



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 000 350
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 78100258.9

⑮ Int. Cl.²: C08L83/04, C08G77/42

⑭ Anmeldetag: 28.06.78

⑩ Priorität: 07.07.77 DE 2730743

⑯ Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090
Leverkusen 1 (DE)

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.01.79
Patentblatt 79/2

⑰ Erfinder: Moretto, Hans-Heinrich, Dr.,
Formesstrasse 13, D-5000 Köln 80 (DE)
Steinberger, Helmut, Dr., Doenhoffstrasse 28, D-5090
Leverkusen (DE)
Larking, Ingrid, Brattåsvägen 19, S-43800
Landvetter (SE)
Sattlegger, Hans, Dr., Auf dem Heidchen 9, D-5068
Odenbach-Gloebusch (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB NL

④ Mit Polycarbodiimid modifizierte Organopolysiloxane.

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft mit Polycarbodiimid
modifizierte Polysiloxane, bei denen Polysiloxan und Poly-
carbodiimid als unterscheidbare Phasen – mit chemischer
und/oder physikalischer Bindung – vorliegen. Die mit Poly-
carbodiimid modifizierten Polysiloxane werden dadurch
hergestellt, dass man das Organopolysiloxan mit Di- oder
Polyisocyanaten in Gegenwart eines die Carbodiimidbildung
beschleunigenden Katalysators vermischt. Die Polymer-
mischung besteht zu 3 bis 80 Gew.-% – bezogen auf die Ge-
samtmischung – aus Polycarbodiimid.

A1
EP 0 000 350 B1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Br/AB

Mit Polycarbodiimid modifizierte Organopolysiloxane

Mit anorganischen und organischen Materialien modifizierte Organopolysiloxane sind an sich bekannt. So werden mit anorganischen Füllstoffen, wie z.B. Siliciumdioxid-Aerogelen, Dia-

tomeenerde, Magnesiumoxid und/oder Eisenoxid vermischt

- 5 Organopolysiloxane oder Organopolysiloxangemische mit zusätzlichen Vernetzungsmitteln und Verarbeitungshilfsstoffen in vielen Bereichen verwendet. Dazu zählt z.B. die Verwendung von sogenannten Ein- oder Zweikomponentensystemen, die unter Einwirkung von Feuchtigkeit aushärten, wobei die 10 Härtung durch die Reaktion von OH-funktionellen Siloxanen mit Vernetzungs- und Härtungskatalysatoren wie z.B. Alkylsilikaten oder Alkyltriacyloxsilanen sowie Wasser herbeigeführt wird. Weitere bekannte Vernetzungssysteme beruhen auf der Reaktion von Si-H-haltigen Siloxanen mit ungesättigten Verbindungen in Gegenwart katalytisch wirkender Metallverbindungen oder der Vernetzung durch organische 15 Peroxide.

- Die bereits erwähnten anorganischen und organischen Modifizierungsmittel verleihen den damit entstehenden Organo-20 polysiloxan-Massen unterschiedliche Eigenschaften. Zu den mit organischen Materialien, meist Polymeren, modifizierten Organopolysiloxanen gehören z.B. Blockcopolymere, in denen

- 2 -

Organopolysiloxanblöcke mit organischen Polymerblöcken
(z.B. Polyäthern, Polyester, Polycarbonaten, Polycarbo-
diimiden), chemisch verknüpft sind. Derartige Produkte sind
z.B. in den Patentschriften US-PS 3 402 192, US 3 701 815 und
US-PS 3 189 662 beschrieben. Diese Produkte werden über
Mehrstufenverfahren hergestellt und sind somit meist auf-
wendig zu fertigen und verhalten sich zudem im Vergleich
der Eigenschaften im allgemeinen ungünstiger als mit anor-
ganischen Füllstoffen modifizierte Organopolysiloxanmassen.

5 Weiterhin sind modifizierte Organopolysiloxanmassen bekannt
10 geworden, die durch radikalische Polymerisation ungesättigter
 organischer Monomerer in Organopolysiloxanen oder durch
 Mischen entsprechender Bestandteile entstehen. Dabei bilden
 sich zum Teil nur mit organischen Polymerpartikeln (z.B.
15 Polyolefin, Polystyrol) gefüllte Massen, zum Teil auch Pro-
 dukte, in denen das organische Polymer teilweise durch
 Pfropfung mit dem Siloxan verbunden ist. Derartige Massen
 und Verfahren zu ihrer Herstellung werden beispielsweise
 in den Patentschriften US-PS 2 965 593 und US-PS 3 627 836
20 beschrieben.

25 Die Eigenschaften dieser zuletzt genannten Produkte sind für
 eine Reihe von Anwendungen jedoch noch unbefriedigend. Die
 zur Füllung oder Pfropfung bekannt gewordenen Polymere ent-
 stehen aus einer oder mehreren ungesättigten Monomeren, die
 polymerisierbar sind wie z.B. Äthylen, Vinylchlorid oder
 1,3-Butadien.

30 Diese organischen Polymere haben in der Regel eine geringe
 Temperaturbeständigkeit. Sie übertragen diese ungünstige Ei-
 genschaft auf die daraus entstehenden gehärteten Organo-
 polysiloxanmassen. Sie besitzen außerdem ungünstige Elasto-

- 3 -

mereigenschaften, wie z.B. hohe Druckverformungsreste. Weiterhin verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur erheblich (z.B. Zugfestigkeit). Die Dauerwärmestabilität, durch die sich die Organopolysiloxane sonst auszeichnen, geht hierbei verloren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, verbesserte Organopolysiloxanmassen zu schaffen, die auch aus wirtschaftlichen und technischen Gründen die folgenden Bedingungen erfüllen:

- 10 a) Die Herstellung der Massen soll ohne großen technisch-aparativen Aufwand und ohne lange Reaktionsdauer erfolgen können, beispielsweise in handelsüblichen Rührgefäßen oder in Mischern.
- 15 b) Die hergestellten Massen sollen ohne Anwendung von Lösungsmitteln fließfähig sein und eine ausreichend hohe Lagerstabilität besitzen. Nach erfolgter Vulkanisation müssen sie klebfrei ausgehärtet sein.
- 20 c) Die neuen Massen sollen sich nach der Vulkanisation gegenüber anderen organisch modifizierten Organopolysiloxanmassen durch verbesserte thermische Eigenschaften, wie z.B. Dauerwärmelastizität, und verbesserte mechanische Eigenschaften bei erhöhter Temperatur auszeichnen. Außerdem ist eine Verbesserung der Haftungseigenschaften erwünscht.
- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mit Polycarbodiimid modifizierte Polysiloxane, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß Polysiloxan und Polycarbodiimid als unterscheidbare Phasen,

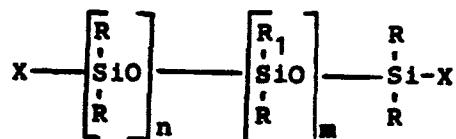
- 4 -

gegebenenfalls mit teilweiser chemischer und/oder physikalischer Bindung aneinander vorliegen.

Die verbesserten Organopolysiloxan-Massen gemäß der vorliegenden Erfindung sind also Polycarbodiimid-gefüllte Organopolysiloxan-Mischungen, die aus folgenden zwei Phasen zusammengesetzt sind: (i) einer zusammenhängenden Phase einer Organopolysiloxan-Flüssigkeit und (ii) einer nicht zusammenhängenden Phase aus feinverteilten Teilchen eines Carbodiimid-Polymers, das durch Polykondensation des entsprechenden Monomeren oder Monomerengemisches in Gegenwart der Organopolysiloxan-Flüssigkeit und eines Carbodiimidierungskatalysators erhalten wurde.

Die Polycarbodiimid gefüllten Organopolysiloxan-Massen der vorliegenden Erfindung werden hergestellt durch intensives Vermischen der Organopolysiloxan-Flüssigkeit mit Di- oder Polyisocyanaten oder Gemischen daraus in Gegenwart eines die Carbodiimidbildung beschleunigenden Katalysators oder durch Vermischen der Organopolysiloxan-Flüssigkeit mit in situ hergestellten und an sich bekannten Polycarbodiimiden. Die Polymermischung besteht zu 3 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 70 Gew.-% aus Polycarbodiimid (bezogen auf die Gesamtmasse).

Die für den erfindungsgemäßen Gebrauch bevorzugten Organopolysiloxan-Flüssigkeiten sind durch die folgende allgemeine Formel gekennzeichnet



R steht für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, oder Halogenalkylrest mit bis zu 10 C-Atomen,

- 5 -

R₁ für Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten
Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Halogenalkylrest mit bis
zu 10 C-Atomen;
X ist z.B. Hydroxyl-, Vinyl- oder Methyl-;
5 n = 2 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 300 ,
m = 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 10.

Gemische aus verschiedenen Polysiloxanen können ebenfalls
verwendet werden.

Ferner sind für die erfindungsgemäße Verwendung Siliconharze,
10 wie sie beispielsweise durch Cohydrolyse von Methyltrichlor-
silan und Dimethyldichlorsilan erhältlich sind, alleine für
sich oder in Mischung mit den erwähnten Organopolysiloxan-
Flüssigkeiten geeignet (vgl. z.B. US-PS 2 587 295, US-PS
2 384 340, US-PS 2 584 341, US-PS 2 584 342, US-PS 2 584 343,
15 US-PS 2 584 344 und US-PS 2 686 739).

Als Di- oder Polyisocyanate kommen solche der allgemeinen
Formel



in Frage, wobei R' für einen gegebenenfalls auch mit Iso-
20 cyanatgruppen substituierten Alkyl- oder Arylrest mit vor-
zugsweise bis zu 24 C-Atomen steht.

Als solche erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siegeln in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -4,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polyäthylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 beschrieben werden, Carboimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 251 oder in der amerika-

- 7 -

- nischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift 889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 723 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den britischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385.
- Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.
- Eavorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate").

- 8 -

Sofern Polycarbodiimide direkt eingesetzt werden, kommen die an sich bekannten Substanzen, wie sie z.B. in DT-OS 2 318 406 beschrieben sind, in Frage.

5 Die Carbodiimidisierung der verwendeten Isocyanate erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zusammenbringen der Isocyanatkomponente(n) mit einer geeigneten Menge eines die Carbodiimidisierungsreaktion beschleunigenden Katalysators. Hierzu eignen sich die bekannten Katalysatoren, besonders Phospholinoxide:

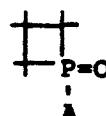
10



oder

(A = Alkyl- z.B. Methyl-, Äthyl- oder Phenyl-)

oder deren Gemische, die auch im Ring substituiert sein können, oder die entsprechenden Phospholane und Phosphetane,



(A = Bedeutung wie oben)

15

von denen wegen der leichteren Zugänglichkeit das 1-Methyl-1-oxophospholin (Isomerengemisch) bevorzugt wird.

Überraschenderweise sind diese Mischungen stabil und geeignet zur Herstellung von zu Elastomeren härtbaren Formmassen.

20

Im allgemeinen hat der Hauptteil der festen Teilchen des Homo- oder Copolymers einen mittleren Durchmesser von weniger als etwa 0,4 - 10 Mikron, wobei einige der Teilchen einen Durchmesser von weniger als 0,3 Mikron haben.

- 9 -

Die erfindungsgemäßen Carbodiimid-modifizierten Polysiloxane werden mit Vorteil so hergestellt, daß man bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur (bis ca. 160°C) ein α, ω -Dihydroxy-polysiloxan mit 5 bis 80 Gew.-% (vorzugsweise 10-60 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung) eines di- und/oder polyfunktionellen Isocyanats oder eines Gemisches mehrere Isocyanate unter Rühren (evtl. in einem Mischer oder Kneter) vermischt und anschließend durch Zugabe katalytischer Mengen (0,01 - 2 %) Phospholinoxid die Carbodiimidisierungsreaktion unter Rühren durchführt. Das bei der Reaktion gebildete CO₂ wird bei leicht erhöhter Temperatur und gegebenenfalls 5 unter Vakuum aus der Masse entfernt.

10

15

10

15

20

Als besonders vorteilhaft hat sich ein modifiziertes Verfahren zur Darstellung der Massen erwiesen, bei dem die erforderliche Menge α, ω -Dihydroxypolysiloxan zusammen mit dem Carbodiimidisierungskatalysator vorgelegt und ge- rührt und die entsprechende Menge Isocyanat oder Isocyanat- 20 gemisch innerhalb eines vorgegebenen Zeitraumes gleichmäßig und stetig zudosiert wird. Die Zugabe des Isocyanats oder der Isocyanatmischung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 25 bis 140°C, vorzugsweise von 50 bis 110°C.

Die Geschwindigkeit der Isocyanatzugabe wird im allgemeinen so gesteuert, daß die eintretende CO₂-Entwicklung noch eine homogene Verteilung des gebildeten Carbodiimids erlaubt 25 und ein übermäßiges Aufblähen der Masse vermieden wird. Dies wird im allgemeinen innerhalb von etwa 1 bis etwa 8 Stunden - je nach Ansatzgröße - der Fall sein.

- 10 -

Die Feinteiligkeit der in der Organosiloxanphase verteilten Carbodiimidphase ist abhängig von der Rührgeschwindigkeit, der Temperatur während des Einmischvorganges und der Viskosität der Organosiloxanphase.

- 5 Die Viskosität des erhaltenen Systems steigt dabei beträchtlich an und ist abhängig von der Anfangsviskosität der verwendeten Siloxankomponente, vom Füllgrad durch das erzeugte oder eingearbeitete Polycarbodiimid und vom Verteilungsgrad der geschlossenen Phase (vgl. z.B. P.Sherman, Research (London) 8, 396 (1955)).
- 10 Die erhaltenen carbodiimidmodifizierten Polysiloxane stellen weiße, meist nicht-transparente, fließfähige und vernetzbare Massen mit mittlerer bis hoher Viskosität dar, die mit vielen der üblichen Katalysatoren, die für die Silanolkondensation geeignet sind, gehärtet werden können.
- 15 Als Vernetzungsmittel können die gleichen verwendet werden, die herkömmlicherweise zur Herstellung von Ein- oder Zweikomponentensystemen eingesetzt werden. Als solche kommen beispielsweise Alkoxy siliziumverbindungen, Tetraalkoxy silane, Alkylpolysilikate und Acyloxy siliziumverbindungen in Frage.
- 20 Die Herstellung der Ein- oder Zweikomponentenmassen auf Basis der erfundungsgemäßen Polycarbodiimid-Polysiloxan-Mischpolymeren erfolgt durch Vermischen der Polycarbodiimid-Siloxan-Masse mit der Vernetzerkomponente und gegebenenfalls den Füllstoffen und/oder Weichmachern in einem handelsüblichen Mischer oder Kneter. Die genannten Zusammensetzungen können

- 11 -

außer Vernetzer und Härtungskatalysator noch Füllstoffe und Weichmacher enthalten. Als Füllstoffe können beispielsweise Quarzmehl, Kreide oder Diatomeenerde oder pyrogen in der Gasphase erzeugtes SiO_2 oder andere feinverteilte Metalloxide dienen.

5

Wie erwähnt können bei Erfordernis Weichmacher zugesetzt werden. Als solche werden flüssige inerte Polydiorganosiloxane eingesetzt, z.B. α , ω -Trimethylsiloxyendgestoppte Polydimethylsiloxane.

10 Das zur Vulkanisation der Mischpolymeren erforderliche Wasser kann durch Luftfeuchtigkeit oder durch direktes Einmischen den härtbaren Mischpolymerzusammensetzungen beigefügt werden.

15 Polycarbodiimid modifizierte Organopolysiloxanmassen sind sowohl, wie schon erwähnt, in Substanz für sich verwendbar als auch als Zusatzkomponente in anderen Polymermassen.

Sie zeichnen sich aus durch verbesserte Eigenschaften in bezug auf Temperaturbeständigkeit, Zugfestigkeit bei erhöhter Temperatur und niedrigere Druckverformungsreste.

20 Bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtende Polycarbodiimid modifizierte Organopolysiloxanmassen zeigen nach ihrer Härtung eine hervorragende, gegen Feuchtigkeitseinwirkung beständige Haftung auf Betonuntergrund, die ohne Verwendung von sogenannten Primersubstanzen erzielt wird.

25 Die Polycarbodiimid modifizierten Organopolysiloxanmassen verbessern als Zusatzkomponente zu beispielsweise Siliconheißvulkanisatmischungen deren Wasserdampfbeständigkeit.

0000350

- 12 -

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Die nachfolgend angegebenen Prozentangaben bedeuten, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, Gewichtsprozente.

- 13 -

Beispiel 1

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 24 % Polycarbodiimid auf Basis von Toluylendiisocyanat und 76 % eines α , ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans.

- 5 Eine Mischung aus 1750 g Polydimethylsiloxan mit endständigen Hydroxygruppen und einer Viskosität von 18000 Centipoise (bei 20°C) und 750 g eines Isomerengemisches aus 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Toluylendiisocyanat werden 4 Stunden mit einem Ankerührer bei 25°C gerührt. 1,25 g 1-Methylphospholinoxid wird zugegeben, worauf für kurze Zeit eine Gasentwicklung einsetzt. Es wird zunächst 3 Stunden bei 25°C und anschließend 2,5 Stunden bei 50°C nachgerührt.
- 10 15

Man erhält eine weiße, fließfähige Dispersion mit einer Viskosität von ca. 68500 Centipoise. Die durchschnittliche Korngröße des dispergierten Polycarbodiimids beträgt etwa 3 Mikron.

Die Zusammensetzung eines aus der Masse hergestellten kalt härtenden Einkomponentensystems sowie die Eigenschaften des gehärteten Produktes sind in Beispiel 8, Tabelle I wiedergegeben.

- 20 Die Haftung einer auf Beton aufgetragenen Probe dieses Einkomponentensystems ist auch nach 4-wöchiger Lagerung unter Wasser unverändert gut.

Beispiel 2

- 25 1528 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 und 655 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 werden bei 80°C 1 Stunde gemischt. Man gibt 1,1 ml Methylphospholinoxid zu und röhrt weitere 3 Stunden bei 80°C.

- 14 -

Man erhält eine weiße, homogene Dispersion mit einer Viskosität von 53600 cP bei 20°C und einem NCO-Gehalt von 0,2 %.

Die Zusammensetzung einer kalt härtenden Masse sowie die Eigenschaften des gehärteten Produktes sind in Beispiel 8,
5 Tabelle 1 angegeben.

Die Haftung einer auf Beton aufgetragenen Probe ist nach 4-wöchiger Lagerung unter Wasser gut.

Beispiel 3

1400 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 und 300 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 werden bei Raumtemperatur gemischt, anschließend auf 80°C unter Rühren erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Sodann wird 1,0 ml Phospholin-oxid zugegeben, worauf eine Gasentwicklung einsetzt. Die Mischung wird nun unter Rühren innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach erfolgter Abkühlung werden zur Mischung 300 g Toluylendiisocyanat zugegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Es wird eine weiße, fließfähige Dispersion mit einer Viskosität von 133000 cP (20°C) erhalten. Die mittlere Korngröße der verteilten Carbodiimidphase beträgt 1-2 Mikron.
20

Die Zusammensetzung einer kalt härtenden Masse sowie die Eigenschaften des gehärteten Produktes ist in Beispiel 8, Tabelle 1 (Einkomponentensystem) bzw. in Beispiel 9 (Zweikomponentensystem) angegeben.

- 15 -

Beispiel 4

- 1500 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 werden auf 45°C erwärmt, 30 Minuten gerührt und 1500 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird 30 Minuten gerührt und anschließend 1,5 g Phospholinoxid zugesetzt, worauf eine Gasentwicklung einsetzt. Die Masse wird weitere 3 Stunden gerührt, wobei ihre Temperatur auf ca. 65°C ansteigt.
- 10 Das erhaltene Produkt ist weiß und homogen und hat eine Viskosität von ca. 800 000 cP. Sein NCO-Gruppengehalt wurde zu 1,6 % ermittelt.

15 Die Zusammensetzung einer kalt härtenden Masse und die Eigenschaften des gehärteten Produkts sind in Beispiel 8, Tabelle 1, wiedergegeben.

Beispiel 5

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 43 % Polycarbodiimid auf Basis von Toluylendiisocyanat und 57 % Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen (η = 18000 cP).

1500 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 wird auf 45°C erwärmt und 1500 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 zugegeben. Die Mischung wird 30 Minuten gerührt und 1,5 g Phospholinoxid zugesetzt. Die nachfolgende Rührdauer beträgt 3 Stunden, während der sich die Mischung auf etwa 60°C erwärmt.

- 16 -

Man erhält ein weißes, homogenes und fließfähiges Produkt von einer Viskosität von 200 000 cP. Der durch Titration bestimmte NCO-Gruppengehalt beträgt 3,1 %.

- 5 Die Zusammensetzung einer kalt härtenden Masse sowie die Eigenschaften des gehärteten Produktes ist in Beispiel 8, Tabelle 1, wiedergegeben.

Beispiel 6

10 1500 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 werden in einem Gefäß auf 80°C erwärmt und 1,5 g Phospholinoxid zugesetzt. Unter Rühren werden innerhalb von 2 Stunden bei konstant gehaltener Temperatur 1500 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 mit gleichförmiger Geschwindigkeit zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 80°C nachgerührt und die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt.

- 15 Die erhaltene Dispersion hat eine Viskosität von ca. 700 000 cP und einen NCO-Gruppengehalt von 1,6 %.

Die Zusammensetzung einer kalthärtenden Masse sowie die Eigenschaften des gehärteten Produktes ist in Beispiel 8, Tabelle 1 wiedergegeben.

- 20 Das erhaltene Produkt wurde als Stabilisierungszusatz gegen hydrolytischen Abbau von heißvulkanisierbarem Siliconkautschuk eingesetzt. Die erzielten Resultate sind in Beispiel 10, Tabelle 3, illustriert.

- 17 -

Beispiel 7

- 500 g Polydimethylsiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen und einer Viskosität von 10000 cP (bei 20°C) werden in einem Gefäß auf 80°C erwärmt und mit 0,5 g Phospholinoxid ver-
5 setzt. Hierzu werden 500 g Toluylendiisocyanat des Beispiele 1 innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Das Produkt wird unter Röhren auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine schwach gelbliche homogene Dispersion mit einer Viskosität von 130 000 cP.
- 10 Die Zusammensetzung einer kalt härtenden Mischung sowie die Eigenschaften des gehärteten Produktes sind in Beispiel 8, Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 8

Dieses Beispiel zeigt in der Tabelle 1 die Zusammensetzungen
15 als Einkomponentensysteme (in Gew.-%) der kalt härtenden Organosiloxanmassen der Beispiele 1 bis 7 und die Eigenschaften der nach 7 Tagen bei Raumtemperatur ausgehärteten Produkte.

Als Vergleichsversuche A und B sind zwei kalt härtende Organo-
polysiloxanmassen aus einem reinen Polydimethylsiloxan mit
20 endständigen Hydroxygruppen und einer Viskosität von 50000 cP (bei 20°) hergestellt (Zusammensetzung und Eigenschaften in Tabelle 1).

Die ausgehärteten Produkte A und B haften bei Aufbringung auf Beton und Lagerung unter Wasser weniger als eine Woche lang.

0000350

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	3	4	4	5	3	5	6	7	2	A	B
Dispersion von Beispiel Nr. [%]	64,4	64,4	94,5	64,4	55,9	94,5	64,4	55,9	55,9	64,4	64,4*	55,9*
Primethylsilylgruppen-endgestopptes Polydimethylsiloxan mit der Viskosität 1400 cP	25,2	25,2		25,2	20,9		25,2	20,9	20,9	25,2	25,2	20,9
Athyltriacetoxysilan	4,2	4,2	4,7	4,2	4,7	4,2				4,2	4,2	
t-Butyldiacetoxysilan	0,9	0,9	0,9	0,9		0,9				0,9	0,9	
Kiesel säure 130 m²/g	5,2	5,2	5,2	3,7		5,2	3,7	3,7	3,7	5,2	5,2	3,7
Dibutylzinn diacetat	0,01	0,01	0,8	0,1	0,8	0,1				0,01	0,01	
Tetraisobutyltitant				4,8			4,8	4,8	4,8			4,8
CaCO ₃ , pulverisiert				8,4			8,4	8,4	8,4			8,4
Dibutylzinn di laurat				1,0			1,0	1,0	1,0			1,0
Benzamid-vernetzter Methyl-Siloxo-bis-(β -methylbenzamido)-Siloxan				5,2			5,2	5,2	5,2			5,2
<u>Eigenschaften</u>												
Shore A Härte DIN 53 505	21	7	31	16	24	32	21	20	18	20	9	12
E-Modul 100% DIN 53 504 [kp/cm²]	3,10	2,48	9,29	4,01	4,54	13,8	5,20	4,73	3,38	3,34	1,69	3,62
Prüfkörper nach B												4,73
Zugfestigkeit DIN 53 504 [kp/cm²]	9,03	10,5	16,1	11,7	10,8	31,6	19,5	11,3	9,99	10,2	12,1	8,45
Bruchdehnung DIN 53 504 [%]	486	1308	361	1010	480	212	34	380	574	422	1308	584

* Polydimethylsiloxan mit endständigen Hydroxygruppen und einer Viskosität von 50 000 cP bei 20 °C

Tabelle 2

	Beispiel 7 Acetat-Vernetzer	Beispiel 7 Benzamid-Vernetzer	Silikon Benzamid-Vernetzer
Modul / MPa/	0.34	0.38	0.40
Kugelfestigkeit / MPa/	1.26	0.74	1.40
Kugelfestigkeit bei 120°C / MPa/	1.37	0.69	1.41
Druckverformung - 72 Std./25°C rest / % /	23.3 22.6 15.4 13.7	59.4 58.5 100.0 99.3	90.4
Betonhaftung	>90 %	80 - 90 %	80 %
ASTM III Kerosin	0 - 10 Vol-%	0 - 10 Vol-%	0 - 10 Vol-%
Duellung nach 24 Std.	640 Vol-%	>1000 Vol-%	>1000 Vol-%
Temperaturbeständigkeit:			
Shore A Härte, 0-Wert	25	28	21
n.2 Wochen, 160°C	35	38	18
n.2 Wochen, 200°C	25	53	14
n.2 Wochen, 230°C	zerstört	brüchig	zerstört
160°C	-	1.3 %	0.15 %
Gewichtsverlust nach 30 Tagen	200°C 230°C	0.8 % 2.0 %	3.7 % 5.2 %
Überstreichbarkeit: ^a			
Alkydal-Decklack	+	-	-
1 Strich:	++	-	+
2 Striche:			++
Alkydal-Decklack + 5 % Überstreichhilfsmittel	+++ +++	+	+++ ++
1 Strich:	+++	+	+
2 Striche:		++	++

^a - Krater, kein Verlauf
+ fast gut, keine Krater
++ gut, kleine Fehler
+++ sehr gut

Beispiel 9

Das Beispiel illustriert die Herstellung einer kalthärtenden Masse (Zweikomponentensystem) und des gehärteten Produktes daraus.

5 95 Teile der Dispersion des Beispiels 3 und 5 Teile eines Vernetzers, der aus 97 % Kieselsäureäthylester und 3 % Dibutylzinndilaurat besteht, werden gemischt. Man lässt die Mischung einige Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 5 Stunden bei 65°C härten.

10 Das ausgehärtete Produkt besitzt folgende Eigenschaften:

Vernetzt mit 5 % einer Mischung aus 97 Teilen Monomerer
Kieselsäure-
äthylester
3 Teilen Dibutylzinndi-
laurat

15

Mechanische Werte

Zugfestigkeit	:	5,2 kg/cm ²
Dehnung	:	110 %
Shore-A-Härte	:	33
20 Weiterreißfestigkeit		
DIN 53 515	:	1,4 kp/cm
ASTM 624 B	:	2,2 kg/cm
ASTM 624 C	:	3,9 kp/cm
Dichte	:	1,043 g/cm ³

Veränderung der Shore-Härte bei verschiedenen Temperaturen

	1 Tag	10 Tage	1 Monat
150°C	34	35	35
180°C	35	30	27
200°C	36	20	18
230°C	32	u 20 o 12	u 25 o 14
250°C	23	u 22 o 12	u 24 o 13

u = unten

o = oben

Beispiel 10

Dieses Beispiel erläutert die Stabilität des Siliconkautschuks

gegen hydrolytischen Abbau bei Zusatz einer Dispersion des Beispiels 6.

5

Die Hydrolyse wurde im zugeschmolzenen Rohr mit 50 mg H₂O/
20 cm³ Luft bei 236°C durchgeführt.

Die Zusammensetzung in Gewichtsteilen der Prüfprodukte A und B ist in Tabelle 2 aufgeführt.

10 Die Produkteigenschaften der Vulkanisate sind in Tabelle 3 angegeben.

Das Produkt A enthielt 100 Gew.-Teile eines heißvulkanisierbaren Siliconkautschuks, 0,6 Gew.-Teile Dicumylperoxid und wies eine Dichte von 1,229 g/cm³ auf. Das Produkt B hatte die gleiche Zusammensetzung, enthielt jedoch zusätzlich 1,0 Gew.-Teile der Dispersion gemäß Beispiel 6 (resultierende Dichte 1,225).
15 Le A 18 110

0000350

- 22 -

Tabelle 3

	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
Festigkeit kg/cm ²	83	90	76	85	41	68
Dehnung %	340	345	285	300	290	330
Belastung 100 %	28	28	31	28	19	24
Belastung 300 %	76	82	-	85	-	61
Shore A Härte	66	64	64	65	63	65
Stoßelastizität	27	30	28	26	-	-

I 10' 170°C Presse

II 10' 170°C Presse + 6 h 200°C Heißluft

III 10' 170°C Presse + 6 h 200°C Heißluft + 4 h
 236°C Heißluft.

5 Beispiel 11

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 64 t Polycarbodiimid auf Toluylendiisocyanat-Basis und 36 t Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen ($\eta = 10\ 000\ cP$).

10 300 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 7 werden auf 80°C erhitzt. Man gibt 0,5 g Phospholinoxid hinzu und tropft innerhalb von 2 Stunden bei 80°C 700 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 zu. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere Stunde bei 80°C geführt.

15 Es wird eine weiße, homogene, vernetzbare nicht fließende Mischung erhalten.

- 23 -

Beispiel 12

250 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 (18 000 cP) und
250 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 2 (1000 cP) werden
zusammen mit 0,5 g Phospholinoxid auf 80°C erhitzt. Zu der
5 Mischung werden innerhalb von 2 Stunden bei 80°C 500 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 zudosiert. Nach der Zugabe wird
1 Stunde bei 80°C nachgerührt.

Das cremefarbige Produkt weist eine Viskosität von 100 000 cP auf und ist vernetzbar.

10 Beispiel 13

216 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 7 und 280 g eines Polydimethylsiloxans mit Methylengruppen und einer Viskosität von 1 400 cP (20°C) werden zusammen mit 0,5 g Phospholinoxid auf 80°C erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden werden
15 504 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 unter stetem Rühren gleichförmig zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde bei 80°C nachgerührt.

Das Produkt ist gelblich und homogen und besitzt eine Viskosität von 56 400 cP.

20 Beispiel 14

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer nicht fließfähigen Masse aus 43 % Polycarbodiimid auf Toluylendiisocyanat-Basis und 57 % Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen ($\eta = 10\ 000\ cP$) in einem Lösungsmittel.

- 24 -

100 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 werden in 200 ml trockenem Toluol gelöst und 100 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 zugegeben. Die Mischung wird während 2 Stunden bei 110°C gerührt. Man kühlt die Mischung auf 50°C ab und 5 gibt 0,1 g Phospholinoxid zu der Mischung. Man röhrt eine weitere Stunde bei 50°C, erhitzt auf 110°C und beläßt bei dieser Temperatur so lange, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist.

Nach Abdampfen des eingesetzten Lösungsmittels erhält man 10 ein schwach gelbliches, nicht fließendes, gummiartiges Produkt.

Beispiel 15

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 40 % Polycarbodiimid auf Basis von 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan und 60 % Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen ($\eta_e = 50\,000 \text{ cP}$). Das Polycarbodiimid wurde in Pulverform eingesetzt. 15

Eine Mischung aus 1,5 kg Polydimethylsiloxan mit endständigen Silanolgruppen und einer Viskosität von 50 000 cP (20°C) und 20 1 kg eines Polycarbodiimidpulvers auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (1,8 % NCO) werden 4 Stunden lang bei Raumtemperatur in einem Planeten-Mischer mit 80 U/Min. gemischt.

Man erhält eine weiße, homogene, nicht fließfähige, vernetzbare Paste.

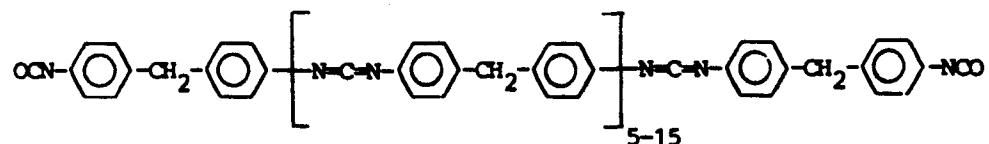
25 Beispiel 15

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus

- 25 -

30 % Polycarbodiimid auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, als Pulver eingesetzt und 70 % Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen ($\eta = 18\ 000\ cP$) in einem Lösungsmittel.

5 60 g eines Polycarbodiimidpulvers auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit der folgenden Formel



10 werden in trockenem Toluol gelöst. Dazu werden 140 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 gegeben. Die Mischung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Toluol anschließend bei 15 Torr und 60°C abdestilliert.

Man erhält eine gelbe, fließfähige und vernetzbare Dispersion.

Beispiel 17

15 Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 45 % Polycarbodiimid auf Basis von 4,4'-Diisocyanato-Diphenylmethan und 55 % Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen ($\eta = 18\ 000\ cP$).

20 750 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 werden auf 80°C erhitzt und 0,75 ml Phospholinoxid zugegeben. Innerhalb von 2 Stunden werden bei 80°C unter stetigem Rühren 750 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zudosiert und nach beendeter Zugabe 1 Stunde bei 80°C nachgerührt.

0000350

- 26 -

Man erhält ein weißes, homogenes, vernetzbares Produkt mit einer Viskosität von 336 000 cP.

Beispiel 18

5 1425 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 werden bei 80°C mit 0,75 ml Phospholinoxid vermischt. Hierzu gibt man innerhalb von 2 Stunden unter Röhren 75 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat und röhrt anschließend 1 Stunde bei 80°C nach.

Man erhält ein weißes, zähes und vernetzbares Produkt.

10 Beispiel 19

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 9 % Polycarbodiimid auf biuretgruppenhaltiger Trisiscyanat-Basis und 91 % Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen ($\eta = 18\ 000\ cP$).

15 900 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 und 100 g eines Triisocyanats folgender Formel



20 werden bei 50°C 1 Stunde vermischt. Man gibt 0,5 ml Phospholin-oxid zu und röhrt weitere 1,5 Std. bei 50°C. Die Mischung wird auf 80°C erhitzt und weitere 2,5 Std. geröhrt.

Man erhält nach Abkühlung auf Raumtemperatur ein weißes, homogenes und vernetzbares Produkt mit einer Viskosität von 27 000 cP.

Beispiel 20

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 44 g Polycarbodiimid auf Basis einer Mischung aus Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan im Mischungsverhältnis 1:1 und 56 g Polydimethylsiloxan mit Silanolendgruppen ($\eta = 18\ 000\ cP$).

600 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 werden auf 80°C erwärmt und 0,6 ml Phospholinoxid zugegeben. 600 g einer Mischung aus Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (Gewichtsverteilung 1:1) werden innerhalb von 10 2 Stunden bei 80°C gleichmäßig zudosiert und danach bei gleicher Temperatur 1 Stunde nachgerührt.

Man erhält eine weiße, homogene und vernetzbare Dispersion mit einer Viskosität von 178 000 cP.

15 Beispiel 21

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 43 g Polycarbodiimid auf Toluylendiisocyanatbasis und 57 g Polydimethylsiloxan mit Vinylendgruppen.

100 g eines Polydimethylsiloxans mit endständigen Vinylgruppen 20 und einer Viskosität von 4320 cP (bei 20°C) werden mit 0,1 ml Phospholinoxid unter Rühren auf 80°C erhitzt. 100 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 werden innerhalb von 2 Stunden bei 80°C zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird bei gleicher Temperatur 1 Stunde nachgerührt und anschließend abgekühlt.

25 Man erhält eine gelbliche Dispersion mit einer Viskosität von 15 390 cP.

- 28 -

Zur Herstellung einer kalt härtenden Zusammensetzung und eines gehärteten Produktes daraus wurde eine Mischung aus 30g der oben hergestellten Dispersion und 0,5 g eines Methylhydrogensiloxans der Formel



mit einer Viskosität von ca. 15 cP mit einem Tropfen einer Pt(CO)₂ Cl₂-Lösung in Methylvinylsiloxantetramer (1,92 % Pt-Gehalt) gemischt und in einer Form bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 12 Stunden war die Masse durchgehärtet.

10 Beispiel 22

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung einer Dispersion aus 24 % Polycarbodiimid auf Basis von Toluylendiisocyanat, 43 % eines α , ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und 33 % eines Siliconharzes.

- 15 Eine Mischung aus 400 g Polydimethylsiloxan des Beispiels 1 und 300 g eines Siliconharzes, das durch Cohydrolyse von 10 Mol Dimethyldichlorsilan, 10 Mol Diphenyldichlorsilan und 80 Mol Phenyltrichlorsilan unter Zusatz von Methanol dargestellt wurde, mit einer Viskosität von 11 500 cP und einem Methoxygruppengehalt von 13,7 Gew.-%, wurde auf 80°C erwärmt und mit 0,5 ml Phospholinoxid versetzt. Innerhalb von 2 Stunden werden bei 80°C unter Röhren 300 g Toluylendiisocyanat des Beispiels 1 zudosiert und während einer Stunde bei gleicher Temperatur nachgeführt.
- 20 Nach Abkühlen erhält man eine cremefarbige, homogene und vernetzbare Masse mit einer Viskosität von 141 000 cP.
- 25 Le A 18 110

- 29 -

Patentansprüche

1. Mit Polycarbodiimid modifizierte Polysiloxane, dadurch gekennzeichnet, daß Polysiloxan und Polycarbodiimid als unterscheidbare Phasen, gegebenenfalls mit teilweise chemischer und/oder physikalischer Bindung aneinander vorliegen.
- 5 2. Mit Polycarbodiimid modifizierte Polysiloxane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbodiimid durch Reaktion aus Isocyanaten der allgemeinen Formel



- 10 wobei R' für einen gegebenenfalls auch mit NCO-Gruppen substituierten Alkylen- oder Arylenrest, vorzugsweise mit bis zu 24 C-Atomen steht, in Gegenwart eines an sich bekannten Carbodiimidisierungskatalysators in Organopolysiloxan, *in situ* erzeugt wird.
- 15 3. Mit Polycarbodiimid modifizierte Polysiloxane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polycarbodiimide der allgemeinen Formel



- 20 wobei R' die obengenannte Bedeutung besitzt und n für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht, in eine Organopolysiloxen-Flüssigkeit eingearbeitet sind.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
A	<u>FR - A - 2 256 225</u> (GENERAL ELECTRIC) * Patentanspruch 1 * --	1	C 08 I 83/04 C 08 G 77/42
A	<u>DE - A - 1 945 474</u> (BAYER) * Patentanspruch 1 * --	1	
P	<u>DE - A - 2 602 413</u> (BAYER) * Patentanspruch 1 * & BE - A - 850 606 & FR - 2 338 965 & NL - A - 77 00650 -----	1	C 08 I 83/04 C 08 I 83/06 C 08 I 83/00 C 08 I 83/08 C 08 I 83/10 C 08 I 83/12 C 08 I 75/04 C 08 G 77/42 C 08 G 18/61
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
<p><i>p</i></p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 01-09-1978	Prüfer DEPIJPER	