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 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14865
C08G 18/08, 18/48, 18/63, 18/42, 18/69, C09D 175/04, C09K 3/10	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Juli 1994 (07.07.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03671

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. December 1993 (23.12.93)

(30) Prioritätsdaten:
G 92 17 694.1 U 24. December 1992 (24.12.92) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: H. B. FULLER GMBH [DE/DE]; Ständlerstrasse 45, D-81549 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHMITZ, Franz, Peter [DE/DE]; Brahmsstrasse 8a, D-85591 Vaterstetten (DE). HOREIS, Kai [DE/DE]; Stadelheimer Strasse 19, D-81549 München (DE). RAZZAK, Ramzi [DE/DE]; Eichenstrasse 16a, D-82291 Mammendorf (DE).

(74) Anwalt: MAIWALD, Walter; Maiwald & Partner, Balanstrasse 57, D-81541 München (DE).

(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.

(54) Title: FOAMABLE TWO-COMPONENT POLYURETHANE MATERIAL

(54) Bezeichnung: AUFSCHÄUMBARES ZWEI-KOMPONENTEN-MATERIAL AUF POLYURETHAN-BASIS

(57) Abstract

The invention concerns a foamable two-component polyurethane material which can be used for instance to produce freely foamed seals on a surface or in a groove. The invention also concerns certain individual components of this material and articles made from the material. A significant aspect of the invention is the fact that a two-component material of this kind is designed in such a way that one component (A) is a polymeric polyol with essentially only two hydroxy groups per molecule and the other component (B) is an essentially bifunctional isocyanate, the material also optionally including the usual additives.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein aufschäumbares Zwei-Komponenten-Material auf Polyurethan-Basis, das beispielsweise für die Erzeugung von auf einer Fläche oder in einer Nut frei geschäumten Dichtungen verwendet werden kann. Außerdem betrifft die Erfindung bestimmte Einzelkomponenten für dieses Material und aus einem solchen Material hergestellte Gegenstände. Ein wesentlicher Aspekt der erfindungsgemäßen Lösung liegt darin, ein gattungsgemäßes Zweikomponenten-Material so auszubilden, daß die eine Komponente (A) eine im wesentlichen nur zwei Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisende polymere Polyolkomponente und die andere Komponente (B) eine ebenfalls im wesentlichen bifunktionelle Isocyanat-Komponente ist, wobei gegebenenfalls übliche weitere Zusatzstoffe vorgesehen werden.

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

Aufschäumbares Zwei-Komponenten-Material auf Polyurethan-Basis

Die Erfindung betrifft ein aufschäumbares Zwei-Komponenten-Material auf Polyurethan-Basis, das beispielsweise für die Erzeugung von auf einer Fläche oder in einer Nut frei geschäumten Dichtungen verwendet werden kann. Außerdem betrifft die Erfindung bestimmte Einzelkomponenten für dieses Material und aus einem solchen Material herstellte Gegenstände.

Polyurethan-Schaumdichtungen, die in situ aus den Komponenten am Ort der Verwendung durch freies Aufschäumen des Polyurethan-Materials hergestellt werden, sind schon seit langem bekannt (vgl. DE 15 94 266 C3, DE-OS 18 08 821). Bei dieser Technik läuft - wie auch bei der Herstellung anderer Polyurethanschäume - die Schäumung gleichzeitig mit der Kettenverlängerungsreaktion ab; die geschäumte Struktur wird sozusagen infolge der Polymeraufbau- und -vernetzungsreaktionen fixiert.
wm:hs

Als Komponenten für die Schaumherstellung kommen prinzipiell in Frage:

- als Komponente A: alle Verbindungen mit mindestens zwei Zerewitinov-aktiven H-Atomen, wobei mittels der Struktur der Komponente und ihrer Kettenlänge die Eigenschaften des fertigen Produkts stark variiert werden können;

- als Komponente B: alle mindestens zwei Isocyanatgruppen (NCO-Gruppen) enthaltenden Verbindungen, die mit Zerewitinov-aktiven H-Atomen der Komponente A reagieren können; besonders bevorzugt sind Polyisocyanate auf der Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI).

Während die Schäumung früher generell mit physikalischen Mitteln bewirkt wurde, ist man schon seit geraumer Zeit mehr und mehr dazu übergegangen, das zur Schäumung benötigte Gas durch chemische Reaktion in situ entstehen zu lassen. So konnten die umweltbedenklichen, weil ozonzerstörenden Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe durch das weit weniger schädliche Kohlendioxid ersetzt werden. Auch bei den FIPM-Systemen (Foam In Place Materials, in situ geschäumte Materialien) ist dies mittlerweile Stand der Technik. Es sind sowohl Produkte bekannt, die aufgrund ihrer niedrigen Viskositäten in Nuten geschäumt werden, als auch solche, die aufgrund ihrer thixotropen Eigenschaften auf verschieden geformten Flächen frei geschäumt werden können. Verarbeitet werden die Komponenten mittels Misch- und Dosieranlagen, die Mischung selbst erfolgt in dynamischen oder in statischen Mischkammern.

Die freie Oberfläche solchermaßen geschäumter Materialien wird von einer Integralhaut gebildet. Bei Härten von über ca. 15 Shore-A-Einheiten weisen sie zumeist Materialfestigkeiten auf, die für ihre Einsatzzwecke durchaus ausreichend sind; dies

gilt in den meisten Fällen auch für die Kerbfestigkeit und Reißfestigkeit der Integralhaut. Je weicher jedoch das Material ist, desto geringer ist die mechanische Widerstandsfähigkeit der Integralhaut. Es war bisher kein nach den beschriebenen Verfahren herstellbares Material bekannt, das bei Shore-A-Härten von weniger als 5 eine ähnliche Bruchdehnung aufwies wie vergleichbare Materialien mit Shore-A-Härten im Bereich von 40. Die Weiterreißfestigkeit ist bei den bekannten FIPM-Systemen generell niedrig und unbefriedigend.

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein aufschäumbares Zweikomponenten-Material der eingangs genannten Art anzugeben, das die Erzeugung geschäumter Produkte mit hoher Bruchdehnung und guter Weiterreißfestigkeit auch bei geringer Härte erlaubt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt in der Bereitstellung von speziellen Einzelkomponenten, Präpolymeren und dergleichen für ein solches Zweikomponenten-Material.

Es ist ebenfalls Aufgabe der Erfindung, gattungsgemäße geschäumte Materialien mit mechanisch besonders widerstandsfähiger und reißfester Integralhaut anzugeben.

Zur Lösung dieser Aufgaben dienen die Merkmale der unabhängigen Ansprüche, während bevorzugte Ausführungsformen in den abhängigen Ansprüchen definiert werden.

Ein wesentlicher Aspekt der erfindungsgemäßen Lösung liegt darin, ein gattungsgemäßes Zweikomponenten-Material so auszubilden, daß die eine Komponente (A) eine im wesentlichen nur zwei Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisende polymere Polyolkomponente und die andere Komponente (B) eine ebenfalls im wesentlichen bifunktionelle Isocyanat-Komponente ist, wobei gegebenenfalls übliche weitere Zusatzstoffe vorgesehen werden.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, geht die Erfindung bei der Wahl geeigneter Komponenten für die erfindungsgemäßen aufschäumbaren Systeme davon aus, daß die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Polyurethanen sehr wesentlich vom Vernetzungsgrad, von der Anzahl und relativen Anordnung der Urethan-Gruppen sowie von der Häufigkeit von Verzweigungsstellen in der Kettenstruktur bestimmt werden.

Bei Polyurethan-Schäumen kommen als Parameter mit wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften noch die Anzahl und die relative Anordnung von Harnstoff-Gruppierungen hinzu.

Dadurch läßt sich die Elastizität mittels geeigneter Änderung der obigen Parameter in gewünschter Weise einstellen: Mit steigender Zahl von Vernetzungsstellen und polaren sowie Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen sinkt die Elastizität, bis im Extremfall ein starres Gerüst entsteht. Reduziert man dagegen die Anzahl der Vernetzungsstellen, so werden die Produkte elastischer. Diese erhöhte Elastizität kann erfindungsgemäß erreicht werden durch Erhöhung des Anteils an bifunktionellen Reaktionskomponenten gegenüber den multifunktionellen Reaktionskomponenten und möglichste Verringerung der Anzahl von Hydroxyl- und anderen reaktiven Gruppen; durch Verwendung längerer Polyolkettensegmente; durch Einführung von nichtreaktiven Seitenketten bzw. durch eine Kombination verschiedener solcher und ergänzender weiterer Parameter, die sich aus der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie den Ansprüchen ergeben.

Es wurde überraschend gefunden, daß bei Anwendung dieser Erkenntnisse auf frei geschäumte (d.h. nicht in einer Form hergestellte) Polyurethan-Materialien nicht nur die Elastizität des Materials verbessert wird, sondern neben der Bruchdehnung auch die Weiterreißfestigkeit und die Festig-

keit der Integralhaut erheblich zunehmen. So lassen sich erfindungsgemäß beispielsweise frei geschäumte Dichtungen herstellen, die bei sehr weicher Einstellung (Shore-A-Härte geringer als 5) eine hervorragende, bekannten Produkten weit überlegene mechanische Beständigkeit aufweisen. Besonders überraschend ist die große mechanische Widerstandsfähigkeit der Integralhaut solcher frei geschäumter Produkte.

Von besonderem Vorteil sind die erfindungsgemäßen Systeme für die Herstellung von Dichtungen, die beispielsweise durch Auftrag der gemischten, aber noch nicht miteinander zur Reaktion gebrachten Komponenten A und B auf das abzudichtende Teil gebildet werden, wo die Ausbildung der Dichtung dann in situ erfolgt.

Vorteilhaft ist die Erfindung aber auch einsetzbar für die Herstellung von Dichtungen, die durch Auftrag der gemischten, aber noch nicht miteinander zur Reaktion gebrachten Komponenten A und B in eine Form gebildet werden, aus der die fertige Dichtung entnommen und verwendet werden kann.

Die Erfindung eignet sich weiterhin mit Vorteil für die Erzeugung von Beschichtungen am Ort ihrer Verwendung, insbesondere durch freies Aufschäumen einer erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten A und B. Diese Beschichtungen können auf ebenen Flächen wie auch auf Unterlagen mit anderer Formgebung erzeugt werden. Die Erfindung läßt sich beispielsweise für die Oberflächenbeschichtung von zylindrischen Teilen wie Schläuchen und Rohren verwenden. Der Auftrag des flüssigen, gemischten zweikomponentigen Materials vor der Reaktion kann beispielsweise durch Aufgießen oder Aufsprühen erfolgen. Zur Vermischung der Komponenten kann man sich sowohl dynamischer als auch geeigneter statischer Mischelemente bedienen.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Systeme ist natürlich nicht auf die Erzeugung von Dichtungen und Beschichtungen beschränkt, vielmehr läßt sich die Erfindung für alle Anwendungszwecke verwenden, bei denen eine große mechanische Widerstandsfähigkeit eines aufgeschäumten Materials, insbesondere eines ausgesprochen weichen Materials, von Bedeutung ist.

Die erfindungsgemäße Komponente A kann eines oder mehrere Polyole, auch im Gemisch miteinander und mit anderen Bestandteilen, umfassen.

Ein erster Grundtypus bevorzugter Polyole für die Komponente A beruht auf Polyethern und deren Abwandlungsprodukten. Insbesondere eignen sich erfindungsgemäß bei Raumtemperatur flüssige Polyether auf Basis von z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran, sowie entsprechende Copolyether. Dabei kann vorgesehen sein, daß der (Co-)Polyether aufgepfropfte Seitenketten aufweist, die von Acrylnitril- oder Styrolmonomeren hergeleitet sind.

Ein anderer Grundtypus bevorzugter Polyole für die Komponente A beruht auf Polyestern und deren Abwandlungsprodukten. Hiervon werden gegenwärtig die unterhalb von etwa 20°C schmelzenden aliphatischen Polyester, wie z. B. Polyalkylenadipate und Polyalkylencarbonate, besonders bevorzugt.

Als Polyolkomponente werden weiterhin mit Hydroxylgruppen versehene Polyalkene wie z. B. bei Raumtemperatur flüssiges, OH-Gruppen-derivatisiertes Polybutadien bevorzugt.

Als Kettenverlängerer kann die Polyolkomponente vorteilhaft Diole wie etwa Butandiol, Hexandiol und dergleichen, niedermolekulare Diamine wie z. B. Diaminohexan, niedermolekulare Aminogruppen-terminierte Polyole (z. B.

bifunktionelle Jeffamine®) enthalten. Auch kann die Polyolkomponente A vorteilhaft (meist in kleinen relativen Anteilen) solche mehrfunktionellen Verbindungen umfassen, die mehr als zwei Zerewitinov-aktive Protonen haben, wie insbesondere z. B. Triethanolamin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Texacat® DPA, trifunktionelle Jeffamine® und Amin-endverkappte Polyole wie z. B. die unter der Bezeichnung Polamine® im Handel befindlichen Produkte.

Vorteilhaft kann die Komponente A z. B. dispergierten Polyharnstoff enthalten. Die Komponente A kann darüberhinaus Gehalte, auch sehr hohe Gehalte, an üblichen weiteren Zuschlägen wie Katalysator, Pigment, Thixotropiermittel, dispergierte und gelöste anorganische und organische Verbindungen und Hydrophobierungsmittel enthalten. Zudem ist üblicherweise die Komponente A wenigstens mit dem Wassergehalt versehen, der für die Aufschäumreaktion benötigt wird.

Die Komponente B enthält vorzugsweise eine oder mehrere Isocyanatverbindungen der folgenden, beispielhaft aufgeführten Verbindungstypen:

- Präpolymere wie Desmodur®PF, Mondur® PF oder Isonate® M 342, bei denen es sich um Umsetzungsprodukte von Diphenyl-methandiisocyanat bzw. Diphenylmethandiisocyanat-oli-gomeren mit Di- und/oder Tripropylenglycol handelt;

- Umsetzungsprodukte solcher Präpolymere mit einem molaren Unterschuß von Polyolen;

- Umsetzungsprodukte von Diphenylmethandiisocyanat mit einem molaren Unterschuß von längerkettigen, im wesentlichen bifunktionellen Polyolen;

- Uretonimin-modifizierte Diphenylmethandiisocyanatderivate

wie beispielsweise Suprasec® 2020 oder Desmodur® CD, bei denen die Modifizierung insbesondere in der Einführung von Seitengruppen oder Seitenketten besteht;

- Umsetzungsprodukte solcher modifizierter Isocyanate mit einem molaren Unterschuß von Polyolen.

Analog gebildete andere Isocyanat-Verbindungen lassen sich erfindungsgemäß ebenfalls einsetzen. So lassen sich beispielsweise erfindungsgemäß entsprechende Verbindungen auf der Basis anderer Diisocyanate wie Toluylendiisocyanat, Hexandiisocyanat, hydriertes Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und dergleichen einsetzen.

Die Komponente B kann neben einer oder mehreren dieser Isocyanatverbindungen ebenfalls übliche Zusätze wie Pigmente, Thixotropiermittel, Füllstoffe und dergleichen enthalten.

Es ist natürlich stattdessen auch möglich, meist aber nicht zweckmäßig, die genannten Zusätze separat von den Polyolanteilen der Komponente A und Isocyanatanteilen der Komponente B dem Zweikomponentensystem erst beim Mischen zuzusetzen.

Von den im Prinzip bekannten Zusätzen zur Parametereinstellung solcher Zweikomponentensysteme eignen sich als Thixotropiermittel insbesondere pyrogene Kieselsäure, oberflächenmodifiziertes Kalziumcarbonat und hydriertes Rizinusöl wie z. B. Luvothix® HT. Als Hydrophobierungsmittel lassen sich beispielsweise Metallseifen wie etwa Aluminiumstearate oder Zinkstearate verwenden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform beträgt der Gehalt der Polyolverbindung(en) in der Komponente A bis zu etwa 99,5%, während der Gehalt der Isocyanatverbindung(en) in der Komponente B etwa 50% bis 100% beträgt.

Bevorzugt enthält die Komponente A maximal 95%, besonders bevorzugt 80% bis 95% der Polyolverbindung(en) und die Komponente B 60 bis 100%, besonders bevorzugt 80 bis 100% der Isocyanatverbindung(en).

Erfindungsgemäße Ausführungsformen enthalten für die Komponente A folgende Zusatzstoffe:

Ausreichend bis im Überschuß Wasser, vorzugsweise 0,1 bis 5% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2% Wasser;

0- 5%, bevorzugt 0-2%, bes. bevorzugt 0- 1% Katalysator

0- 3%, bevorzugt 0-2%, bes. bevorzugt 0- 1,5% Pigment

0-30%, bevorzugt 0-20%, bes. bevorzugt 0-10% Thixotropiermittel

0-50%, bevorzugt 0-40%, bes. bevorzugt 0-30% wenigstens eines dispergierten anorganischen Feststoffes,

0-70%, bevorzugt 0-50%, bes. bevorzugt 0-30% wenigstens eines gelösten anorganischen oder organischen Feststoffes

0-95%, bevorzugt 0-70%, bes. bevorzugt 0-50% wenigstens einer nichtreaktiven organischen Verbindung

0-50%, bevorzugt 0-40%, bes. bevorzugt 0-30% eines niedermolekularen Kettenverlängerers

0-25%, bevorzugt 0-10%, bes. bevorzugt 0- 5% einer mehrfunktionellen Zerewitinov-aktiven Verbindung

0-20%, bevorzugt 0-15%, bes. bevorzugt 0-10% eines Hydrophobierungsmittels;

und für die Komponente B:

0-40%, bevorzugt 0-30%, bes. bevorzugt 0- 1% einer nichtreaktiven organischen Verbindung

0- 3%, bevorzugt 0-2%, bes. bevorzugt 0-1,5% Pigmente

0-30%, bevorzugt 0-20%, bes. bevorzugt 0-10% Thixotropiermittel.

Bei dem für die Komponente A angegebenen Zusatz wenigstens eines "dispergierten anorganischen Feststoffes" handelt es sich um wenigstens teilweise übliche Zuschläge wie Füllstoffe, insbesondere $CaCO_3$, ggf. auch als Haftvermittler dienende Feststoffe. In diese Kategorie fallen auch anorganische Flammschutzzusätze und dgl..

Bei dem nachfolgend angegebenen wenigstens einen "gelösten anorganischen oder organischen Feststoff" handelt es sich um wenigstens teilweise übliche Zuschläge wie Streckmittel und Modifikatoren für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schaumes.

Bei der als Zusatz für die Komponenten A und B angegebenen wenigstens einen "nicht-reaktiven organischen Verbindung" handelt es sich z. B. um Modifikatoren der Oberflächeneigenschaften des Schaumes (also insbesondere der Integralhaut) wie z.B. Propylencarbonat, um Weichmacher, um dispergierte organische Flammschutzmittel und dgl..

Es wird bevorzugt, die Komponenten jeweils mit Gehalten an den vorgesehenen Zusatzstoffen auszustatten, so daß am Einsatzort nur noch die Vermischung des Zweikomponentensystems und die Einleitung der Aufschäumreaktion erfolgen muß. Gegenstand dieser Erfindung sind daher auch die einzelnen, mit den Zusatzstoffen versehenen Komponenten der erfindungsgemäßen Systeme.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele näher beschrieben, die auch die der Anmelderin gegenwärtig bekannte beste Ausführungsform der Erfindung umfassen.

Zunächst wurden drei Ausführungsbeispiele für die erfindungsgemäße Komponente A und drei Ausführungsbeispiele für die er-

findungsgemäße Komponente P erzeugt. Als Vergleichsbeispiel wurde eine handelsübliche NCO-Komponente für PU-Schäume gewählt.

Beispiel 1:
Eine erfindungsgemäße Komponente A1 wurde gebildet durch Mischen von 88,4% Polyetherdiol Arcol® 1025, 5,0% Polyethertriol Baycoll® BT 1380, 1,4% Triethanolamin, 0,3% Aminkatalysator Dabco® 33LV, 0,1% metallorganischem Katalysator Irgastab® DBTL, 1,4% Wasser, 0,4% Farbpaste Moltoprene® AUN und 3,0% modifiziertem Rizinusöl Luvothix® HT.

Beispiel 2:

Eine erfindungsgemäße Komponente A2 wurde gebildet durch Mischen von 92,4% Polyetherdiol Arcol® 1025, 1,6% Triethanolamin, 0,3% Aminkatalysator Dabco® 33LV, 0,2% metallorganischem Katalysator Irgastab® DBTL, 1,4% Wasser, 0,5% Farbpaste Moltoprene® AUN, 3,0% oberflächen-modifiziertem Kalziumcarbonat Winnofil® SPT und 0,6% pyrogener Kieselsäure HDK N 20.

Beispiel 3:

Eine erfindungsgemäße Komponente A3 wurde gebildet durch Mischen von 69,3% hochmolekularem Polyethertriol Baycoll® BT 5035, 8,0% Polyesterdiol Baycoll® AD 1280, 10,0% hydroxylterminiertem Polybutadien Liquiflex® H, 10,0% aliphatischem Polyester Bester® 105, 1,0% Triethanolamin, 0,3% Aminkatalysator Dabco® 33 LV, 0,2% metallorganischem Katalysator Irgastab® DBTL, 0,7% Wasser, 0,5% Farbpaste Moltoprene® AUN und 0,5% pyrogener Kieselsäure HDK® N 20.

Beispiel 4:

Als erfindungsgemäße Komponente 1 wurde ein isocyanattermiiertes Präpolymer verwendet, das als NCO-Komponente für elastische ungeschäumte Polyurethane im Handel unter der Bezeichnung Desmodur® PF erhältlich ist.

Beispiel 5:

Als erfindungsgemäße Komponente B2 wurde ein isocyanatterminiertes Präpolymer aus 64,8% der Komponente B1 gemäß Beispiel 4 mit 34,9% hochmolekularem Polyethertriol Baycoll® BT 5035 und 0,01% Stabilisator (Benzoylchlorid) verwendet.

Beispiel 6:

Als erfindungsgemäße Komponente B3 wurde ein uretonimin-modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat mit einer Funktionalität von 2,05 bis 2,2 eingesetzt, das unter der Bezeichnung Suprasec® VM 2050 im Handel erhältlich ist.

Beispiel 7:

Zum Vergleich diente als Komponente B4 das im Handel befindliche Produkt "Härter 302" der H. B. Fuller GmbH München. Hierbei handelt es sich um eine dem Stand der Technik entsprechende Diisocyanat-Komponente für herkömmliche Polyurethanschaumdichtungen.

Die Komponenten der Beispiele 1 bis 7 wurden in einer dynamischen Mischkammer einer Zweikomponentenmisch- und Dosieranlage üblicher Bauart vermischt und ausgetragen. Dabei wurde dafür gesorgt, daß die A-Komponente in ausreichendem

Umfang mit Luft "beladen" wurde, um die Nukleierung für die Schaumbildung zu erreichen.

Die folgenden Mischungsverhältnisse wurden verwendet:

A1/B1	100 : 42	A2/B1	100 : 50	A3/B1	100 : 30
A1/B2	100 : 70	A2/B2	100 : 75	A3/B2	100 : 50
A1/B3	100 : 23	A2/B3	100 : 24	A3/B3	100 : 23
A1/B4	100 : 18	A2/B4	100 : 20	A3/B4	100 : 20

Aus den so ausgetragenen Mischungen entstanden geschäumte Gießlinge von ca. 10 cm Durchmesser und ca. 4 cm Höhe. Nach beendeter Aufschäumung wurden diese Produkte verschiedenen Tests unterzogen.

Die Shore-A-Härte wurde nach DIN 53505 gemessen.

Die Shore-00-Härte wurde analog der Shore-A-Härtemessung mit einem Shore-00-Meßgerät bestimmt.

Ein Kantentest wurde so durchgeführt, daß die geschäumten Gießlinge über eine gerundete Metallkante so gezogen wurden, daß der Gießling in einem Winkel von 90° abgeknickt wurde. Dabei wurde der Schaum an der Kante um etwa 70% komprimiert. Der Kantentest galt als bestanden, wenn die Oberfläche des Gießlings hinterher keinen Riß aufwies. Wenn die Oberfläche besonders geringe Spuren mechanischer Beanspruchung zeigte, galt der Kantentest als "sehr gut bestanden".

Ein Stichtest wurde dadurch durchgeführt, daß ein Gießling der beschriebenen Art mittels einer abgerundeten Spitze mit einem Durchmesser von 2 mm vollständig zusammengedrückt wurde. Der Test galt als bestanden, wenn die Haut des Gießlings dabei unversehrt blieb und insbesondere nicht perforiert wurde. Auch hier wurden Produkte mit auffällig geringen Beanspruchungs-

spuren mit dem Prädikat "sehr gut bestanden" gekennzeichnet.

Die Dichte des Schaumes wurde nach DIN 53420 bestimmt.

Die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit wurden in Anlehnung an DIN 53571 mittels eines Zwick-Universalprüfgeräts 1455 bei einer Meßlänge von 50 mm, einer Prüfgeschwindigkeit von 500 mm/Minute und einer Schaumdimension im Meßbereich von 13 mm Breite zu 10 mm Dicke bestimmt.

Die Bruchdehnung wurde dabei in Prozent, die Zugfestigkeit in N/mm^2 gemessen.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

	Komponenten	Shore A	Shore 00	Kantentest	Stichtest	Dichte (g/cm^3)	Bruchdehnung (%)	Zugfestigkeit (N/mm^2)
A1	B1	1	45	++	++	0.12	166	0.17
	B2	1	45	++	++	0.16	--1)	--1)
	B3	1	45	+	+	0.19	107	0.14
	B4	1	40	-	-	0.20	65	0.04
A2	B1	1	35	++	++	0.13	228	0.27
	B2	1	40	++	++	0.15	--1)	--1)
	B3	1	40	+	+	0.18	136	0.18
	B4	1	40	-	-	0.17	68	0.06
A3	B1	18	--1)	++		0.28	153	0.46
	B2	20	--1)	++	++	0.28	--1)	--1)
	B3	18	--1)	+	+	0.32	129	0.53
	B4	19	--1)	-	-	0.36	73	0.44

++ sehr gut bestanden + bestanden - nicht bestanden 1) nicht bestimmt.

Wie die Ergebnisse zeigen, ergeben alle Kombinationen mit den Komponenten B1, B2 und B3 deutlich bessere Eigenschaften der Integralhaut im Kantentest und im Stichtest. Besonders bei den weichen Produkten ergibt sich eine merkliche Verbesserung hinsichtlich der Bruchdehnung und der Zugfestigkeit, im Vergleich mit den unter Verwendung der handelsüblichen Komponente B4 erzeugten Produkten.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Aufschäumbares Zwei-Komponenten-Material beispielsweise für die Herstellung von auf einer Fläche oder in einer Nut frei geschäumten Gegenständen auf Polyurethanbasis wie Dichtungen, Beschichtungen und dergleichen, das eine wässrige, im wesentlichen nur zwei Hydroxylgruppen aufweisende, polymere Polyol-Komponente A und eine im wesentlichen bifunktionelle NCO-haltige Komponente B sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält.

2. Material nach Anspruch 1, bei dem das Polyol der Komponente A ein bei Raumtemperatur flüssiger Polyether oder Copolyether ist, insbesondere auf der Basis eines oder mehrerer Monomeren wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrohydrofuran und dergleichen.

3. Material nach Anspruch 2, bei dem das Polyetherdiol aufgepfropfte Seitenketten, insbesondere aus Acrylnitril-Wiederholungseinheiten oder Styrol-Wiederholungseinheiten trägt.

4. Material nach Anspruch 1, bei dem das Polyol ein aliphatischer Polyester mit einem Schmelzpunkt von weniger als etwa 20°C, insbesondere ein Polyalkylenadipat oder Polyalkylencarbonat ist.

5. Material nach Anspruch 1, bei dem das Polyol ein bei Raumtemperatur flüssiges mit OH-Gruppen versehenes Polyalken oder Polyalkadien, insbesondere Polybutadien ist.

6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Polyolgehalt der Komponente A von einer Mischung von Polyolen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 2 bis 5 gebildet wird, gegebenenfalls unter Zusatz eines Polyols mit dispergiertem Polyharnstoff.

7. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Isocyanat-Anteil der Komponente B im wesentlichen aus bifunktionellen Verbindungen besteht.

8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem als Isocyanat ein im wesentlichen bifunktionelles Isocyanat-terminiertes Präpolymer verwendet wird.

9. Material nach Anspruch 8, bei dem das Präpolymer ein Umsetzungsprodukt von Diphenylmethandiisocyanat bzw. Diphenylmethandiisocyanat-Oligomeren und Di- und/oder Tripropylenglycol ist.

10. Material nach Anspruch 9, bei dem das Präpolymer aus einem Umsetzungsprodukt gemäß Anspruch 9 oder aus Diphenylmethandiisocyanat bzw. Diphenylmethandiisocyanat-Oligomeren und wenigstens einem Polyol in molarem Unterschuß des Polyolanteils gebildet ist.

11. Material nach Anspruch 7, welches als Isocyanatanteil der Komponente B ein Uretonimin-modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat enthält.

12. Material nach Anspruch 7, welches als Isocyanatanteil der Komponente B ein Umsetzungsprodukt eines Uretonimin-modifizierten Diphenylmethandiisocyanats gemäß Anspruch 11 mit wenigstens einem Polyol im molaren Unterschuß des Polyolanteils enthält.

13. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem als Polyol-Kettenverlängerer für die Komponente A wenigstens ein Diol wie insbesondere Butandiol, Hexandiol und dergleichen eingesetzt wird.

14. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem als Polyol-Kettenverlängerer für die Komponente A wenigstens ein niedermolekulares Diamin, insbesondere Diaminohexan und dergleichen, und/oder wenigstens ein niedermolekulares Polyol mit Aminoendgruppen eingesetzt wird.

15. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 14, welches polyfunktionelle Hydroxyl- und/oder Aminoverbindungen wie insbesondere Triethanolamin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, aminendverkappte Polyole und dergleichen enthält.

16. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 15, mit einem Gehalt an einem Thixotropiermittel wie insbesondere pyrogene Kieselsäure, oberflächenmodifiziertes Kalziumcarbonat und/oder hydriertes Rizinusöl.

17. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 16, welches ein Hydrophobierungsmittel, vorzugsweise eine Metallseife wie insbesondere Aluminiumstearat oder Zinkstearat enthält.

18. Zwei-Komponenten-Material nach einem der Ansprüche 1 bis 17, bei dem die eine Komponente (A) maximal 99,5 %, vorzugsweise maximal 95% und besonders bevorzugt 80% - 95% Polyol und die andere Komponente (B) 50 bis 100 %, vorzugsweise 60-100% und besonders bevorzugt 80-100% eines NCO-terminierten Prepolymers enthält.

19. Zwei-Komponenten-Material nach Anspruch 18, bei dem die eine Komponente (A) als Zusatzstoffe für die Schäumungsreaktion ausreichend bis im Überschuß Wasser, 0-5% Katalysator, 0-3% Pigment, 0-30% Thixotropiermittel, 0-50% eines dispergierten anorganischen Feststoffes wie z. B. eines Füllstoffes und/oder Haftungsvermittlers, insbesondere $CaCO_3$, eines Flammschutzmittels u. dgl., 0-70% eines gelösten anorganischen oder organischen Feststoffes wie z. B. eines Streckmittels und/oder eines üblichen Zusatzes zur Modifikation der physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften des Schaumes, 0-95% einer nichtreaktiven organischen Verbindung wie z. B. eines Mittels zur Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Schaumes, insbesondere Propylencarbonat, eines Weichmachers, eines Flammschutzmittels und dergleichen, 0-50% eines niedermolekularen Kettenverlängerers, 0-25% einer mehrfunktionellen Zerewitinov-aktiven Verbindung und 0-20% eines Hydrophobierungsmittels, und die andere Komponente (B) als Zusatzstoffe 0-40% einer nichtreaktiven organischen Verbindung wie z. B. eines Mittels zur Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Schaumes, insbesondere Propylencarbonat, eines Weichmachers, eines Flammschutzmittels und dergleichen, 0-3 % Pigmente und 0-30% Thixotropiermittel enthält.

20. Zwei-Komponenten-Material nach Anspruch 18, bei dem die Komponente (A) als Zusatzstoffe 0,1-5%

Wasser, 0-2% Katalysator, 0-2% Pigment, 0-20% Thixotropiermittel, 0-40% eines dispergierten anorganischen Feststoffes wie z. B. eines Füllstoffes und/oder Haftungsvermittlers, insbesondere $CaCO_3$, eines Flammschutzmittels u. dgl., 0-50% eines gelösten anorganischen oder organischen Feststoffes wie z. B. eines Streckmittels und/oder eines üblichen Zusatzes zur Modifikation der physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften des Schaumes, 0-70% einer nichtreaktiven organischen Verbindung wie z. B. eines Mittels zur Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Schaumes, insbesondere Propylencarbonat, eines Weichmachers, eines Flammschutzmittels und dergleichen, 0-40% eines niedermolekularen Kettenverlängerers, 0-10% einer mehrfunktionellen Zerewitinov-aktiven Verbindung und 0-15% eines Hydrophobierungsmittels, und die andere Komponente (B) als Zusatzstoffe 0-30% einer nichtreaktiven organischen Verbindung wie z. B. eines Mittels zur Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Schaumes, insbesondere Propylencarbonat, eines Weichmachers, eines Flammschutzmittels und dergleichen, 0-2% Pigmente und 0-20% Thixotropiermittel enthält.

21. Zwei-Komponenten-Material nach Anspruch 18, bei dem die eine Komponente (A) als Zusatzstoffe 0,5-2% Wasser, 0-1% Katalysator, 0-1,5% Pigment, 0-10% Thixotropiermittel, 0-30% eines dispergierten anorganischen Feststoffes wie z. B. eines Füllstoffes und/oder Haftungsvermittlers, insbesondere $CaCO_3$, eines Flammschutzmittels u. dgl., 0-30% eines gelösten anorganischen oder organischen Feststoffes wie z. B. eines Streckmittels und/oder eines üblichen Zusatzes zur Modifikation der physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften des Schaumes, 0-50% einer nichtreaktiven organischen Verbindung wie z. B. eines Mittels zur

Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Schaumes, insbesondere Propylencarbonat, eines Weichmachers, eines Flammschutzmittels und dergleichen, 0-30% eines niedrigmolekularen Kettenverlängerers und 0-5% einer mehrfunktionellen Zerewitinov-aktiven Verbindung und 0-10% eines Hydrophobierungsmittels, und die andere Komponente (B) als Zusatzstoffe 0-1% einer nichtreaktiven organischen Verbindung wie z. B. eines Mittels zur Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Schaumes, insbesondere Propylencarbonat, eines Weichmachers, eines Flammschutzmittels und dergleichen, 0-1,5% Pigmente und 0-10% Thixotropiermittel enthält.

22. Komponente für ein aufschäumbares Zwei-Komponenten-Material zur Herstellung von geschäumten Gegenständen auf Polyurethanbasis, insbesondere für ein Material gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, überwiegend bestehend aus einer im wesentlichen nur zwei Hydroxyl-Gruppen aufweisenden polymeren Polyolverbindung, wenigstens einer zur Aufschäumung beim Vermischen der Komponente mit einer NCO-Komponente ausreichenden Menge Wasser, sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen und üblichen Zusätzen.

23. Komponente nach Anspruch 22, bei der der Polyolanteil wenigstens einen bei Raumtemperatur flüssigen Polyether, Co-Polyether, aliphatischen Polyester oder wenigstens ein mit Hydroxyl-Gruppen versehenes Polyalken oder Polyalkadien umfaßt.

24. Komponente nach Anspruch 23, wobei die Polyolkomponente wenigstens einen Polyether oder Co-Polyether auf der Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran umfaßt, der gegebenenfalls wenigstens eine von Acrylnitril, Styrol oder dergleichen Monomeren abgeleitete aufgepfropfte Seitenkette hat.

25. Komponente nach Anspruch 23, wobei die Komponente A ein Polyalkylenadipat und/oder ein Polyalkylencarbonat umfaßt.

26. Komponente nach Anspruch 23, wobei die Polyolkomponente ein bei Raumtemperatur flüssiges hydroxylgruppenhaltiges Polybutadien umfaßt.

27. Komponente nach einem der Ansprüche 22 bis 26, weiterhin umfassend:

Ausreichend bis im Überschuß Wasser, vorzugsweise 0,1 bis 5% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2% Wasser;
0- 5%, bevorzugt 0-2%, bes. bevorzugt 0- 1% Katalysator;
0- 3%, bevorzugt 0-2%, bes. bevorzugt 0- 1,5% Pigment;
0-30%, bevorzugt 0-20%, bes. bevorzugt 0-10% Thixotropiermittel;
0-50%, bevorzugt 0-40%, bes. bevorzugt 0-30% eines dispergierten anorganischen Feststoffes wie z. B. eines Füllstoffes und/oder Haftungsvermittlers, insbes. $CaCO_3$, eines Flammschutzmittels u. dgl.;
0-70%, bevorzugt 0-50%, bes. bevorzugt 0-30% eines gelösten anorganischen oder organischen Feststoffes wie z. B. eine Streckmittels und/oder eines üblichen Zusatzes zur Modifikation der physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften des Schaumes;
0-95%, bevorzugt 0-70%, bes. bevorzugt 0-50% einer nichtreaktiven organischen Verbindung wie z. B. eines Mittels zur Einstellung der Oberflächeneigenschaften des Schaumes, insbesondere Propylencarbonat, eines Weichmachers, eines Flammschutzmittels und dergleichen;
0-50%, bevorzugt 0-40%, bes. bevorzugt 0-30% eines niedermolekularen Kettenverlängerers;

0-25%, bevorzugt 0-10%, bes. bevorzugt 0- 5% einer mehrfunktionellen Zerewitinov-aktiven Verbindung;
0-20%, bevorzugt 0-15%, bes. bevorzugt 0-10% eines Hydrophobierungsmittels.

28. Isocyanat-Komponente für ein aufschäumbares Zwei-Komponenten-Material zur Herstellung von geschäumten Gegenständen auf Polyurethanbasis, insbesondere für ein Zwei-Komponenten-Material gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, welche als Hauptbestandteil wenigstens eine im wesentlichen bifunktionelle Isocyanatverbindung umfaßt.

29. Komponente nach Anspruch 28, bei welcher der Isocyanatverbindungsanteil von einem im wesentlichen bifunktionellen Isocyanat-terminierten Präpolymer, insbesondere wenigstens einem Umsetzungsprodukt von Diphenylmethandiisocyanat bzw. Diphenylmethandiisocyanat-Oligomeren mit Di- und/oder Tripropylenglycol und/oder wenigstens einem Umsetzungsprodukt auf der Basis Diphenylmethandiisocyanat, bzw. dessen vorstehend genanntem Präpolymer, mit wenigstens einem Polyol gebildet wird.

30. Komponente nach Anspruch 28, wobei der Isocyanatanteil ein Uretonimin-modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat und/oder dessen Umsetzungsprodukt mit wenigstens einem Polyol umfaßt.

31. Polyurethanschaumdichtung, hergestellt durch, insbesonders freies, Aufschäumen eines Zwei-Komponenten-Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.

32. Polyurethanschaumbeschichtung, hergestellt durch freies Aufschäumen eines Zwei-Komponenten-Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 21.

33. Verfahren zur Erzeugung eines Polyurethanschaumgegenstandes, insbesondere einer Dichtung, einer Beschichtung oder dergleichen, bei dem eine noch nicht zur Reaktion gebrachte Mischung der Komponenten A und B gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 auf eine mit der Dichtung, Beschichtung oder dergleichen zu versehende Unterlage aufgebracht, aufgesprüht, aufgespritzt oder dergleichen wird und einer freien Aufschäumung überlassen wird.

34. Verfahren nach Anspruch 32, bei dem das noch nicht reagierende Gemisch flächig, insbesondere auf eine ebene oder gekrümmte Oberfläche, aufgetragen wird.

35. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaumgegenstandes, bei dem ein noch nicht reagierendes Gemisch der Komponenten A und B gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 in eine, gegebenenfalls offene, Form eingebracht und zur Reaktion gebracht und nachfolgend der aufgeschäumte Gegenstand aus der Form entnommen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/EP 93/03671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08G18/08 C08G18/48 C08G18/63 C08G18/42 C08G18/69
C09D175/04 C09K3/10

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 C09K C09D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 355 001 (BAYER) 21 February 1990 see claims 1,7,9 see example 1 ---	1,2,8, 18,19, 22-24
A	EP,A,0 452 754 (MOBAY) 23 October 1991 see claims 1-4 see page 2, line 29 - line 51 see page 3, line 2 - line 47 see page 4, line 5 - line 11 ---	1
A	US,A,4 412 013 (Y.F. CHANG) 25 October 1983 see claims 1,16 ---	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
3 March 1994	18. 03. 94

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	Van Puymbroeck, M

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/EP 93/03671

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 380 088 (JONES, PARKER & CO.) 1 August 1990 see claims 1-3,5 see column 2, line 2 - line 26	1
A	FR,A,2 237 945 (ADHESIVE TAPES LTD) 14 February 1975 see claims 1-4 see page 4, line 6 - line 12 see examples 1,2	1
A	GB,A,893 075 (I.C.I.) 4 April 1962 see examples 1,10 see page 3, line 24 - line 43 see examples 1,9	1
A	EP,A,0 196 852 (TEROSON GMBH) 8 October 1986 see claims 1,2,4,7,9,10 see example 1	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter.. .onal Application No
PCT/EP 93/03671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0355001	21-02-90	DE-A- 3827598	15-02-90
EP-A-0452754	23-10-91	US-A- 5166303	24-11-92
US-A-4412013	25-10-83	CA-A- 1210550	26-08-86
EP-A-0380088	01-08-90	DE-A- 3902238	02-08-90
FR-A-2237945	14-02-75	GB-A- 1430276 DE-A- 2435217	31-03-76 06-02-75
GB-A-893075		FR-A- 1246599	
EP-A-0196852	08-10-86	JP-A- 61252285 US-A- 4780521 US-A- 4716070	10-11-86 25-10-88 29-12-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03671

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08G18/08 C08G18/48 C08G18/63 C08G18/42 C08G18/69
C09D175/04 C09K3/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C08G C09K C09D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 355 001 (BAYER) 21. Februar 1990 siehe Ansprüche 1,7,9 siehe Beispiel 1 ---	1,2,8, 18,19, 22-24
A	EP,A,0 452 754 (MOBAY) 23. Oktober 1991 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 2, Zeile 29 - Zeile 51 siehe Seite 3, Zeile 2 - Zeile 47 siehe Seite 4, Zeile 5 - Zeile 11 ---	1
A	US,A,4 412 013 (Y.F. CHANG) 25. Oktober 1983 siehe Ansprüche 1,16 ---	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 zumVerständnis 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
3. März 1994	18. 03. 94

Name und Postanschrift der Internationale 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	Van Puymbroeck, M

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

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 380 088 (JONES, PARKER & CO.) 1. August 1990 siehe Ansprüche 1-3,5 siehe Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 26	1
A	FR,A,2 237 945 (ADHESIVE TAPES LTD) 14. Februar 1975 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 4, Zeile 6 - Zeile 12 siehe Beispiele 1,2	1
A	GB,A,893 075 (I.C.I.) 4. April 1962 siehe Beispiele 1,10 siehe Seite 3, Zeile 24 - Zeile 43 siehe Beispiele 1,9	1
A	EP,A,0 196 852 (TEROSON GMBH) 8. Oktober 1986 siehe Ansprüche 1,2,4,7,9,10 siehe Beispiel 1	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. ...nales Aktenzeichen
PCT/EP 93/03671

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0355001	21-02-90	DE-A-	3827598	15-02-90
EP-A-0452754	23-10-91	US-A-	5166303	24-11-92
US-A-4412013	25-10-83	CA-A-	1210550	26-08-86
EP-A-0380088	01-08-90	DE-A-	3902238	02-08-90
FR-A-2237945	14-02-75	GB-A-	1430276	31-03-76
		DE-A-	2435217	06-02-75
GB-A-893075		FR-A-	1246599	
EP-A-0196852	08-10-86	JP-A-	61252285	10-11-86
		US-A-	4780521	25-10-88
		US-A-	4716070	29-12-87