

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79321 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10, 18/28, 18/72, C08J 9/00, C08K 7/00, C09K 17/30 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03714

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2001 (02.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 18 395.6 13. April 2000 (13.04.2000) DE

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

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE). HEBBEN UND FISCHBACH CHEMIETECHNIK GMBH [DE/DE]; Laubenhof 12, 45326 Essen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FRICK, Theodore [US/US]; 3010 Nottingham Drive, Moon Township, PA 15108 (US). HOPPE, Ernst-Martin [DE/DE]; An der Wallburg 12, 51427 Bergisch Gladbach (DE). KAPPS, Manfred [DE/DE]; Odenthaler Markweg 56, 51467 Bergisch Gladbach (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Bogenstr. 10B, 45269 Essen (DE).

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



WO 01/79321 A1

(54) Title: POLYURETHANE FOAMS WITH REDUCED EXOTHERMY

(54) Bezeichnung: POLYURETHANSCHÄUME MIT GERINGER EXOTHERMIE

(57) Abstract: The invention concerns polyurethane foams with reduced exothermy and to the use thereof for hardening rocks in mining and underground engineering.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyurethanschäume mit geringer Exothermie sowie deren Verwendung zur Gesteinsverfestigung im Berg- und Tiefbau.

Polyurethanschäume mit geringer Exothermie

Die Erfindung betrifft Polyurethanschaumsysteme mit geringer Exothermie sowie deren Verwendung zur Verfestigung geologischer Formationen im untertägigen Bergbau, im Tunnelbau sowie im Tiefbau.

Im untertägigen Kohlebergbau werden Zweikomponenten-Polyurethanschaumsysteme in großem Umfang zur Gesteins- und Kohleverfestigung sowie zur Abdichtung gegen zufließende Wässer eingesetzt. Die Polyurethanbildung aus Polyisocyanaten und Polyolen ist grundsätzlich exotherm. Unter ungünstigen Umständen kann es in Folge der im Schaumkörper auftretenden hohen Reaktionstemperaturen zur Entzündung von Kohlestaub kommen. Insbesondere dann, wenn das Reaktionsgemisch in größere Hohlräume einfließt, kann sich die Kerntemperatur des Polyurethanschaums so stark erhöhen, dass es zur Selbstentzündung des Polyurethans und in der Folge zum Brand anstehender Kohle kommen kann.

Um diesen Nachteil der Polyurethansysteme zu vermeiden, wurde in EP-A 167 002 der Einsatz von Umsetzungsprodukten von Isocyanaten mit wässrigen Alkalisilikatlösungen vorgeschlagen. Aus EP-A 636 154 gehen durch Umsetzung von Polyisocyanaten, wässrigen Alkalisilikatlösungen und Zement hervor. Diese Systeme haben sich jedoch in der Praxis nicht durchsetzen können.

Es wurde nun gefunden, dass sich durch die Kombination bestimmter Polyisocyanat-Prepolymere mit ausgewählten Polyolen und geeigneten Füllstoffen die Exothermie der Polyurethanbildung so weit erniedrigen lässt, dass bei der Gesteinsverfestigung keine Brandgefahr mehr auftritt.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polyurethangruppen enthaltende Schäume, die erhalten werden durch Umsetzung

1. einer Polyisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 28 Gew.-%, die mindestens 50 Gew.-% eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 28 Gew.-% enthält,
5
2. einer Polyolkomponente mit einer OH-Zahl von 120 bis 350, bevorzugt 180 bis 300,
3. einem in der Polyolkomponente b) oder dem Prepolymer a), bevorzugt in der
10 Polyolkomponente b), dispergierten festen Füllstoff mit einer mittleren Teilchengröße von 4 bis 100 μm , bevorzugt 4 bis 25 μm , insbesondere 10 bis 25 μm ,
4. Wasser,
15
5. gegebenenfalls Katalysatoren,
6. gegebenenfalls zusätzlichen Additiven.

20 Die Isocyanatkomponente a) enthält erfindungsgemäß 20 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 28 Gew.-%, an NCO-Gruppen und enthält mindestens 50 Gew.-% eines 20 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 28 Gew.-% Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren. Dieses Prepolymer wird bevorzugt hergestellt durch Umsetzung von Isocyanaten der Diphenylmethanreihe mit Polyetherpolyolen einer Funktionalität von 3 bis 8
25 und einer OH-Zahl von 350 bis 1000 sowie einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 150 bis 1000. Geeignete Prepolymere sind auch in EP-A 550 901 beschrieben. Als Isocyanate der Diphenylmethanreihe werden zweikernige Diphenylmethandiisocyanate wie 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder deren höhere Homologen bzw. Gemische aus zwei- und höherkernigen Diphenylmethandiisocyanaten, beispielsweise Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch
30 Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt

werden ("rohes MDI") oder die unter dem Namen „polymeres Diphenylmethan-
diisocyanat“ technisch erhältlichen Polyisocyanate mit einer höheren Funktionalität
als 2,0, eingesetzt. Bevorzugt sind Produkte, die 75 bis 95 Gew.-% an Zwei-
kernisomeren enthalten, insbesondere solche, bei denen der Anteil der 2,4'-Isomer an
5 den Zweikernisomeren 15 bis 40 Gew.-% und der Anteil an 2,2'-Isomer 2 bis
10 Gew.-% beträgt.

Neben dem Prepolymer kann die Isocyanatkomponente a) bis zu 50 Gew.-% an
weiteren Isocyanaten der Diphenylmethanreihe enthalten. Bevorzugt ist dies poly-
10 meres MDI. Es kann aber auch monomeres MDI eingesetzt werden, oder modifi-
zierte, z.B. Biuret-, Allophanat- oder Isocyanuratgruppen enthaltende MDI-Typen, so
lange die Viskosität der Isocyanatkomponente a) dadurch nicht zu sehr ansteigt.

Um eine gute Verarbeitbarkeit der Isocyanatkomponente a) zu gewährleisten, wird
15 ihre Viskosität bevorzugt in einem Bereich von 200 bis 6000 mPas, besonders
bevorzugt 500 bis 3000 mPas eingestellt. Derartige Isocyanatkomponenten lassen
sich problemlos mit den üblicherweise zur Gebirgsverfestigung verwendeten Kolben-
oder Zahnradpumpen fördern und in die Gebirgsformationen injizieren.

20 Die Polyolkomponente b) weist eine OH-Zahl von 120 bis 350, bevorzugt 180 bis
300 auf. Bevorzugt enthält die Polyolkomponente Polyoxyalkylenpolyole mit
Funktionalitäten von 2 bis 8, bevorzugt von 2 bis 4, erhalten durch Polyaddition von
Alkylenoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Decyl-
oxiran oder Phenyloxiran, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an
25 Starterverbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. Als Starter werden Verbindun-
gen mit zwei oder mehr Hydroxylendgruppen wie beispielsweise Wasser, Tri-
ethanolamin, 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Dipro-
pylenglykol, Triethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-
Butandiol, 1,2-Hexandiol, 1,3-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,6-
30 Hexandiol, Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, oder Sorbit eingesetzt. Die
Starterverbindungen können allein oder als Gemische verwendet werden.

Es können in der Polyolkomponente b) auch ein oder mehrere Polyesterpolyole in Mengen von bis zu 10 Gew.-% der Gesamtmenge an Komponente b) mitverwendet werden. Geeignete Polyesterpolyole weisen zahlenmittlere Molmassen von 200 bis 5 6000 g/mol, bevorzugt 200 bis 2400 g/mol auf und sind erhältlich aus aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren und mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyolen. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Azelainsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure. Es können die reinen 10 Dicarbonsäuren sowie beliebige Mischungen daraus verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäuremono- oder -diester von Alkoholen mit ein bis vier Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Solche Ester entstehen beispielsweise bei der Recyclisierung von Polyesterabfällen. Es können als Säurekomponente auch Dicarbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Als 15 Alkoholkomponente zur Veresterung werden vorzugsweise verwendet: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Tetraethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit bzw. Mischungen daraus. Es können auch Polyesterpolyole aus 20 Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycarbonsäuren, verwendet werden. Die Polyolkomponente kann auch Polyetheresterpolyole enthalten, wie sie z.B. durch Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Diethylenglykol und nachfolgende Umsetzung mit Oxiran erhältlich sind.

25 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schäume wird als Komponente c) ein fester Füllstoff mit einer mittleren Teilchengröße von 4 bis 100 μm , bevorzugt 4 bis 25 μm , insbesondere 10 bis 25 μm eingesetzt. Mit derartigen Füllstoffen lassen sich lagerstabile Dispersionen mit für die Verarbeitung geeigneter Viskosität erhalten. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Aluminiumtrihydroxid, Harnstoff- 30 Formaldehyd-Harze (Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd, s. Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Vol. XIV, 1963, S. 319-402),

Gesteinsmehl oder pyrogene Kieselsäure; bevorzugt ist Aluminiumtrihydroxid. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schäume wird der Füllstoff in der Polyolkomponente b) oder dem Prepolymer a), bevorzugt in der Polyolkomponente b), dispergiert bzw. suspendiert. Der Füllstoff wird bevorzugt in einer Menge von 30 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Suspensionsmittels, eingesetzt.

Wird der Füllstoff in der Polyolkomponente b) dispergiert, so sollte die Viskosität der füllstoffhaltigen Polyolkomponente bevorzugt nicht mehr als 6000 mPas betragen, damit sie über eine Niederdruckpumpe gefördert werden kann. Besonders bevorzugt werden die Viskositäten von Isocyanatkomponente und füllstoffhaltiger Polyolkomponente auf einen etwa gleichen Wert eingestellt, um die Verarbeitung, insbesondere die gleichmäßige Vermischung der Komponenten, zu erleichtern.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schäume wird als Treibmittel d) Wasser zugesetzt, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9 Gew.-%, bezogen auf die Polyolkomponente b). Ganz besonders bevorzugt wird die Menge an Wasser so bemessen, dass ein Schäumfaktor von 2 bis 6 erzielt wird, d.h. dass das Volumen des hergestellten Schaums das zwei- bis sechsfache des Gesamtvolumens der Ausgangskomponenten beträgt.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schäume können gegebenenfalls Katalysatoren e) zugesetzt werden, die die Reaktion zwischen der Isocyanatkomponente und der Polyolkomponente beschleunigen. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind organische Zinnverbindungen wie Zinn(II)salze organischer Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)acetat, Zinn(II)octoat, Zinn(II)ethylhexoat und Zinn(II)laurat und die Dialkylzinn(IV)salze z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat und Dioctylzinndiacetat. Weitere Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Amine wie Dimethylaminopropylharnstoff, Dimethylaminopropylamin, Bis(dimethylaminopropyl)amin, Diazabicyclooctan, Dimethylethanolamin, Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutan-

diamin, N-Methylmorpholin, Bis(dimethylaminoethyl)ether und Tris(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine.

5 Beispiele für geeignete Katalysatoren zur Erzeugung von Polyisocyanuratstrukturen sind Kaliumsalze wie Kaliumacetat oder Kaliumoctoat. Es kann auch eine Kombination mehrerer Katalysatoren verwendet werden.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schäume werden gegebenenfalls noch weitere Additive f) verwendet, beispielsweise Pigmente, Farbstoffe oder Weichmacher wie Dioctylphthalat. Diese werden meist der Polyolkomponente in Mengen von 0 bis 10 Gewichtsteilen, bevorzugt 0 bis 5 Gewichtsteilen zugesetzt.

15 Gegebenenfalls werden auch Flammenschutzmittel zugesetzt, bevorzugt solche, die flüssig und/oder in einer oder mehreren der zur Schaumherstellung eingesetzten Komponenten löslich sind. Bevorzugt kommen handelsübliche phosphorhaltige Flammenschutzmittel zum Einsatz, beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tris-(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)ethylendiphosphat, Diethylethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester. Ebenfalls geeignet sind halogen- und/oder
20 phosphorhaltige, flammeschützend wirkende Polyole. Die Flammenschutzmittel werden bevorzugt in einer Menge von maximal 35 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 20 Gew.-%, bezogen auf Komponente b), eingesetzt.

25 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Schäume zur Gesteinsverfestigung im Berg- und Tiefbau, beispielsweise zur Verfestigung von Kohle und Nebengestein sowie zur Abdichtung gegen zufließende Wasser im untertägigen Steinkohlebergbau.

30 Bedingt durch geologische Störungszonen und durch die abbaubedingten Hohlräume treten immer wieder Gesteinsausbrüche aus den Hangenden auf, die zu schwer-

wiegenden Produktionsstörungen und zu einer erheblichen Gefährdung der untertage tätigen Personen führen.

5 Bei der Gebirgsverfestigung werden die erfindungsgemäßen Polyurethanschäume über Bohrlöcher mittels geeigneter Injektionspumpen in die zu verfestigende Gebirgsformation eingepresst. Das expandierende Reaktionsgemisch verklebt die verfüllten Spalten und Risse und führt damit zu einer Wiederherstellung der Verbandsfestigkeit der geologischen Formation; es wird sicher das Hereinbrechen von Gestein oder von Kohle verhindert.

10

Bevorzugt wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe so vorgenommen, dass die Isocyanatkomponente a) und eine die Komponenten b), c), d), e und f) enthaltende Mischung im Volumenverhältnis 1:1 vermischt werden. Dabei wird bevorzugt ein NCO/OH-Verhältnis von 130 bis 300, besonders bevorzugt 180 bis 15 260 eingestellt.

Bevorzugt wird die Rezeptur für die erfindungsgemäßen Schäume so gewählt, dass die Temperatur, die das Reaktionsgemisch bei der Polyurethanbildung erreicht, ein Maximum von 120°C nicht überschreitet. Besonders bevorzugt sind Rezepturen, bei 20 denen die maximale Reaktionstemperatur 110°C nicht überschreitet.

Beispiele

Für die nachfolgenden Beispiele wurden folgende Ausgangskomponenten eingesetzt:

5 **Formulierung A**

Polyolgemisch der OH-Zahl 239 mg KOH/g, bestehend aus:

- 1) 20,9 Gew.-Tl. eines Polyethers der OH-Zahl 190, der durch Umsetzung von Propylenglykol mit Ethylenoxid erhalten wurde,
- 10 2) 78 Gew.-Tl. eines Polyethers der OH-Zahl 255 mg KOH/g, das durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Ethylenoxid und Propylenoxid erhalten wurde,
- 15 3) 0,9 Gew.-Tl. Wasser als Treibmittel und
- 4) 0,2 Gew.-Tl. Dibutylzinndilaurat als Katalysator.

Formulierung B

20 Polyolgemisch der OH-Zahl 111 mg KOH/g, bestehend aus:

- 1) 98,9 Gew.-Tl. eines Polyethers der OH-Zahl 112, der durch Umsetzung von Propylenglykol mit Propylenoxid erhalten wurde,
- 25 2) 0,9 Gew.-Tl. Wasser als Treibmittel und
- 3) 0,2 Gew.-Tl. Dibutylzinndilaurat als Katalysator.

Formulierung C

Polyolgemisch der OH-Zahl 381 mg KOH/g, bestehend aus:

- 5 1) 98,9 Gew.-Tl. eines Polyethers der OH-Zahl 385, der durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid,
- 2) 0,9 Gew.-Tl. Wasser als Treibmittel und
- 3) 0,2 Gew.-Tl. Dibutylzinndilaurat als Katalysator.

10

Formulierung D

Polyolgemisch der OH-Zahl 242 mg KOH/g, bestehend aus:

- 5 1) 98,9 Gew.-Tl. eines Polyethers der OH-Zahl 245, der durch Umsetzung von Glycerin mit Propylenoxid erhalten wurde,
- 2) 0,9 Gew.-Tl. Wasser als Treibmittel und
- 10 3) 0,2 Gew.-Tl. Dibutylzinndilaurat als Katalysator.

Isocyanat I

Isocyanat-Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 25,6 Gew.-% (Desmodur[®] VP.PU 15 28HS07, Bayer AG, D-51368 Leverkusen); Umsetzungsprodukt eines Polyisocyanats mit einem Gehalt von 60 Gew.-% an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 22 Gew.-% 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, und 3 Gew.-% 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan, mit einem Polyetherpolyol der OH-Zahl 865, das durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid erhalten wurde, im Mengenverhältnis 20 92,5 Gew.-% MDI / 7,5 Gew.-% Polyol.

Isocyanat II

Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31 Gew.-% (Desmodur[®] 44V70 L, Bayer 25 AG, D-51368 Leverkusen), das zu ca. 31 Gew.-% aus Diisocyanatodiphenylmethan-Isomeren besteht, wovon ca. 89 Gew.-% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und ca. 11 Gew.-% 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.

Als Feststoff wurde Aluminiumhydroxid mit mittlerer Teilchengröße 15 – 25 µm 30 eingesetzt (Martinal[®] ON-320, Martinswerk GmbH, D-50127 Bergheim).

Im Labor wurden diese Komponente in bekannter Weise getestet: ca. 200 Gramm der Komponenten wurden bei einem Volumenverhältnis Isocyanat zu Polyol von 1:1 und Rohstofftemperaturen von 23°C zusammengemischt. Die Reaktionstemperatur wurde dann in der Mitte des Prüfkörpers gemessen. Nach etwa vier Stunden wurden die Prüfkörper geschnitten und die Schaumstruktur beurteilt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

10

Beispiel	1	2*	3*	4	5	6*	7*	8
Polyolkomponente								
A [Gew.-Tle]	55	-	-	-	75	100	55	55
B [Gew.-Tle]	-	55	-	-	-	-	-	-
C [Gew.-Tle]	-	-	55	-	-	-	-	-
D [Gew.-Tle]	-	-	-	55	-	-	-	-
Isocyanatkomponente								
I [Gew.-Tle]	90	90	90	90	90	90	-	45
II [Gew.-Tle]	-	-	-	-	-	-	90	45
OH-Zahl Polyolkomponente [mg KOH/g]	239	111	381	242	239	239	239	239
NCO-Gehalt Isocyanatkomponente [Gew.-%]	25,6	25,6	25,6	25,6	25,6	25,6	31,0	28,1
Al(OH) ₃ [Gew.-%]	45	45	45	45	25	0	45	45
Schaumstruktur	A	K	A	A	A	A	K	A
Maximum Reaktionstemperatur [°C]	105	68	131	103	115	121	97	99

* nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

A: akzeptabel, K: Kollaps

Patentansprüche

1. Polyurethangruppen enthaltende Schäume, erhältlich durch Umsetzung
 - 5 a) einer Polyisocyanatkomponente mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 30 Gew.-%, die mindestens 50 Gew.-% eines Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 20 bis 28 Gew.-% enthält,
 - 10 b) einer Polyolkomponente mit einer OH-Zahl von 120 bis 350,
 - c) einem in der Polyolkomponente b) oder dem Prepolymer a) dispergierten festen Füllstoff mit einer mittleren Teilchengröße von 4 bis 100 µm,
 - 15 d) Wasser,
 - e) gegebenenfalls Katalysatoren,
 - 20 f) gegebenenfalls zusätzlichen Additiven.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyurethangruppen enthaltenden Schaumstoffen, gemäß Anspruch 1, bei dem die Isocyanatkomponente a) mit einer die Komponenten b), c), d) und gegebenenfalls e) und f) enthaltenden Mischung
25 im Volumenverhältnis 1:1 umgesetzt wird.
3. Verwendung der Schäume gemäß Anspruch 1 zur Gesteinsverfestigung im Berg- und Tiefbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/28 C08G18/72 C08J9/00 C08K7/00
C09K17/30

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J C08K C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 114 382 A (KUBENS ROLF ET AL) 19 September 1978 (1978-09-19) claims 1,6,17; examples column 3, line 53 -column 4, line 3 column 3, line 30-33 ---	1-3
A	DE 11 59 865 B (PEUTE-CHEMIE) 19 December 1963 (1963-12-19) column 1, line 35-38; claim 1 ---	1-3
A	US 4 105 594 A (DIETERICH DIETER ET AL) 8 August 1978 (1978-08-08) claims 1,2; examples 18,35,36 ---	1-3
A	US 4 454 252 A (MEYER FRANK) 12 June 1984 (1984-06-12) column 3, line 55-59; claim 1; example 1 -----	1-3

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

17 August 2001

Date of mailing of the international search report

31/08/2001

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

Seiberlich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4114382 A	19-09-1978	DE 2436029 A	05-02-1976
		AU 8337475 A	27-01-1977
		BE 831668 A	17-11-1975
		CA 1074092 A	25-03-1980
		ES 439695 A	16-03-1977
		FR 2279891 A	20-02-1976
		GB 1450306 A	22-09-1976
		HU 172758 B	28-12-1978
		JP 51039912 A	03-04-1976
		RO 80835 A	21-06-1984
		SU 635879 A	30-11-1978
		ZA 7504379 A	30-06-1976
DE 1159865 B		NONE	
US 4105594 A	08-08-1978	DE 2524191 A	16-12-1976
		AT 353016 B	25-10-1979
		AT 391076 A	15-03-1979
		AU 1443676 A	08-12-1977
		BE 842372 A	01-12-1976
		BR 7603471 A	04-01-1977
		CA 1063299 A	25-09-1979
		CH 620939 A	31-12-1980
		DD 130153 A	08-03-1978
		DK 235676 A	01-12-1976
		ES 448294 A	16-07-1977
		FR 2313409 A	31-12-1976
		GB 1488803 A	12-10-1977
		IT 1061328 B	28-02-1983
		JP 1060237 C	25-08-1981
		JP 51147563 A	17-12-1976
		JP 56005779 B	06-02-1981
		LU 75044 A	15-02-1977
		NL 7605791 A	02-12-1976
		NO 761732 A	01-12-1976
SE 7605930 A	01-12-1976		
SU 593671 A	15-02-1978		
US 4454252 A	12-06-1984	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03714

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/10 C08G18/28 C08G18/72 C08J9/00 C08K7/00 C09K17/30		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C08J C08K C09K		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 114 382 A (KUBENS ROLF ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19) Ansprüche 1,6,17; Beispiele Spalte 3, Zeile 53 -Spalte 4, Zeile 3 Spalte 3, Zeile 30-33 ---	1-3
A	DE 11 59 865 B (PEUTE-CHEMIE) 19. Dezember 1963 (1963-12-19) Spalte 1, Zeile 35-38; Anspruch 1 ---	1-3
A	US 4 105 594 A (DIETERICH DIETER ET AL) 8. August 1978 (1978-08-08) Ansprüche 1,2; Beispiele 18,35,36 ---	1-3
A	US 4 454 252 A (MEYER FRANK) 12. Juni 1984 (1984-06-12) Spalte 3, Zeile 55-59; Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-3
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 17. August 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31/08/2001
Name und Postanschrift der Internationalen 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 Seiberlich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03714

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4114382 A	19-09-1978	DE 2436029 A	05-02-1976
		AU 8337475 A	27-01-1977
		BE 831668 A	17-11-1975
		CA 1074092 A	25-03-1980
		ES 439695 A	16-03-1977
		FR 2279891 A	20-02-1976
		GB 1450306 A	22-09-1976
		HU 172758 B	28-12-1978
		JP 51039912 A	03-04-1976
		RO 80835 A	21-06-1984
		SU 635879 A	30-11-1978
		ZA 7504379 A	30-06-1976
		DE 1159865 B	KEINE
US 4105594 A	08-08-1978	DE 2524191 A	16-12-1976
		AT 353016 B	25-10-1979
		AT 391076 A	15-03-1979
		AU 1443676 A	08-12-1977
		BE 842372 A	01-12-1976
		BR 7603471 A	04-01-1977
		CA 1063299 A	25-09-1979
		CH 620939 A	31-12-1980
		DD 130153 A	08-03-1978
		DK 235676 A	01-12-1976
		ES 448294 A	16-07-1977
		FR 2313409 A	31-12-1976
		GB 1488803 A	12-10-1977
		IT 1061328 B	28-02-1983
		JP 1060237 C	25-08-1981
		JP 51147563 A	17-12-1976
		JP 56005779 B	06-02-1981
		LU 75044 A	15-02-1977
		NL 7605791 A	02-12-1976
		NO 761732 A	01-12-1976
SE 7605930 A	01-12-1976		
SU 593671 A	15-02-1978		
US 4454252 A	12-06-1984	KEINE	