fettsäureester sollte vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 C-Atome haben, wobei Methanol, Ethanol oder 2-Ethyl-hexanol am zweckmäßigsten sind.

Die aliphatischen oder aromatischen Alkohole haben vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4 und enthalten 1 bis 36 C-Atome, insbesondere 2 bis 12.

Unter Fettsäuren werden Carbonsäuren mit nahezu ausschließlich unverzweigten Kohlenstoffketten verstanden, insbesondere mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 36 Kohlenstoffatomen. An einfach ungesättigten Fettsäuren seien genannt: Palmitolein-, Öl- und Eruca-Säure. Es können aber auch mehrfach ungesättigte Fettsäuren verwendet werden, z.B. Linol- und Linolen-Säure. Sie können aus Fetten und Ölen natürlichen Ursprungs erhalten werden, z.B. aus Palm-, Rüb-, Lein-, Tran-, Rizinus-, Erdnuß- und Sojabohnen-Öl und Rindertalg.

Eine bevorzugte Gruppe von Polyolen für Zweikomponenten-Gießharze im Sinne der Erfindung sind die Ringöffnungsprodukte epoxidierter Fettsäureester mit aliphatischen Alkoholen der Funktionalität 2 bis 10. Eine besonders wichtige Untergruppe dieser Verbindungen sind die Ringöffnungsprodukte epoxidierter Fettsäureester, bei denen die Ringöffnung unter Erhalt der Esterbindung ausgeführt worden ist.

Die erfindungsgemäßen Polyole sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern monofunktionaler C₁- bis C₁₈, insbesondere C₁- bis C₈-Alkohole, also z.B. von epoxidierten Fettsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder

- 8 -

-butylestern. Bevorzugt sind hier die Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte mit Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4, insbesondere die Umsetzungsprodukte mit Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, oligomeren Ethylenglykolen, oligomeren Propylenglykolen, die Umsetzungsprodukte mit Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit. Die Herstellung derartiger Produkte kann nach bekannten Epoxidations- und Ringöffnungsverfahren erfolgen. Bevorzugt sind Ringöffnungs- und Umesterungsprodukte, bei denen ein Verhältnis zwischen epoxidierten Fettsäureester und dem zur Umsetzung verwendeten Alkohol von 1 : 0,5 bis 1 : 5 angewandt worden ist. In Analogie zu den Öffnungsprodukten epoxidierter Fettalkohole sind auch hier 1 : 1 oder 1 : 2-Addukte herstellbar. Vorteilhafte Polyole sind die Umsetzungsprodukte von epoxidiertem Fettsäuremethylester mit aliphatischen C₂- bis C₈-Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4.

Alle bisher erwähnten, als Polyol verwendbaren Alkoholgemische können weiterhin noch einer Kettenverlängerungsreaktion unterzogen werden. Zu diesem Zweck werden sie unter an sich bekannten Bedingungen mit C₂- bis C₄-Epoxiden umgesetzt. Bevorzugt ist hier die Umsetzung mit Ethylenoxid. Die Alkoholgemische können pro Mol OH-Gruppen mit 1 bis 40 Mol Ethylenoxid umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Umsetzung mit 5 bis 20 Mol und insbesondere mit 10 bis 15 Mol Ethylenoxid. Außer mit Ethylenoxid kann auch mit Propylenoxid umgesetzt werden, wobei pro Mol OH-Gruppe bis zu 40 Mol, vorzugsweise jedoch 5 bis 20 Mol Propylenoxid eingesetzt werden. Weiterhin kann mit anderen kurzkettigen Epoxiden, etwa mit Glycidol, umgesetzt werden. Schließlich ist Butenoxid ein geeignetes Umsetzungsmittel. Die Umsetzung mit Ethylenoxid und/oder mit Glycidol führt zu einer Hydrophilierung der Härter, was für manchen Einsatzzweck gewünscht wird.

- 9 -

Die Isocyanat-Komponente der erfindungsgemäßen Gießharze ist eine Isocyanatverbindung der Funktionalität 2 bis 4. Geeignet sind hier sowohl aromatische als auch aliphatische, monocyclische wie polycyclische, mehrfunktionelle Isocyanatverbindungen. So kann nach einer ersten Ausführungsform als aromatische Isocyanatverbindung Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt werden. Besonders geeignet ist technisches Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an höherfunktionellen Diisocyanaten und einer Funktionalität an Isocyanatgruppen größer als 2. Ein weiteres geeignetes aromatisches Diisocyanat ist Xylylendiisocyanat. Darüber hinaus kann eine Vielzahl aliphatischer Isocyanate der Funktionalität 2 und höher eingesetzt werden. Beispiele sind hier Isophorondiisocyanat, tris(6-Isocyanatohexyl)isocyanurat und Dicyclohexylmethandiisocyanat als cyclische aliphatische Diisocyanate. Weitere Beispiele sind aliphatische, geradkettige Diisocyanate, wie sie durch Phosgenisierung von Diaminen gewonnen werden, zum Beispiel Tetramethylenendiisocyanat oder Hexamethylenendiisocyanat.

Als Isocyanat-Komponente in den erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Gießharze können außer den mehrfunktionellen Isocyanat-Verbindungen an sich auch Prepolymere eingesetzt werden. Unter Prepolymeren werden hier die Addukte mehrfunktioneller Isocyanate an mehrfunktionelle Alkohole, etwa die Umsetzungsprodukte eines der vorgenannten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit verstanden. Auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Polyetherpolyolen, zum Beispiel Polyetherpolyolen auf Basis Polyethylenoxid oder auf Basis Polypropylenoxid können als Prepolymere verwendet werden. Aber auch cyclische Prepolymere aus Diisocyanaten sind brauchbar, z.B. Isocyanurate.

- 10 -

Die Zweikomponenten-Gießharze und Beschichtungsmassen können weiterhin verschiedene Hilfsstoffe enthalten, die vorzugsweise dem Polyol zugemischt werden. Verwendet werden können hier zum Beispiel Füllstoffe. Als Füllstoffe geeignet sind gegenüber Isocyanaten nicht reaktive, anorganische Verbindungen wie zum Beispiel Kreide oder Gips, gefällte Kieselsäuren, Zeolithe, Bentonite, gemahlene Mineralien sowie andere, dem auf dem Arbeitsgebiet tätigen Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe. Weiterhin können auch organische Füllstoffe verwendet werden, insbesondere Faserkurzschnitte und anderes. Bevorzugt sind Füllstoffe, die den Gießharzen Thixotropie verleihen.

Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Gießharze bzw. Beschichtungsmassen können weiterhin Beschleuniger enthalten. Geeignet sind zum Beispiel tertiäre Basen wie Bis-(N,N-dimethylamino)-diethylether, Dimethylaminocyclohexan, N,N-Dimethyl-benzylamin, N-Methylmorpholin sowie die Umsetzungsprodukte von Dialkyl-(β -hydroxyethyl)-amin mit Monoisocyanaten und Veresterungsprodukte von Dialkyl-(β -hydroxyethyl)-amin und Dicarbonsäuren. Ein weiterer wichtiger Beschleuniger ist das 1,4-Diamino-bicyclo-(2.2.2)-octan. Ferner können nichtbasische Substanzen als Beschleuniger verwendet werden. Hier seien Metallverbindungen genannt, beispielsweise Eisenpentacarbonyl, Nickel-tetracarbonyl, Eisenacetylacetonat sowie Zinn-(II)-(2-ethylhexoat), Dibutylzinndilaurat oder Molybdänglykolat.

Außer den genannten Verbindungen können die Gießharze bzw. Beschichtungsmassen noch weitere Hilfsstoffe enthalten. Zu erwähnen sind hier Lösungsmittel. Geeignet sind Lösungsmittel, die ihrerseits nicht mit Isocyanatgruppen reagieren, wie zum Beispiel halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, aromatische Kohlenwasserstoffe und andere. Weiterhin können Weichmacher,

- 11 -

Flammschutzmittel, Verzögerer, Farbstoffe und Alterungsschutzmittel, wie sie in entsprechenden Gießharzen bekannt sind, miteingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyole können durch andere Polyole in einem Ausmaß von bis zu 80 % ersetzt werden. Bevorzugt werden sie jedoch unvermischt eingesetzt.

Die Isocyanat-Gießharze bzw. Beschichtungsmassen werden bis zu ihrer Anwendung zweikomponentig gelagert, daß heißt bis zu diesem Zeitpunkt werden Polyol und Isocyanatverbindung getrennt aufbewahrt. Zur Anwendung werden diese beiden Verbindungen miteinander vermischt und das Gemisch auf die zu verklebenden Substrate aufgetragen. Bezüglich des Mischungsverhältnisses und von Maßnahmen zur Beeinflussung der Topfzeit sie auf das allgemeine Fachwissen des Fachmanns verwiesen. Dies ist beispielsweise in der Monographie von Saunders und Frisch "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Band XVI der Serie High Polymers "Interscience Publishers" New York - London, Teil I (1962) und Teil II (1964) dokumentiert. Um das richtige Mischungsverhältnis zu finden, wird der Fachmann im allgemeinen eine Äquivalenz an Isocyanat und OH-Gruppen anstreben. Dazu kann in Vorversuchen die OH-Zahl der Alkoholgemische und die Isocyanatzahl der Isocyanatverbindungen bestimmt werden, aus denen sich dann die Anzahl der Mole reaktiver Gruppen pro Gramm errechnen läßt. Besonders geeignete erfindungsgemäße Polyole weisen OH-Zahlen zwischen 120 und 400, vorzugsweise zwischen 150 und 380 auf. Je nach chemischer Struktur sind jedoch auch Verbindungen mit geringerer oder höherer OH-Zahl, etwa mit OH-Zahlen zwischen 60 und 120 oder zwischen 240 und 500 geeignet, sofern ihre Funktionalität nicht unter zwei OH-Gruppen pro Molekül liegt.

- -

Die erfindungsgemäß hergestellten Gießharze bzw. Beschichtungsmassen sind gegenüber Feuchtigkeit und sogar gegenüber Wasser weitgehend inert. So ist es möglich, sie für feuchte Untergründe aus z.B. Holz oder Textilien zu verwenden. Darüber hinaus sind sie zusätzlich beständig gegen aggressive Medien wie Salzlösungen, anorganische oder organische Säuren - z.B. Essigsäure -, Laugen, organische Lösungsmittel und Esteröle auf organischer Basis, z.B. synthetische Ester wie Rapsölmethylester und Schmierstoffester. Daher eignen sich die Harze und die Massen zur Verwendung in der chemischen Industrie, in der Elektro- und Mineralöl-Industrie und z.B. in Bädern, beim Modellbau sowie bei Fassaden, insbesondere bei der Betonsanierung und Lackierung sowie zum Korrosionsschutz. Es können zähnharte, schlagfeste, flexible Beschichtungen hergestellt werden. Die ausgehärteten kompakten Polyurethane sind schließlich auch noch transparent.

Die Erfindung wird anhand von nachfolgenden Beispielen im einzelnen erläutert:

- 13 -

A: Herstellung von Diolen**Beispiel 1:**

Ringöffnung von Epoxystearinsäuremethylester (technisch) mit Ethylenglykol

100 kg Epoxystearinsäuremethylester mit einem Epoxidsauerstoffgehalt (EP.-O) in Gewichtsprozent von 4,95 und 38,3 kg Ethylenglykol wurden in Gegenwart von 34 g konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Die anfangs exotherme Reaktion war nach 1,5 Stunden beendet (Ep.-O = 0,03 %). Die Katalysatorsäure wurde mit 160 g 30 %iger methanolischer Natriummethylatlösung neutralisiert und das Rohprodukt im Vakuum bis 200 °C andestilliert (27,7 kg Destillat). Man erhielt so eine gelbe, klare Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: OH-Zahl (OHZ) = 234,6, Verseifungszahl (VZ) = 162,06, Jod-Zahl (JZ) = 6,9 und Säure-Zahl (SZ) = 0,7.

Beispiel 2:

Ringöffnung von Epoxystearinsäuremethylester (technisch) mit 1,2-Propandiol

883 g Epoxystearinsäuremethylester (Ep.-O = 4,71 %) und 396 g 1,2-Propandiol wurden in Gegenwart von 0,8 g konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Die anfangs exotherme Reaktion war nach 2,5 Stunden beendet (Ep.-O = 0,03 %). Die Katalysatorsäure wurde mit 3,5 g 30 %iger methanolischer Natriummethylatlösung neutralisiert und das Rohprodukt im Vakuum bis 210 °C andestilliert (579 g Destillat). Man erhielt so eine gelbe, klare Flüssigkeit (VZ = 147 JZ = 11, SZ = 0,4).

- 14 -

Beispiel 3:

Ringöffnung von Epoxystearinsäuremethylester (technisch) mit 1,4-Butandiol

1019 g Epoxystearinsäuremethylester (Ep.-O = 4,71 %) und 541 g 1,4-Butandiol wurden in Gegenwart von 0,45 g konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren auf 110 °C erhitzt. Die anfangs exotherme Reaktion war nach 1 Stunde beendet (Ep.-O = 0,03 %). Die Katalysatorsäure wurde mit 1 g Diethylethanolamin neutralisiert und das Rohprodukt im Vakuum bis 200 °C andestilliert (271 g Destillat). Man erhielt so eine gelbe Flüssigkeit (OHZ = 190, VZ = 160, SZ = 1,9).

- 15 -

Beispiel 4:

Ringöffnung von Epoxystearinsäuremethylester (technisch) mit Glycerin

552 g (6 Mol) Glycerin, 1019 g (3 Mol) Epoxystearinsäuremethylester und 2,1 g Schwefelsäure wurden in einem Rührkessel vorgelegt und unter Rühren auf ca. 100 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion (Epoxidwert < 0,1 %, Reaktionszeit ca. 2 h), Neutralisation mit 7 g Diethylethanolamin und Phasenseparation wurde das überschüssige Glycerin abgetrennt. Man erhielt 1257 g einer gelben, leicht trüben Flüssigkeit (OHZ = 334, SZ = 0,3).

Beispiel 5:

Ringöffnung von Epoxystearinsäuremethylester (technisch) mit Trimethylolpropan

Analog Beispiel 1 wurden 680 g Epoxystearinsäuremethylester und 805 g Trimethylolpropan in Gegenwart von 0,4 g konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt. Nach Neutralisation mit Diethylethanolamin wurde das Produkt in Volumen bis 200 °C abdestilliert.

Ausbeute: 610 g, OHZ = 324, SZ = 1,0, VZ = 129.

- 16 -

B: Herstellung und Eigenschaften des Polyurethans

Aus den Polyolen und Desmodur VKS (Isocyanat der Fa. Bayer) wurden PUR-Prüfkörper (Durchmesser 5 cm) hergestellt, danach 24 h bei Raumtemperatur (ca. 23 °C) und 2 d bei 80 °C ausgehärtet.

Rezeptur: 20 g Polyol

Desmodur VKS (entsprechend der OHZ der
Polyolmischung)

0,03 g Fomrez VL 24

Zur Bestimmung der Hydrolystabilität wurden die Prüfkörper bei 80 °C in 20%iger Kalilauge gelagert und in Abständen die Masse und/oder die Shore-Härte bestimmt.

1. Bestimmung der Hydrophobie

Je 100 g PUR-Masse wurde unter Wasser ausgehärtet und die entstehende Kohlendioxidmenge bestimmt:

Verbindung aus	ml Kohlendioxid
Beispiel 1	60
Beispiel 2	64
Beispiel 3	45
Beispiel 4	87
Vergleichsbeispiel	
Ricinusöl	77
Ricinusöl + TMP-5 PO (1 : 1)	205

2. Beständigkeit der PUR-Massen aus Polyol und Desmodur VKS in 20 %iger Kalilauge bei 80 °C,

- 17 -

a) Shore Härte D der ausgehärteten PUR-Massen in Abhängigkeit von der Zeit.

Polyol	Zeit[Tage]				
	0	1	4	6	14
Beispiel 1	89A	86A	84A	92A	88A
Beispiel 4	73D	75D	75D	77D	79D
Ricinusöl	66A	62A	62A	stark angegriffen	

b) Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Zeit (Gewicht in g)

Polyol	Zeit[Tage]				
	0	1	4	7	14
Beispiel 4	14,9	14,9	14,6	14,3	nicht bestimmt
Beispiel 5	15,0	15,1	15,0	15,0	14,8
Ricinusöl	14,9	14,9	14,8	aufgelöst	

3. Beständigkeit der PUR-Massen aus Polyol und Desmodur VKS in Butylacetat 20 °C

a) Shore Härte D in Abhängigkeit von der Zeit

Polyol	Zeit[Tage]				
	0	1	4	7	14
Beispiel 4	72	62	54	49	46
Beispiel 5	78	67	59	56	56
Ricinusöl	70A	zerfallen			

- 18 -

b) Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Zeit (Gewicht in g)

Polyol	Zeit[Tage]				
	0	1	4	7	14
Beispiel 4	15,3	15,6	16,3	16,8	nicht bestimmt
Beispiel 5	13,9	14,1	14,4	14,7	15,1
Ricinusöl	15,0	zerfallen			

4. Beständigkeit der PUR-Massen aus Polyol und Desmodur VKS in Xylol bei 20 °C

a) Shore Härte D in Abhängigkeit von der Zeit

Polyol	Zeit[Tage]				
	0	1	4	7	14
Beispiel 4	72	70	67	62	63
Beispiel 5	78	79	76	74	68

b) Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Zeit (Gewicht in g)

Polyol	Zeit[Tage]				
	0	1	4	7	14
Beispiel 4	15,0	15,1	15,4	15,6	15,8
Beispiel 5	15,1	15,1	15,2	15,2	15,3

Die Beispiele zeigen, daß durch Verwendung von Ringöffnungsprodukten epoxidierter Fettsäureester mit Alkoholen als Polyolkomponente PUR-Gießharze hergestellt werden können, die auch unter Wasser fast blasenfrei aushärten. Außerdem werden die

- 19 -

Gießharze beständiger gegenüber Lösungsmittel oder Hydrolyse. Schließlich ist die Verträglichkeit mit dem MDI besser.

Von besonderer Bedeutung ist es auch, daß alle PUR-Massen mit Polyolen der Beispiele 1 bis 5 transparent sind, d.h. sie sind frei von Trübungen und klar durchsichtig. PUR-Massen mit Ricinusöl sind dagegen trüb aufgrund der Unverträglichkeit mit dem Isocyanat MDI.

Erläuterungen

MDI = Methandiphenyldiisocyanat

TMP - 5 PO = Trimethylolpropan + 5 Propylenoxid

Desmodur VKS = MDI der Fa. Bayer AG

Patentansprüche

1. Verwendung eines Polyols mit mehr als 10 C-Atomen und 2 oder mehr Hydroxylgruppen, welches durch Umsetzung von epoxidierten Fettsäureestern von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen der Funktionalität 1 bis 10 und/oder mit di- oder trifunktionellen Phenolen unter Epoxidringöffnung und gewünschtenfalls Umesterung der Fettsäureester und/oder nachfolgender Reaktion mit C₂- bis C₄-Epoxiden hergestellt worden ist, für ein Isocyanat-Gießharz und Beschichtungsmassen.
2. Verwendung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Umsetzungsprodukt epoxidierter Fettsäureester, insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuretrimethylolpropanester, Fettsäureethylglykolester, Fettsäuremethylester und Fettsäure-2-ethyl-hexylester und/oder Fettsäureethylester mit aliphatischen C₂ bis C₁₂-Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4, im Verhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 0,5 bis 1 : 4 darstellt.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Ringöffnungs- und/oder Umesterungsprodukt epoxidierter Fettsäureester von monofunktionellen C₁- bis C₁₈-Alkoholen, insbesondere C₁- bis C₈-Alkoholen mit aliphatischen C₂ bis C₈-Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Alkoholgemisch aus wasserfreien Polyolen mit mehr als 10 C-Atomen und 2 oder mehr Hydroxylgruppen darstellt, welches durch Umsetzung von epoxidierten Fettsäureestern mit aliphatischen C₂- bis

- 21 -

C₁₂-Alkoholen der Funktionalität 2 bis 4 unter Epoxidringöffnung und anschließender Reaktion mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid im Molverhältnis 1 : 5 bis 1 : 40, bezogen auf OH-Gruppen, hergestellt worden ist.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Isocyanat-Komponente um aromatische Diisocyanate vorzugsweise um Diphenylmethandiisocyanat und insbesondere technisches Diphenylmethandiisocyanat der Funktionalität größer als 2, oder Toluylendiisocyanat handelt.
6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Isocyanat-Komponente um aliphatische Diisocyanate, insbesondere um Isophorondiisocyanat tris(6-Isocyanatohexyl)isocyanurat oder Dicyclohexylmethandiisocyanat handelt.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Isocyanat-Komponente um Polyurethanprepolymere mit im Mittel 2 oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül handelt, z.B. um ein Isocyanurat, insbesondere um Addukte von aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten an Diole oder Triole.
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gießharz bzw. die Beschichtungsmasse eine der Komponenten: Beschleuniger, Stabilisatoren, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktive Lösungsmittel und/oder Verzögerer enthält.

- 22 -

9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gießharz bzw. die Beschichtungsmasse übliche Füllstoffe wie zum Beispiel Kreide, Gips, Kieselsäure, organische oder anorganische Fasern oder Zeolithpulver enthält.
10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Vergießen bzw. Beschichten und nachfolgendem Aushärten in Gegenwart von Feuchtigkeit, insbesondere mit direktem Kontakt zu flüssigem Wasser.
11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von transparenten Vergußteilen, Lacken oder Beschichtungen.
12. Verwendung der Polyurethanmassen mit den Polyolen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 unter chemisch aggressiven Bedingungen, z.B. in Gegenwart von anorganischen oder organischen Säuren, insbesondere in Gegenwart von wäßrigen Laugen oder organischen Lösungsmitteln.
13. Polyol nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die epoxidierten Fettsäureester mit aliphatischen und aromatischen Alkoholen umgesetzt werden, die 1 bis 36 C-Atome haben, insbesondere 2 bis 12 bei einer Funktionalität von 2 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 94/00715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08G18/36 C08G18/48 C09D175/04

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 5 C08G

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,1 434 802 (OELWERKE NOURY & VAN DER LANDE) 28 February 1966 see page 1, right column, paragraph 5 - page 2, left column, paragraph 5 see page 2, right column, paragraph 2 see page 3, left column, paragraph 1 ---	1-13
X	FR,A,1 281 243 (GENERAL MILLS) 4 December 1961 see page 1, right column, paragraph 4 - page 2, right column, paragraph 3 see page 3, left column, paragraph 2 -paragraph 7 --- -/--	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

6 June 1994

Date of mailing of the international search report

17.05.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/00715

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 260 499 (HENKEL) 23 March 1988 see claims 1-7,17 see page 4, line 13 - line 48 see page 5, line 5 - line 21 & DE,A,36 30 422 (HENKEL) cited in the application ---	1-13
X	EP,A,0 259 722 (HENKEL) 16 March 1988 see claims 1-7,17-19 see page 4, line 25 - line 56 ---	1,9
X	DE,A,16 45 573 (UNILEVER) 21 January 1971 see claims 1-4 see page 2, paragraph 2 - page 3, paragraph 4 ---	1
A	EP,A,0 152 585 (HENKEL) 28 August 1985 cited in the application see claims 1,3-6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Patent Application No
PCT/EP 94/00715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-1434802		DE-A, C 1745919	14-01-71
		BE-A- 664354	16-09-65
		CH-A- 471055	15-04-69
		DE-A, B, C 1520448	21-08-69
		GB-A- 1100404	
		NL-A- 6506401	30-11-65
		SE-B- 368714	15-07-74

FR-A-1281243		NONE	

EP-A-0260499	23-03-88	DE-A- 3630422	10-03-88
		JP-A- 63069817	29-03-88

DE-A-3630422	10-03-88	EP-A- 0260499	23-03-88
		JP-A- 63069817	29-03-88

EP-A-0259722	16-03-88	DE-A- 3630264	17-03-88
		CA-A- 1292836	03-12-91
		DE-A- 3784599	15-04-93
		JP-A- 63069816	29-03-88
		US-A- 4826944	02-05-89

DE-A-1645573	21-01-71	AT-B- 292872	15-08-71
		DE-A, C 1645539	17-09-70
		FR-A- 1468487	
		GB-A- 1139137	
		NL-A- 6602029	18-08-66

EP-A-0152585	28-08-85	DE-A- 3347045	04-07-85
		CA-A- 1231794	19-01-88
		DE-A- 3470421	19-05-88
		JP-A- 60156781	16-08-85
		US-A- 4551517	05-11-85

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00715

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C08G18/36 C08G18/48 C09D175/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 5 C08G

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,1 434 802 (OELWERKE NOURY & VAN DER LANDE) 28. Februar 1966 siehe Seite 1, rechte Spalte, Absatz 5 - Seite 2, linke Spalte, Absatz 5 siehe Seite 2, rechte Spalte, Absatz 2 siehe Seite 3, linke Spalte, Absatz 1 ---	1-13
X	FR,A,1 281 243 (GENERAL MILLS) 4. Dezember 1961 siehe Seite 1, rechte Spalte, Absatz 4 - Seite 2, rechte Spalte, Absatz 3 siehe Seite 3, linke Spalte, Absatz 2 -Absatz 7 --- -/--	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 Benützung, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

6. Juni 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17. 06. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 260 499 (HENKEL) 23. März 1988 siehe Ansprüche 1-7,17 siehe Seite 4, Zeile 13 - Zeile 48 siehe Seite 5, Zeile 5 - Zeile 21 & DE,A,36 30 422 (HENKEL) in der Anmeldung erwähnt ---	1-13
X	EP,A,0 259 722 (HENKEL) 16. März 1988 siehe Ansprüche 1-7,17-19 siehe Seite 4, Zeile 25 - Zeile 56. ---	1,9
X	DE,A,16 45 573 (UNILEVER) 21. Januar 1971 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 2, Absatz 2 - Seite 3, Absatz 4 ---	1
A	EP,A,0 152 585 (HENKEL) 28. August 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,3-6 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktzeichen
PCT/EP 94/00715

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-1434802		DE-A, C 1745919	14-01-71
		BE-A- 664354	16-09-65
		CH-A- 471055	15-04-69
		DE-A, B, C 1520448	21-08-69
		GB-A- 1100404	
		NL-A- 6506401	30-11-65
		SE-B- 368714	15-07-74

FR-A-1281243		KEINE	

EP-A-0260499	23-03-88	DE-A- 3630422	10-03-88
		JP-A- 63069817	29-03-88

DE-A-3630422	10-03-88	EP-A- 0260499	23-03-88
		JP-A- 63069817	29-03-88

EP-A-0259722	16-03-88	DE-A- 3630264	17-03-88
		CA-A- 1292836	03-12-91
		DE-A- 3784599	15-04-93
		JP-A- 63069816	29-03-88
		US-A- 4826944	02-05-89

DE-A-1645573	21-01-71	AT-B- 292872	15-08-71
		DE-A, C 1645539	17-09-70
		FR-A- 1468487	
		GB-A- 1139137	
		NL-A- 6602029	18-08-66

EP-A-0152585	28-08-85	DE-A- 3347045	04-07-85
		CA-A- 1231794	19-01-88
		DE-A- 3470421	19-05-88
		JP-A- 60156781	16-08-85
		US-A- 4551517	05-11-85
