

(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
29. November 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/135069 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 75/08 (2006.01) *C08G 18/63* (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054782

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Mai 2007 (16.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06114342.6 22. Mai 2006 (22.05.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHÜTTE, Markus** [DE/DE]; Kiwittstrasse 34 d, 49080 Osnabrück (DE). **KAMM, Andre** [DE/DE]; Hoppensack 12, 49448 Lemförde (DE). **VILLA, Raffaella** [IT/IT]; Via G. Donizetti 12, I-24040 Comun Nuovo (BG) (IT). **FUSETTI, Davide** [IT/IT]; Via Galilei 12, I-22078 Turate (IT).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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.

(54) Title: SHOE SOLES DISPLAYING WATER ABSORBING PROPERTIES

(54) Bezeichnung: SCHUHSOHLN MIT WASSERABSORBIERENDEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The present invention relates to a discontinuous method for producing a polyurethane foam consisting of a combination of (a) polyisocyanate having (b) at least one higher molecular bond with at least two reactive hydrogen atoms, (c) an optional low molecular chain extension and/or crosslinking product, (d) propellants containing water as an option, (e) catalysts, (f) a water absorbing polymer, (g) an optional latent heat storage device containing capsules, and (h) other optional additives, and the reaction mixture thus obtained is then converted into polyurethane foam, wherein said propellant (d) does not contain water or, if said propellant (d) does contain water, the propellant (d) and the water absorbing polymer (f) are first brought into contact when the reaction mixture is produced. In addition, the invention also relates to polyurethane foam obtained according to said method, as well as shoe soles containing said polyurethane foam.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaumstoffs, bei dem man (a) Polyisocyanat mit (b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und (c) gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln, (d) Treibmitteln, enthaltend gegebenenfalls Wasser, (e) Katalysatoren, (f) wasserabsorbierendem Polymer, (g) gegebenenfalls Latentwärmespeicher enthaltenden Kapseln und (h) gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffen vermischt und die so erhaltene Reaktionsmischung zum Polyurethanschaumstoff umsetzt, wobei entweder das Treibmittel d) kein Wasser enthält oder, falls das Treibmittel d) Wasser enthält, Treibmittel d) und wasserabsorbierendes Polymer f) erst bei der Herstellung der Reaktionsmischung in Kontakt gebracht wird. Weiter betrifft die Erfindung Polyurethanschaumstoffe, erhältlich nach einem solchen Verfahren und Schuhsohlen, enthaltend einen solchen Polyurethanschaumstoff.

WO 2007/135069 A1

Schuhsohlen mit wasserabsorbierenden Eigenschaften

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaumstoffs, bei dem man (a) Polyisocyanate mit (b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und (c) gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln, (d) Treibmitteln, enthaltend gegebenenfalls Wasser, (e) Katalysatoren, (f) 10 wasserabsorbierendem Polymer, (g) gegebenenfalls Latentwärmespeicher enthaltenden Kapseln und (h) gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffen vermischt und die so erhaltene Reaktionsmischung zum Polyurethanschaumstoff umsetzt, wobei entweder das Treibmittel d) kein Wasser enthält oder, falls das Treibmittel d) Wasser enthält, Treibmittel d) und wasserabsorbierendes Polymer f) erst bei der Herstellung der Reaktions-
- 15 mischung in Kontakt gebracht wird. Weiter betrifft die Erfindung Polyurethanschaumstoffe, erhältlich nach einem solchen Verfahren und Schuhsohlen, enthaltend einen solchen Polyurethanschaumstoff.

- Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend 20 genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

- 25 Für das menschliche Wohlbefinden ist ein angenehmes Klima wichtig. Dabei spielen vor allem Temperatur und Feuchte der unmittelbaren Körperumgebung eine wichtige Rolle. Dieses Körperklima wird im allgemeinen durch Kleidung beeinflusst.

- 30 Kleidung sollte dabei möglichst die körpereigenen Mechanismen zur Wärmeregulation unterstützen. Ein solcher Mechanismus ist das Schwitzen. Um beispielsweise überschüssige Wärme abzuführen, produziert der Körper dabei Feuchtigkeit, die auf der Hautoberfläche verdunstet. Dem Körper wird dabei Verdunstungsenergie in Form von Wärme entzogen.

- 35 Kann diese Feuchtigkeit nicht von der Körperoberfläche abgeführt werden, beispielsweise weil die Kleidung den Feuchtigkeitstransport nach außen nicht unterstützt, ist die Luft in der unmittelbaren Körperumgebung schnell mit Feuchtigkeit gesättigt und zusätzliche Feuchtigkeit kann nicht mehr verdunsten. Dadurch bleibt der Abkühlungseffekt aus, was zu einem verstärkten Schweißausstoß führt. Durch dieses übermäßige 40 Schwitzen wird das Wohlbefinden stark beeinträchtigt.

Besonders problematisch ist das Abführen von Feuchtigkeit im Bereich von Schuhen, Helmen oder Tragegurten, beispielsweise von Rucksäcken. Polyurethanschaumstoffe sind in solchen Anwendungen aufgrund ihres geringen Gewichts und ihrer exzellenten Dämpfungseigenschaften besonders gut geeignet, besitzen jedoch häufig eine nur
5 unzureichende Absorptionskapazität für Wasser. Die Absorptionskapazität der Materialien für Wasser kann beispielsweise durch hydrophile Polyurethanschaumstoffe erhöht werden, wobei die Hydrophilie der Schäume durch Verwendung von polaren Polyolen wie z.B. Polyesterolen oder speziellen Polyetherolen mit hohen Gehalten an Ethylenoxid (EO) erzielt werden kann. Beispiele hierzu finden sich in den Schriften US
10 3861993, US 3889417 und WO 2004074343. Ein Nachteil solcher Materialien ist das Aufquellen unter Volumenzunahme bei Absorption von hohen Mengen an Feuchtigkeit. Des weiteren werden Schäume mit geringeren Elastizitäten und höheren Druckverformungsresten erhalten. Dies stellt insbesondere ein Nachteil bei Verwendung solcher Materialien in Schuhen als Einlegesohlen dar.

15 Ein weiterer Ansatz zur Erhöhung der Wasseraufnahmekapazität ist der Einsatz von wasseraufnehmenden Partikeln. WO 03097345 offenbart einen hydrophilen Polyurethanschaumstoff mit einem Gehalt an wasserabsorbierendem Polymer von maximal 0,1 Gew.-%, wodurch der Transport von Feuchtigkeit im Polyurethanschaumstoffmaterial ermöglicht wird. Gemäß WO 03097345 führt ein höherer Gehalt an wasserabsorbierendem Polymer dazu, dass dieser in Regionen mit einer hohen Feuchtigkeit vergelt
20 und dadurch den Transport von Feuchtigkeit unterbindet. Weiter offenbart WO 03097345, dass bei der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs eine wässrige Phase, enthaltend das wasserabsorbierende Polymer, eingesetzt wird.

25 WO 9744183 offenbart ebenfalls den Einsatz von wasserabsorbierenden Partikeln in einem Polyurethanschaumstoff. Die in WO 9744183 offenbarten Schäume werden in Form von Blöcken hergestellt. Diese werden in kontinuierlicher Fahrweise durch Umsetzung eines hydrophilen Isocyanat-Prepolymers in Kombination mit Acryllatex und
30 Wasser erhalten und anschließend in einem weiteren Arbeitsschritt durch Thermoverformung zu Sohlen verpresst. Bei diesem Verfahren wird das Isocyanat mit einem hohen stöchiometrischem Überschuß an Wasser umgesetzt. Die hierbei verwendeten Prepolymere werden durch Umsetzung von TDI oder MDI mit hydrophilen Polyetherolen erhalten und weisen im allgemeinen NCO-Gehalte zwischen 5 und 8% auf. Das
35 wasserabsorbierende Polymer wird zusammen mit der Isocyanat-reaktiven Komponente eingesetzt.

Die in WO 03097345 und WO 9744183 offenbarten Systeme müssen in darauffolgenden zusätzlichen Schritten durch Ofenlagerung vom überschüssigen Wasser befreit
40 und in ihre endgültige Form gebracht werden.

Ein Großteil aller heutzutage produzierten Polyurethanschaumstoffe wird in diskontinuierlicher Verarbeitung hergestellt, bei der eine genau abgemessenen Menge an Reaktionsmischung in eine Form gegeben und darin zu einem Formkörper ausgehärtet wird. Dabei wird eine Isocyanatkomponente mit einer Isocyanat-reaktiven Komponente, enthaltend eine höhermolekulare Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, Treibmittel, Katalysatoren und gegebenenfalls niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel und sonstige Zusatzstoffe, umgesetzt. Im Zuge der zunehmend kritischeren Rahmenbedingungen zum Einsatz physikalischer Treibmittel, wie z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffen, werden Systeme eingesetzt, die als Treibmittel Wasser enthalten, gegebenenfalls als alleiniges Treibmittel. Üblicherweise enthalten diese Systeme zwischen 0,1 und 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Komponenten mit Ausnahme der Isocyanatkomponente.

Es erweist sich bei der diskontinuierlichen Herstellung von Schäumen als vorteilhaft, daß die Mischungen direkt in eine Form gegeben werden und die Herstellung des Schaumstoffes sowie die Formgebung in einem Schritt erfolgt. Dadurch entfallen spätere zusätzliche für die Formgebung notwendigen Arbeitsschritte und damit verbundener Mehraufwand beispielsweise durch Nachbearbeitung der Teile sowie Materialverlust durch Schneidabfälle.

Wasserabsorbierende Polymere können aufgrund ihrer Eigenschaften nicht oder nur in sehr geringen Anteilen in der Isocyanat- oder in der wasserhaltigen Isocyanat-reaktiven Komponente eingesetzt werden, da diese mit Wasser quellen und dadurch die Viskosität der Polyolkomponente stark erhöhen. Dies führt zu einer nur eingeschränkten Mischbarkeit der Isocyanatkomponente mit der Isocyanat-reaktiven Komponente und damit zu inhomogenen Produkten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein einfaches Verfahren zu liefern, das es ermöglicht Polyurethanschaumstoffe mit einem Gehalt an wasserabsorbierendem Polymer von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethanschaumstoffs, herzustellen.

Weiter ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Polyurethanschaumstoff zu liefern, der 1 bis 20 Gew.-% wasserabsorbierendes Polymer, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, enthält.

Gelöst wird diese Aufgabe in der vorliegenden Erfindung durch ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaumstoffs, bei dem man (a) Polyisocyanate mit (b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und (c) gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln, (d) Treibmitteln, enthaltend gegebenenfalls Wasser, (e) Katalysatoren, (f) wasserabsorbierendem Polymer, (g) gegebenenfalls

Latentwärmespeicher enthaltenden Kapseln und (h) gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffen vermischt und die so erhaltene Reaktionsmischung zum Polyurethanschaumstoff umsetzt, wobei entweder das Treibmittel d) kein Wasser enthält oder, falls das Treibmittel d) Wasser enthält, Treibmittel d) und wasserabsorbierendes Polymer f) erst bei der Herstellung der Reaktionsmischung in Kontakt gebracht wird. Weiter wird diese Erfindung durch Polyurethanschaumstoffe, erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie Schuhsohlen, enthaltend ein solches Polymer, gelöst.

Polyurethanschaumstoffe im Sinn der Erfindung umfassen alle Arten von Polyurethanschaumstoffen. Besonders bevorzugt sind Weichschaumstoffe sowie mikrozelluläre Elastomere, beispielsweise Schaumstoffe, wie sie üblicherweise in Schuhanwendungen eingesetzt werden, zum Beispiel als Einlegesohle, Zwischensohle oder Formsohle, oder auch Schaumstoffe, wie sie in Polstermaterialien, beispielsweise in Armschützern, eingesetzt werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe verwendeten Polyisocyanate (a) umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen zwei- oder mehrwertigen Isocyanate (Bestandteil a-1) sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4-Diphenylmethandiisocyanat die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Toluylendiisocyanat TDI) oder Mischungen daraus.

Bevorzugt wird 4,4'-MDI und/oder HDI verwendet. Das besonders bevorzugt verwendete 4,4'-MDI kann geringe Mengen, bis etwa 10 Gew.-%, allophanat- oder uretoniminmodifizierte Polyisocyanate enthalten. Es können auch geringe Mengen Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (Polymer-MDI) eingesetzt werden. Die Gesamtmenge dieser hochfunktionellen Polyisocyanate sollte 5 Gew.-% des eingesetzten Isocyanats nicht überschreiten.

Die Polyisocyanatkomponente (a) wird bevorzugt in Form von Polyisocyanatprepolymere eingesetzt. Diese Polyisocyanatprepolymere sind erhältlich, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (a-1), beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Polyolen (a-2), zum Prepolymer umgesetzt werden. Vorzugsweise wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Prepolymere 4,4'-MDI zusammen mit uretoniminmodifiziertem MDI und handelsüblichen Polyolen auf Basis von Polyestern, beispielsweise ausgehend von Adipinsäure, oder Polyethern, beispielsweise ausgehend von Ethylenoxid oder Propylenoxid, verwendet.

Polyole (a-2) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hansel Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1.

Prepolymere auf Etherbasis werden vorzugsweise erhalten durch Umsetzung von Polyisocyanaten (a-1), besonders bevorzugt 4,4'-MDI, mit 2- bis 3-funktionelle Polyoxypyrylen- und/oder Polyoxypyrylen-Polyoxyethylenpolyolen. Ihre Herstellung erfolgt
5 zumeist durch die allgemein bekannte basisch katalysierte Anlagerung von Propylenoxid allein oder im Gemisch mit Ethylenoxid an H-funktionelle, insbesondere OH-funktionelle Startsubstanzen. Als Startsubstanzen dienen beispielsweise Wasser, Ethylenglykol oder Propylenglykol beziehungsweise Glycerin oder Trimethylolpropan. Beispielsweise können als Komponente (a-2) Polyether verwendet werden, wie sie nach-
10 stehend unter (b) beschrieben sind.

Bei Verwendung von Ethylenoxid/Propylenoxidmischungen wird das Ethylenoxid bevorzugt in einer Menge von 10-50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylenoxid, eingesetzt. Der Einbau der Alkylenoxide kann hierbei blockweise oder als statis-
15 tisches Gemisch erfolgen. Besonders bevorzugt ist der Einbau eines Ethylenoxid-Endblocks ("EO-cap"), um den Gehalt an reaktiveren primären OH-Endgruppen zu erhöhen.

Bevorzugt eingesetzt werden Dirole, basierend auf Polyoxypyrylen mit 10 bis 30, bevorzugt 12,5 bis 20 Gew.-% Polyoxyethyleinheiten am Kettenende, so dass mehr als
20 80% der OH-Gruppen primäre OH-Gruppen sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen aus Diolen, basierend auf Polyoxypyrylen und Polyoxypyrylen-Polyoxyethylen, verwendet. Die Hydroxylzahl (OH-Zahl) dieser Dirole liegt vorzugsweise zwischen 20 und 100 mg KOH/g.

25 Als höhermolekulare Verbindungen (b) mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8 und einer OH-Zahl von 9 bis 1150 mg KOH/g verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyetherpolyamine und/oder vorzugsweise Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, hergestellt aus Alkandicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen,
30 Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole. Als höhermolekulare Verbindungen (b) mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen ungeeignet sind hingegen Alkydharze oder Polyester-
35 formmassen mit reaktiven, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen.

Vorzugsweise werden Polyetherole eingesetzt. Geeignete Polyetherpolyole können nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholaten, wie Natrium-
40 methylat, Natrium- oder Kaliummethylat, oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8 reaktive Wasserstoffatome

gebunden enthält, oder durch Doppelmetallcyanidkatalysatoren, wie beispielsweise in EP 90444 oder WO 05/090440 beschrieben, hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, mehrwertige, insbesondere zwei- bis achtwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylol-propan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluylendiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Triethanolamin und Ammoniak.

Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- bis achtwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylol-propan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylenpolyole mit Etylenoxidendblocks, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere 2 und/oder 3 und vorzugsweise eine OH-Zahl zwischen 12 und 155 mg KOH/g und insbesondere zwischen 20 und 75 mg KOH/g. Als Polyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyole, vorzugsweise polymermodifizierte Polyesterole oder Polyetherole, besonders bevorzugt Pfropf-Polyether- bzw. Pfropf-Polyesterole, insbesondere Pfropf-Polyetherole. Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes Polymerpolyol, welches üblicherweise einen Gehalt an, bevorzugt thermoplastischen, Polymeren von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.-% und insbesondere 40 bis 50 Gew.-%, aufweist. Diese Polymerpolyole sind beispielsweise in US 4342840 und EP-A-250 351 beschrieben und werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, beispielsweise Styrol, Acrylnitril, (Meth)Acrylaten, (Meth)Acrylsäure und/oder Acrylamid, in einem als Pfropfgrundlage dienenden Polyester- bzw. Polyetherol hergestellt. Die Seitenketten entstehen im allgemeinen durch Übertragung der Radikale von wachsenden Polymerketten auf Polyesterole oder Polyetherole. Das Po-

lymer-Polyol enthält neben dem Propfcopolymerisat überwiegend die Homopolymere der Olefine, dispergiert in unverändertem Polyesterol bzw. Polyetherol.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere Acrylnitril, Styrol, insbesondere ausschließlich Styrol verwendet. Die Monomere werden gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyesterol oder Polyetherol als kontinuierlicher Phase polymerisiert.

10 Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Blockcopolymere mit einem Polyester- bzw. Polyether- und einem Poly-acrylnitril-styrol-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und das Agglomerieren der Polymerpolyesterolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
15 zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.

Vorzugsweise ist der Anteil an Polymerpolyol größer als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b). Die Polymerpolyole können beispielsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) in einer Menge von 7 bis 90 Gew.-%, oder von 11 bis 80 Gew.-% enthalten sein. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polymerpolyol um Polymerpolyesterol oder Polymerpolyetherol.

20

Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von (c) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel werden Substanzen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, wie OH- oder Amingruppen, verwendet. Vorzugsweise werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise von 60 bis 300 und insbesondere 60 bis 150 eingesetzt. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle. Besonders bevorzugt werden als Kettenverlängerer c) Monoethylenglycol, 1,4-Butandiol und/oder Glycerin eingesetzt.

25

30

35

40

Sofern Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) und (c) zum Einsatz.

5

Ferner sind bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen Treibmittel (d) zugegeben. Diese Treibmittel enthalten gegebenenfalls Wasser (als Bestandteil (d-1) bezeichnet). Als Treibmittel (d) können neben Wasser (d-1) noch zusätzlich allgemein bekannte chemisch und/oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden (dabei
10 werden die weiteren chemischen Treibmittel als Bestandteil (d-2) und die physikalischen Treibmittel als Bestandteil (d-3) bezeichnet). Unter chemischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die durch Reaktion mit Isocyanat gasförmige Produkte bilden, wie beispielsweise Wasser oder Ameisensäure. Unter physikalischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die in den Einsatzstoffen der Polyurethan-Herstellung
15 gelöst oder emulgiert sind und unter den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, und andere Verbindungen, wie zum Beispiel perfluorierte Alkane, wie Perfluorhexan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und Ether, Ester, Ketone und/oder Acetale, beispielsweise (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoff-
20 atomen, oder Fluorkohlenwasserstoffe, wie Solkane[®] 365 mfc der Firma Solvay. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Treibmittel eine Mischung dieser Treibmittel, enthaltend Wasser, eingesetzt, insbesondere Wasser als alleiniges Treibmittel. Wird kein Wasser als Treibmittel eingesetzt werden vorzugsweise ausschließlich physikalische Treibmittel verwendet.

25

Der Gehalt an (d-1) Wasser beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1,2 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (h). Dabei umfasst Wasser (d-1) nicht nur Wasser, das als eigene Komponente
30 zugegeben wird, sondern auch Wasser, das beispielsweise in einer der Komponenten (b) bis (h) enthalten ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden der Umsetzung der Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) als zusätzliches Treibmittel Mikrokugeln, die
35 physikalisches Treibmittel enthalten, zugegeben. Die Mikrokugeln können auch im Gemisch mit den vorstehend genannten zusätzlichen chemischen Treibmitteln (d-2) und/oder physikalischen Treibmitteln (d-3) eingesetzt werden.

Die Mikrokugeln bestehen üblicherweise aus einer Hülle aus thermoplastischem Polymer und sind im Kern mit einer flüssigen, niedrig siedenden Substanz auf Basis von
40 Alkanen gefüllt. Die Herstellung solcher Mikrokugeln ist beispielsweise in US 3 615 972 beschrieben. Die Mikrokugeln weisen im allgemeinen einen Durchmesser von 5 bis 50

µm auf. Beispiele für geeignete Mikrokugeln sind unter dem Handelsnamen Expancell® der Firma Akzo Nobel erhältlich.

Die Mikrokugeln werden im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 5 %, bezogen auf
5 das Gesamtgewicht der Komponenten (b), (c) und (d) zugesetzt.

Als Katalysatoren (e) zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe werden bevorzugt Verbindungen verwendet, welche die Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente (b) und gegebenenfalls (c) mit den Polyisocyanaten (a)
10 stark beschleunigen. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff,
15 Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Ebenso kommen in Betracht organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-
20 (IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat, sowie Bismutcarboxylate, wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismut-octanoat oder Mischungen davon. Die organischen Metallverbindungen können allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt werden. Handelt es sich bei der Komponente (b) um einen Ester, werden vorzugsweise ausschließlich Aminkatalysatoren eingesetzt.

Wasserabsorbierende Polymere (f) sind insbesondere Polymere aus
30 (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren wie zum Beispiel teilneutralisierte Acrylsäure, 2-Hydroxyethyl-methacrylat und 2-Hydroxyethylacrylat, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid, teilweise vernetzten Polyvinylpyrrolidon bzw. Polyvinylpyrrolidoncopolymerisaten oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie
35 beispielsweise Guarderivate oder Bentonite, wobei wasserabsorbierende Polymere (f) auf Basis teilneutralisierter Acrylsäure bevorzugt werden. Solche Polymere werden als absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.
40

Die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymere (f) wird beispielsweise in der Monographie "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, oder in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Band 35, Seiten 73 bis 103, beschrieben. Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist die Lösungs- oder Gelpolymerisation. Bei dieser Technologie wird zunächst eine Monomermischung hergestellt, die diskontinuierlich neutralisiert und dann in einen Polymerisationsreaktor überführt wird, oder bereits im Polymerisationsreaktor vorgelegt wird. Im sich anschließenden diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahren erfolgt die Reaktion zum Polymergel, das im Falle einer gerührten Polymerisation bereits zerkleinert wird. Das Polymergel wird anschließend getrocknet, gemahlen und gesiebt und dann zur weiteren Oberflächenbehandlung transferiert.

Die wasserabsorbierenden Polymere werden beispielsweise durch Polymerisation einer Monomerlösung, enthaltend

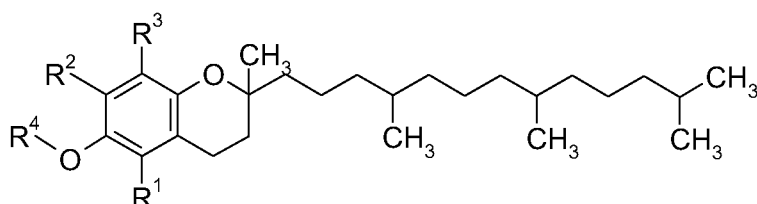
- 15 aa) mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure und/oder Sulfonsäure,
- bb) mindestens einen Vernetzer,
- cc) wahlweise ein oder mehrere mit dem Monomeren aa) copolymerisierbare ethylenisch und/oder allylisch ungesättigte Monomere und
- 20 dd) wahlweise ein oder mehrere wasserlösliche Polymere, auf die die Monomere aa), bb) und ggf. cc) zumindest teilweise aufgepfropft werden können,

erhalten.

- 25 Geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren bzw. Sulfonsäuren aa) sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, 4-Pentensäure, 2-Acrylamid-2-methylpropan-sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonat und Itaconsäure. Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

30 Die Monomere aa), insbesondere Acrylsäure, enthalten vorzugsweise bis zu 0,025 Gew.-% eines Hydrochinonhalbethers. Bevorzugte Hydrochinonhalbether sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und/oder Tocopherole.

- 35 Unter Tocopherol werden Verbindungen der folgenden Formel verstanden



wobei R¹ Wasserstoff oder Methyl, R² Wasserstoff oder Methyl, R³ Wasserstoff oder Methyl und R⁴ Wasserstoff oder ein Säurerest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 5 Bevorzugte Reste für R⁴ sind Acetyl, Ascorbyl, Succinyl, Nicotinyl und andere physiologisch verträgliche Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren sein.

- 10 Bevorzugt ist alpha-Tocopherol mit R¹ = R² = R³ = Methyl, insbesondere racemisches alpha-Tocopherol. R¹ ist besonders bevorzugt Wasserstoff oder Acetyl. Insbesondere bevorzugt ist RRR-alpha-Tocopherol.

- 15 Die Monomerlösung enthält bevorzugt höchstens 130 Gew.-ppm, besonders bevorzugt höchstens 70 Gew.-ppm, bevorzugt mindestens 10 Gew.-ppm, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-ppm, insbesondere um 50 Gew.-ppm, Hydrochinonhalbether, jeweils bezogen auf Acrylsäure, wobei Acrylsäuresalze als Acrylsäure mit berücksichtigt werden. Beispielsweise kann zur Herstellung der Monomerlösung eine Acrylsäure mit einem entsprechenden Gehalt an Hydrochinonhalbether verwendet werden.

- 20 Die Vernetzer bb) sind Verbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, die in das Polymernetzwerk radikalisch einpolymerisiert werden können. Geeignete Vernetzer bb) sind beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triallylamin, Tetraallyloxyethan, wie in EP-A 0 530 438 beschrieben, Di- und Triacrylate, wie in EP-A 0 547 847,
25 EP-A 0 559 476, EP-A 0 632 068, WO 93/21237, WO 03/104299, WO 03/104300, WO 03/104301 und DE-A 103 31 450 beschrieben, gemischte Acrylate, die neben Acrylatgruppen weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten, wie in DE-A 103 31 456 und WO 04/013064 beschrieben, oder Vernetzermischungen, wie beispielsweise in DE-A 195 43 368, DE-A 196 46 484, WO 90/15830 und
30 WO 02/32962 beschrieben.

- Geeignete Vernetzer bb) sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen, wie
35 Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A 0 343 427 beschrieben sind. Weiterhin geeignete Vernetzer bb) sind Pentaerythritoldi-, Pentaerythritoltri- und Pentaerythritoltetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glyzerindi- und Glyzerintriallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon. Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind Di(meth)acrylate von
40

Polyethylenglykolen, wobei das eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht zwischen 300 und 1000 aufweist.

5 Besonders vorteilhafte Vernetzer bb) sind jedoch Di- und Triacrylate des 3- bis 15-fach ethoxylierten Glyzerins, des 3- bis 15-fach ethoxylierten Trimethylolpropan, des 3- bis 15-fach ethoxylierten Trimethylolethans, insbesondere Di- und Triacrylate des 2- bis 6-fach ethoxylierten Glyzerins oder Trimethylolpropan, des 3-fach propoxylierten Glyzerins oder Trimethylolpropan, sowie des 3-fach gemischt ethoxylierten oder propoxylierten Glyzerins oder Trimethylolpropan, des 15-fach ethoxylierten Glyzerins oder
10 Trimethylolpropan, sowie des 40-fach ethoxylierten Glyzerins, Trimethylolethans oder Trimethylolpropan.

Ganz besonders bevorzugte Vernetzer bb) sind die mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu Di- oder Triacrylaten veresterten mehrfach ethoxylierten und/oder propoxylierten
15 Glyzerine wie sie beispielsweise in WO 03/104301 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Di- und/oder Triacrylate des 3- bis 10-fach ethoxylierten Glyzerins. Ganz besonders bevorzugt sind Di- oder Triacrylate des 1- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Am meisten bevorzugt sind die Triacrylate des 3- bis 5-fach ethoxylierten und/oder propoxylierten Glyzerins. Diese zeichnen sich durch besonders
20 niedrige Restgehalte (typischerweise unter 10 Gew.-ppm) im wasserabsorbierenden Polymer aus und die wässrigen Extrakte der damit hergestellten wasserabsorbierenden Polymere weisen eine fast unveränderte Oberflächenspannung (typischerweise mindestens 0,068 N/m) im Vergleich zu Wasser gleicher Temperatur auf.

25 Mit den Monomeren aa) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere cc) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentyl-
30 methacrylat.

Als wasserlösliche Polymere dd) können Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, Polyglykole, insbesondere zwei- und dreiwertige Polyole auf Basis von Ethylenoxyd und/oder Propylenoxyd, oder Polyacrylsäuren, vorzugsweise Polyvinylal-
35 kohol, Polyglykole und Stärke, eingesetzt werden.

Die bevorzugten Polymerisationsinhibitoren benötigen für eine optimale Wirkung gelösten Sauerstoff. Üblicherweise werden die Monomerlösungen vor der Polymerisation weitgehend von Sauerstoff befreit (Inertisierung), beispielsweise mittels Durchströmen
40 mit einem inerten Gas, vorzugsweise Stickstoff. Dadurch werden die Polymerisationsinhibitoren in ihrer Wirkung deutlich abgeschwächt. Vorzugsweise wird der Sauerstoff-

gehalt der Monomerlösung vor der Polymerisation auf weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt auf weniger als 0,5 Gew.-ppm, gesenkt.

Die Herstellung eines geeigneten Grundpolymers sowie weitere geeignete hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomere dd) werden in DE-A 199 41 423, EP-A 0 686 650, WO 01/45758 und WO 03/104300 beschrieben.

Wasserabsorbierende Polymere werden üblicherweise durch Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung und wahlweise einer anschließenden Zerkleinerung des Hydrogels erhalten. Geeignete Herstellverfahren sind in der Literatur beschrieben. Wasserabsorbierende Polymere können beispielsweise erhalten werden durch

- Gelpolymerisation im Batchverfahren bzw. Rohrreaktor und anschließender Zerkleinerung im Fleischwolf, Extruder oder Knetter (EP-A 0 445 619, DE-A 198 46 413)
- Polymerisation im Knetter, wobei durch beispielsweise gegenläufige Rührwellen kontinuierlich zerkleinert wird, (WO 01/38402)
- Polymerisation auf dem Band und anschließende Zerkleinerung im Fleischwolf, Extruder oder Knetter (DE-A 38 25 366, US 6,241,928)
- Emulsionspolymerisation, wobei bereits Perlpolymerisate relativ enger Gelgrößenverteilung anfallen (EP-A 0 457 660)
- In-situ Polymerisation einer Gewebeschicht, die zumeist im kontinuierlichen Betrieb zuvor mit wässriger Monomerlösung besprüht und anschließend einer Photopolymerisation unterworfen wurde (WO 02/94328, WO 02/94329)

Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem Knetter, wie beispielsweise in WO 01/38402 beschrieben, oder auf einem Bandreaktor, wie beispielsweise in EP-A 0 955 086 beschrieben, durchgeführt.

Die Neutralisation kann auch teilweise nach der Polymerisation auf der Stufe des Hydrogels durchgeführt werden. Es ist daher möglich bis zu 40 mol-%, vorzugsweise 10 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 mol-%, der Säuregruppen vor der Polymerisation zu neutralisieren indem ein Teil des Neutralisationsmittels bereits der Monomerlösung zugesetzt und der gewünschte Endneutralisationsgrad erst nach der Polymerisation auf der Stufe des Hydrogels eingestellt wird. Die Monomerlösung kann durch Einmischen des Neutralisationsmittels neutralisiert werden. Das Hydrogel kann mechanisch zerkleinert werden, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes, wobei das Neutralisationsmittel aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen und dann sorgfältig untergemischt werden kann. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die Neutralisation der Monomerlösung auf den Endneutralisationsgrad ist bevorzugt.

Das neutralisierte Hydrogel wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 15 Gew.-%, insbesondere unter 10 Gew.-% liegt, wobei der Wassergehalt gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 430.2-02 "Moisture content" bestimmt wird. Wahlweise kann zur Trocknung aber auch ein Wirbelbettrockner oder ein beheizter Pflugscharmischer verwendet werden. Um besonders weiße Produkte zu erhalten, ist es vorteilhaft bei der Trocknung dieses Gels einen schnellen Abtransport des verdampfenden Wassers sicherzustellen. Dazu ist die Trocknertemperatur zu optimieren, die Luftzu- und -abführung muss kontrolliert erfolgen, und es ist in jedem Fall auf ausreichende Belüftung zu achten. Die Trocknung ist naturgemäß umso einfacher und das Produkt umso weißer, je höher der Feststoffgehalt des Gels ist. Bevorzugt liegt der Feststoffgehalt des Gels vor der Trocknung daher zwischen 30 und 80 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist die Belüftung des Trockners mit Stickstoff oder einem anderen nicht-oxidierenden Inertgas. Wahlweise kann aber auch einfach nur der Partialdruck des Sauerstoffs während der Trocknung abgesenkt werden, um oxidative Vergilbungsvorgänge zu verhindern. Im Regelfall führt aber auch eine ausreichende Belüftung und Abführung des Wasserdampfes zu einem noch akzeptablen Produkt. Vorteilhaft hinsichtlich Farbe und Produktqualität ist in der Regel eine möglichst kurze Trocknungszeit.

Das getrocknete Hydrogel wird vorzugsweise gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die Partikelgröße des gesiebten, trockenen Hydrogels beträgt vorzugsweise unter 1000 µm, besonders bevorzugt unter 800 µm, ganz besonders bevorzugt unter 600 µm, und vorzugsweise über 10 µm, besonders bevorzugt über 50 µm, ganz besonders bevorzugt über 100 µm.

Ganz besonders bevorzugt ist eine Partikelgröße (Siebschnitt) von 106 bis 850 µm. Die Partikelgröße wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 420.2-02 "Particle size distribution" bestimmt.

Die Grundpolymere werden vorzugsweise anschließend oberflächennachvernetzt. Hierzu geeignete Nachvernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylatgruppen des Hydrogels kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Alkoxysilylverbindungen, Polyziridine, Polyamine, Polyamidoamine, Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie in EP-A 0 083 022, EP-A 0 543 303 und EP-A 0 937 736 beschrieben, di- oder polyfunktionelle Alkohole, wie in DE-C 33 14 019, DE-C 35 23 617 und EP-A 0 450 922 beschrieben, oder β -Hydroxyalkylamide, wie in DE-A 102 04 938 und US 6,239,230 beschrieben.

Des weiteren sind in DE-A 40 20 780 zyklische Karbonate, in DE-A 198 07 502 2-Oxazolidon und dessen Derivate, wie 2-Hydroxyethyl-2-oxazolidon, in DE-A 198 07 992 Bis- und Poly-2-oxazolidinone, in DE-A 198 54 573 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin und dessen Derivate, in DE-A 198 54 574 N-Acyl-2-Oxazolidone, in
5 DE-A 102 04 937 zyklische Harnstoffe, in DE-A 103 34 584 bizyklische Amidacetale, in EP-A 1 199 327 Oxetane und zyklische Harnstoffe und in WO 03/031482 Morpholin-2,3-dion und dessen Derivate als geeignete Oberflächennachvernetzer beschrieben.

Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Ober-
10 flächennachvernetzers auf das Hydrogel oder das trockene Grundpolymerpulver aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

15 Das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers wird vorzugsweise in Mischern mit bewegten Mischwerkzeugen, wie Schneckenmischer, Paddelmischer, Scheibenmischer, Pflugscharmischer und Schaufelmischer, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Vertikalmischer, ganz besonders bevorzugt sind Pflugscharmischer und Schaufelmischer.

20 Die thermische Trocknung wird vorzugsweise in Kontakttrocknern, besonders bevorzugt Schaufeltrocknern, ganz besonders bevorzugt Scheibentrocknern, durchgeführt. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

25 Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden.

30 Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 50 bis 250°C, bevorzugt bei 50 bis 200°C, und besonders bevorzugt bei 50 bis 150°C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 30 Minuten, besonders bevorzugt unter 10 Minuten.

35 Bei den Latentwärmespeicher enthaltenden Kapseln (g) handelt es sich um Teilchen mit einem Kapselkern und einer Kapselwand. Nachfolgend werden diese Teilchen als Mikrokapseln bezeichnet. Latentwärmespeicher, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden können, sind beispielsweise in DE 102004031529 genannt.

40

Der Kapselkern enthält überwiegend, bevorzugt zu mehr als 95 Gew.-%, Latentwärmespeichermaterialien. Die Kapselwand enthält im allgemeinen polymere Materialien. Der Kapselkern ist dabei je nach der Temperatur fest oder flüssig.

- 5 Latentwärmespeichermaterialien sind in der Regel lipophile Substanzen, die ihren fest/flüssig Phasenübergang im Temperaturbereich von -20 bis 120 °C haben. Im Rahmen dieser Erfindung werden jedoch Latentwärmespeichermaterialien verwendet, die ihren fest/flüssig Phasenübergang im Bereich knapp unterhalb der menschlichen Körpertemperatur haben. Bevorzugt werden solche Latentwärmespeichermaterialien verwendet,
10 verwendet, die ihren fest/flüssig Phasenübergang im Temperaturbereich von 15 bis 45 °C, bevorzugt von 20 bis 40 °C, insbesondere von 24 bis 35 °C haben.

- Der Anteil der Latentwärmespeicher enthaltenden Mikrokapseln (g) beträgt im allgemeinen 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 12
15 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% Mikrokapseln (c), bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethanschaumstoffs. Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer Kombination aus Latentwärmespeicher und wasserabsorbierendem Polymer. Dabei werden vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% Latentwärmespeicher und 1 bis 10 Gew.-% wasserabsorbierendes Polymer verwendet. Diese Kombination hat den Vorteil, dass Latentwärmespeicher und wasserabsorbierendes Polymer sich bei der Beeinflussung des Mikroklimas an der Körperoberfläche ergänzen.
20

- Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethanschäume können gegebenenfalls auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (h) zugegeben werden. Genannt seien
25 beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Trennmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, geruchsbindende Stoffe, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

- Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur
30 Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren, sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze
35 von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnussöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner oligomere Acrylate mit
40 Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Sub-

stanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b), angewandt.

Als geeignete Trennmittel seien beispielhaft genannt: Umsetzungsprodukte von Fettsäureestern mit Polyisocyanaten, Salze aus Aminogruppen enthaltenden Polysiloxanen und Fettsäuren, Salze aus gesättigten oder ungesättigten (cyclo)aliphatischen Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen und tertiären Aminen sowie insbesondere innere Trennmittel, wie Carbonsäureester und/oder -amide, hergestellt durch Veresterung oder Amidierung einer Mischung aus Montansäure und mindestens einer aliphatischen Carbonsäure mit mindestens 10 C-Atomen mit mindestens difunktionellen Alkanolaminen, Polyolen und/oder Polyaminen mit Molekulargewichten von 60 bis 400 (EP-A-153 639), Gemischen aus organischen Aminen, Metallsalzen der Stearinsäure und organischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride (DE-A-3 607 447) oder Gemischen aus einer Iminoverbindung, dem Metallsalz einer Carbonsäure und gegebenenfalls einer Carbonsäure (US 4 764 537).

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Bentonit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide, Zinkoxid und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwespat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Russ, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pflropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (c), zugegeben, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 Gew.-% erreichen kann.

Als geruchsbindende Stoffe können alle für diese Zwecke bekannten geruchsbindenden Stoffe eingesetzt werden. Beispielsweise sind Cyclodextrine, Cucurbituril, Calixarene, Metall-organische-Gerüste (metall organic frameworks MOF), wie beispielsweise

in J. Mater. Chem., 2006, 16, 626-636 beschrieben, Aktivkohle, Zeolithe, Schichtsilikate, wie Bentonite, und Metalloxide, wie z.B. Zinkoxid, genannt.

5 Als geeignete fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen können alle für diese Zwecke geeigneten fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen eingesetzt werden, beispielsweise Metalle bzw. Metallpulver, wie Silber, Titan, Kupfer oder Zink bzw. Materialien, welche Ionen dieser Stoffe freisetzen können, wie Silberzeolith A, quaternäre Ammoniumverbindungen, polymere Verbindungen, wie Chitin und Chitosan, teilvernetzte Polyacrylsäure bzw. ihre Salze oder Polyhexamethylen
10 biguanide und Naturstoffe, wie zum Beispiel Teebaumöl.

Zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe werden die Polyisocyanate (a), höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (c) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der
15 Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b), (c), (d) und (e) 0,75 bis 1,25:1, vorzugsweise 0,85 bis 1,15:1 beträgt. Falls die Polyurethanschaumstoffe zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der
20 reaktiven Wasserstoffatome der Komponente (b), (c) und (d) von 1,5 bis 20:1, vorzugsweise 1,5 bis 8:1 angewandt. Ein Verhältnis von 1:1 entspricht dabei einem Isocyanatindex von 100.

Die Polyurethanschaumstoffe werden vorteilhafterweise nach dem one shot-Verfahren,
25 beispielsweise mit Hilfe der Reaktionsspritzguss-, Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen, z.B. aus Aluminium, Gusseisen oder Stahl, hergestellt.

Es ist dabei erfindungswesentlich, dass wasserabsorbierendes Polymer (f) und wesentliche Mengen an Wasser erst bei der Herstellung der Reaktionsmischung in Kontakt gebracht werden. Dabei umfasst „wesentliche Mengen an Wasser“ nicht die Feuchtigkeit, die gewöhnlich in der höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffen (b) oder Kettenverlängerern (c) enthalten sind, sondern nur weitere Zugaben an Wasser. Genauer ist unter „wesentlichen Mengen an Wasser“ ein
35 Wassergehalt von 0,1 Gew.-% und mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (h) zu verstehen.

Wird Wasser als Treibmittel eingesetzt, das heißt, wenn die Komponenten (b) bis (h) mehr als 0,1 Gew.-% an Wasser enthalten, wird die Reaktionsmischung vorzugsweise
40 durch Vermischen einer Polyolkomponente (A1) und einer Polyolkomponente (A2) mit einer Isocyanatkomponente (B), enthaltend (a) Polyisocyanate, erhalten. Dabei enthalten die Polyolkomponenten (A1) und (A2) vorzugsweise jeweils einen Teil der mindes-

tens einen höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b), wobei die Komponente (A1) kein wasserabsorbierendes Polymer enthält und die Komponente (A2) im wesentlichen kein Wasser, das heißt vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-% Wasser, enthält.

5

Werden niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel (c) verwendet, können diese in der Polyolkomponente (A1) oder (A2) oder in beiden enthalten sein. Besonders bevorzugt enthält die Komponente (A2) keinen Katalysator, insbesondere keinen Aminkatalysator. Die Komponenten (g) und (h), falls vorhanden, können ebenfalls sowohl in

10 Komponente (A1) als auch in Komponente (A2) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Mischungsverhältnisse der Komponenten (b) bis (h) in den Komponenten (A1) und (A2) so eingestellt, dass die Viskositäten beider Komponenten sich um weniger als 50 %, besonders bevorzugt um weniger als 20 % und insbesondere um weniger als 10 %, bezogen auf die Viskosität der höherviskosen Komponente, unterscheiden.

15

Alternativ zur Aufteilung der Polyolkomponente in eine Polyolkomponente (A1) und eine Polyolkomponente (A2) kann das wasserabsorbierende Polymer auch im Mischkopf als Feststoff zudosiert werden. In dieser Ausführungsform werden Isocyanatkomponente, Polyolkomponente und wasserabsorbierendes Polymer getrennt in den

20 Mischkopf gegeben und dort zur Reaktionsmischung vermischt.

Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90 °C, vorzugsweise von 20 bis 50 °C gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht. Die Vermischung kann

25

mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke oder unter hohem Druck im sogenannten Gegenstrominjektionsverfahren durchgeführt werden. Dabei wird die Niederdruck-Verarbeitung bevorzugt. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 90 °C, vorzugsweise 30 bis 60 °C und insbesondere 45 bis 50 °C.

30 Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe sind vorzugsweise zu einem großen Teil offenzellig. Dabei werden die Komponenten (a) bis (h) so gewählt, dass es sich bei dem erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoff um einen offenzelligen Schaumstoff handelt. Bevorzugt besitzen die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe eine Offenzelligkeit von mehr als 90 %, bevorzugt von mehr als 93 %, besonders bevorzugt

35

von mehr als 95 %, insbesondere mehr als 97 %.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschaumstoffe können überall eingesetzt werden, wo das Abführen von Feuchtigkeit von der Körperoberfläche problematisch ist, wie in Schuhen, beispielsweise als Schuhsohle oder als

40

Einlegesohle bzw. Fußbett, im Bereich von Helmen, im Bereich von Tragegurten, beispielsweise für Rucksäcke, im Bereich von Ellenbogen- und Knieschützern, bei Insocks, den Fuß umschließende Schuheinlagen meist aus geschäumten Material, die

zur Absorption von Stößen geeignet sind, für Skistiefel und Rollerblades, bei Sitzen, beispielsweise Autositzen, oder bei Matratzen. Dabei kann die Dichte der Polyurethanschaumstoffe in Abhängigkeit von der Anwendung eingestellt werden. Üblicherweise liegen die Dichten erfindungsgemäßer Polyurethanschaumstoffe im Bereich von 0,05 bis 1,2 g/cm³. Für den Einsatz als Matratze oder Autositz wird dabei vorzugsweise eine Dichte von 0,05 bis 0,25 g/cm³ eingestellt, für den Einsatz als Schuhsohle 0,1 bis 0,8 g/cm³, vorzugsweise von 0,1 bis 0,6 g/cm³.

Werden erfindungsgemäße Polyurethanschaumstoffe als Schuhsohle eingesetzt, sind die Schuhsohlen nach außen von einem wasserundurchlässigen Material umgeben, beispielsweise Gummi. Dadurch soll verhindert werden, dass Nässe von außen, beispielsweise bei Regen, in den erfindungsgemäßen Schaumstoff eindringt.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren ist einfach durchführbar, die Dosierung von 3 Komponenten in einem Mischkopf zur Herstellung von Reaktionsmischungen zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen ist unproblematisch. Durch einspritzen in Formen können Formschaumstoffe mit komplizierte Geometrien einfach, schnell und im wesentlichen ohne Abfallprodukte erhalten werden. Weiter ist es möglich Verbundmaterialien, beispielsweise Schuhe, durch Direktanschäumung des erfindungsgemäßen Schaumstoffs an ein Trägermaterial, beispielsweise des Sohlenmaterials an den Schuhschaft, in einem Arbeitsschritt ohne Verwendung von Klebstoffen herzustellen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind Polyurethanschaumstoffe mit einem hohen Gehalt an wasserabsorbierendem Polymer erhältlich. Dabei führt der Gehalt an Latentwärmespeicher (g) aufgrund ihrer Temperatur regelnden Eigenschaften zu einer weiteren Steigerung des Wohlbefindens. Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe weisen vorteilhafte mechanische Eigenschaften auf, beispielsweise ein geringes Quellungsverhalten. Im Folgenden werden diese vorteilhaften Eigenschaften in Form von Beispielen verdeutlicht.

30

Verwendete Einsatzstoffe:

- Polyol 1: Polyetherol auf Basis von Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 31 mg KOH/g und einer Viskosität von 800 mPas bei 25°C
- 35 Polyol 2: Lupranol® 4800 der Firma Elastogran GmbH; Polymerpolyetherol mit einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% und einer OH-Zahl von 20 mg KOH/g.

Vernetzer: Glycerin

KV: Monoethylenglycol

Kat 1: Katalysator auf Basis eines tertiären Amins gelöst in 1,4-Butandiol

40 Kat 2: Katalysator auf Basis eines tertiären Amins gelöst in Dipropylenglycol

Kat 3: Katalysator auf Basis eines tertiären Amins

Stabilisator: Zellstabilisator auf Basis eines Silikons

Iso 135/74: Isocyanat-Prepolymer der Firma Elastogran GmbH auf Basis von 4,4'-MDI modifizierten Isocyanaten und einem Gemisch von Polyetherolen mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,0 und einem NCO-Gehalt von 23,8 Gew.-%

- 5 SAP 1: Superabsorber Luquasorb® 1010 der Firma BASF AG
 SAP 2: Superabsorber Luquasorb® 1060 der Firma BASF AG
 PCM: Latentwärmespeicher Ceracap® NB 1007 X der Firma BASF AG

Tabelle 1:

	Vergleichs- beispiel V1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Komponente A1				
Polyol 1	83,81	58,37	58,37	53,66
Polyol 2	11,77	11,72	11,72	11,18
Glycerin	1,26	1,25	1,25	1,19
Wasser	1,21	1,20	1,20	1,15
Kat 1	1,15	1,15	1,15	1,11
Kat 2	0,04	0,04	0,04	0,04
Kat 3	0,26	0,26	0,26	0,25
Stabilisator	0,50	0,50	0,50	0,48
Komponente A2				
SAP 1		5,51		
SAP 2			5,51	10,94
Polyol 1		20,00	20,00	20,00
Komponente B				
Iso 135/74	38,40	37,80	37,70	36,20

10

Für die Beispiele 1 bis 3 und das Vergleichsbeispiel V1 wurden die Komponenten A1, gegebenenfalls A2 und B unmittelbar vor dem verschäumen zusammengeführt und kurz aber intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine Plattenform mit den Maßen 20x20x0,5 cm gegossen und die Form verschlossen. Nach der

15 Reaktion wurden aus den Polyurethanplatten der Beispiele 1 bis 3 und dem Vergleichsbeispiel V1 mehrere Probenkörper geschnitten. Die Probenkörper wurden bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte für 24 Stunden konditioniert und anschließend wurde die Wasserdampfaufnahme in einem Klimaschrank bei 40°C und 90% relativer Luftfeuchte untersucht. Tabelle 2 gibt Aufschluss über die Wasserdampfaufnahme der Polyurethanschäume:

20

Tabelle 2: Wasserdampfaufnahme verschiedener Polyurethanschäume

Zeitraum	Massenzunahme [Gew.-%]			
[min]	Vergleichs- beispiel V1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
0	0,0	0,0	0,0	0,0
60	1,6	5,1	4,1	5,1
90	1,6	5,8	4,2	6,5
120	1,6	6,4	4,6	6,8
150	1,5	6,5	4,6	7,3
180	1,5	6,4	4,5	7,2

Die Beispiele 1 bis 3 zeigen, dass die hergestellten Polyurethanschäume eine signifikant größere Wasserdampfaufnahme im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 besitzen.

5

Auf einer Niederdruckanlage der Firma Elastogran Maschinenbau (Typ F20) wurden Maschinenversuche durchgeführt. Die Maschine verfügt über drei Vorratsbehälter, wobei in zwei Behältern die Komponenten A1 und A2 enthalten waren und der dritte Behälter die Komponente B enthielt. Die drei verschiedenen Komponenten wurden im Mischkopf miteinander innig vermischt und in eine Sohlenform für ein Fußbett ausge-

10

Tabelle 3: Zusammensetzung der verwendeten Komponenten

	Vergleichs- beispiel 2	Beispiel 4	Beispiel 5
Komponente A1			
Polyol 1	83,30	56,60	24,50
Polyol 2	11,75	11,75	11,75
KV	0,45	0,45	0,45
Glycerin	1,25	1,25	1,75
Wasser	1,25	1,25	1,25
Kat 1	1,20	1,20	1,44
Kat 2	0,04	0,04	0,05
Kat 3	0,26	0,26	0,31
Stabilisator	0,50	0,50	0,50
PCM			5,00
Komponente A2			
Polyol 1		18,69	45,05
SAP 1		8,01	7,95
Komponente B			
Iso 135/74	38,30	41,10	43,90

Analog zu den Beispielen 1 bis 3 wurden die hergestellten Formkörpern für 24 Stunden bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte konditioniert. Anschließend wurde die Wasserdampfaufnahme bei 40°C und 90% relativer Luftfeuchte bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 angegeben.

5

Tabelle 4: Wasserdampfaufnahme der hergestellten Fußbetten

Zeitraum	Massenzunahme [Gew.-%]		
[min]	Vergleichsbeispiel V2	Beispiel 4	Beispiel 5
120	1,7	7,1	6,2

Zusätzlich wurde am Beispiel 4 das Desorptionsverhalten des Polyurethanschaums untersucht. Hierzu wurde die Probe nach der Lagerung über 120 Minuten bei 40°C und 90% relativer Luftfeuchte bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchte aufbewahrt und in bestimmten Zeitintervallen die Masse des Formkörpers bestimmt. Tabelle 5 gibt Aufschluss über das Desorptionsverhalten der Probe.

10

Tabelle 5: Desorptionsverhalten von Beispiel 4 nach Wasserdampfaufnahme (120 min / 40°C, 90% rel. Luftfeuchtigkeit; Ausgangsgewicht 76,8 g)

15

Zeitraum [h]	Probengewicht [g]
0	82,3
2	80,2
3	79,5
4	79,0
5	78,6
6	78,3
7	77,9
8	77,6
16	77,5
24	76,8

Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, dass die Wasserdampfaufnahme reversibel erfolgt. In einen Zeitraum von 8 Stunden bei Raumtemperatur und 50 % relativer Feuchte werden 75% des sorbierten Wassers abgegeben, nach 24 Stunden ist das sorbierte Wasser wieder vollständig abgegeben.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung eines Polyurethanschaumstoffs, bei dem man
 - a) Polyisocyanate mit
 - b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und
 - c) gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln
 - d) Treibmitteln, enthaltend gegebenenfalls Wasser,
 - e) Katalysatoren,
 - f) wasserabsorbierenden Polymeren,
 - g) gegebenenfalls Latentwärmespeicher enthaltenden Kapseln und
 - h) gegebenenfalls sonstigen Zusatzstoffe,vermischt und die so erhaltene Reaktionsmischung zum Polyurethanschaumstoff umsetzt,
dadurch gekennzeichnet, dass entweder das Treibmittel d) kein Wasser enthält oder, falls das Treibmittel d) Wasser enthält, Treibmittel d) und wasserabsorbierendes Polymer f) erst bei der Herstellung der Reaktionsmischung in Kontakt gebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel d) Wasser enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Wasser in den Komponenten (b) bis (h) 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (h) beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Latentwärmespeicher enthaltenden Kapseln 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (h), beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an wasserabsorbierendem Polymer 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (h) beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des wasserabsorbierenden Polymers nachvernetzt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabsorbierende Polymer einen Teilchendurchmesser von 0,01 mm bis 1 mm hat.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten b) bis h) in mindestens zwei Polyolkomponenten A1 und A2 enthalten sind und die Reaktionsmischung durch Vermischen der Polyolkomponenten und mindestens einer Isocyanatkomponente (B), enthaltend Polyisocyanate (a), erhalten wird, wobei die Komponente (A1) kein wasserabsorbierendes Polymer enthält und die Komponente (A2) im wesentlichen kein Wasser enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass e) Katalysator in Komponente (A1) enthalten ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Viskositäten der Komponenten (A1) und (A2) um weniger als 50 %, bezogen auf die Viskosität der höherviskosen Komponente, unterscheiden.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserabsorbierenden Polymeren als Feststoff im Mischkopf zu den Komponenten (a) bis (e) sowie (g) und (h) zugegeben werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung in eine Form gegeben wird.
13. Polyurethanschaumstoff erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, enthaltend 1 bis 20 Gew.-% wasserabsorbierendes Polymer.
14. Polyurethanschaumstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine Offenzelligkeit von 90% nach DIN ISO 4590 aufweist.
15. Schuhsohle enthaltend ein Polyurethanschaumstoff nach Anspruch 13 oder 14.
16. Schuhsohle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schuhsohle nach außen mit einem wasserundurchlässigen Material umgeben ist.
17. Schuhsohle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schuhsohle eine Einlegesohle ist.
18. Schuhsohle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schuhsohle ein Fußbett ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L75/08 C08G18/12 C08G18/63 C08J9/00

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)

C08G C08L C08J

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.
X	DE 42 11 302 A1 (MUELLER MICHAELA [DE]) 7 October 1993 (1993-10-07) column 3, lines 47-61; example 4	1,2, 5-10, 12-14
X	EP 0 894 814 A (ICI PLC [GB]) 3 February 1999 (1999-02-03) paragraph [0022]; examples 3-5	1,2,5-14
X	WO 96/31555 A (WOODBIDGE FOAM CORP [CA]; WILSON ROBERT N [US] WOODBRIDGE FOAM CORP []) 10 October 1996 (1996-10-10) examples 2-10,12-14	1-3, 5-10, 12-14
X	DE 101 16 757 A1 (BASF AG [DE]) 10 October 2002 (2002-10-10) examples 1,2	1,5-7, 12-14
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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

16 July 2007

Date of mailing of the international search report

02/08/2007

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

Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/054782

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 55 839 C1 (HILTI AG [LI]) 1 March 2001 (2001-03-01) example 2	1,5-7; 12-14
X	US 4 773 408 A (CILENTO RODOLFO D [US] ET AL) 27 September 1988 (1988-09-27) example 1	1-3,5-7, 12-14
X	US 2001/014707 A1 (THOMAS RAYMOND HILTON PERCIVAL [US] ET AL) 16 August 2001 (2001-08-16) example 1	1,5-7, 11-14
X	DE 43 08 347 A1 (BEIERSDORF AG [DE]) 29 September 1994 (1994-09-29) example 1	1,5-7, 12-14
X	EP 0 335 669 A2 (FERRIS MFG CORP [US]) 4 October 1989 (1989-10-04) page 7, lines 45-55; example 1	1-3,5-7, 12-14
X	US 5 763 067 A (BRUEGGEMANN HELMUT [DE] ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) Vergleichsbeispiele 5 und 6	1-3,5-7, 13,14
X	JP 07 062226 A (TOYO KUORITEI ONE KK) 7 March 1995 (1995-03-07) abstract	1-3,5-7, 12-14
P,X	WO 2006/066752 A (BAYER INNOVATION GMBH [DE]; FUGMANN BURKHARD [DE]; DIETZE MELITA [DE]) 29 June 2006 (2006-06-29) page 13, lines 1-4; example 1	1,5-7, 12-18
A	DE 44 06 219 A1 (BASF SCHWARZHEIDE GMBH [DE]) 31 August 1995 (1995-08-31) examples 1-3	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/054782

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4211302	A1	07-10-1993	NONE
EP 0894814	A	03-02-1999	EP GR 0793681 A1 3031072 T3 10-09-1997 31-12-1999
WO 9631555	A	10-10-1996	AR 001429 A1 22-10-1997 AU 5140396 A 23-10-1996 BR 9607989 A 29-06-1999 CA 2172887 A1 01-10-1996 CA 2221586 A1 10-10-1996 CN 1185745 A 24-06-1998 EP 0824365 A2 25-02-1998 JP 11503181 T 23-03-1999
DE 10116757	A1	10-10-2002	NONE
DE 19955839	C1	01-03-2001	AU 783629 B2 17-11-2005 AU 5350700 A 24-05-2001 CA 2323346 A1 19-05-2001 EP 1106665 A2 13-06-2001 HU 0004572 A2 28-01-2002 JP 2001226661 A 21-08-2001 KR 20010050715 A 15-06-2001 PL 343951 A1 21-05-2001 US 6716377 B1 06-04-2004
US 4773408	A	27-09-1988	NONE
US 2001014707	A1	16-08-2001	NONE
DE 4308347	A1	29-09-1994	NONE
EP 0335669	A2	04-10-1989	CA 1322072 C 07-09-1993 CN 1037523 A 29-11-1989 DE 68907362 D1 05-08-1993 DE 68907362 T2 14-10-1993 ES 2057111 T3 16-10-1994 JP 2043231 A 13-02-1990 JP 2074864 C 25-07-1996 JP 7113067 B 06-12-1995 US 5064653 A 12-11-1991
US 5763067	A	09-06-1998	NONE
JP 7062226	A	07-03-1995	NONE
WO 2006066752	A	29-06-2006	DE 102004061406 A1 06-07-2006
DE 4406219	A1	31-08-1995	CA 2143496 A1 26-08-1995 US 5488070 A 30-01-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L75/08 C08G18/12 C08G18/63 C08J9/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C08L C08J

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.
X	DE 42 11 302 A1 (MUELLER MICHAELA [DE]) 7. Oktober 1993 (1993-10-07) Spalte 3, Zeilen 47-61; Beispiel 4	1,2, 5-10, 12-14
X	EP 0 894 814 A (ICI PLC [GB]) 3. Februar 1999 (1999-02-03) Absatz [0022]; Beispiele 3-5	1,2,5-14
X	WO 96/31555 A (WOODBIDGE FOAM CORP [CA]; WILSON ROBERT N [US] WOODBRIDGE FOAM CORP []) 10. Oktober 1996 (1996-10-10) Beispiele 2-10,12-14	1-3, 5-10, 12-14
X	DE 101 16 757 A1 (BASF AG [DE]) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Beispiele 1,2	1,5-7, 12-14
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2007

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

Lanz, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 55 839 C1 (HILTI AG [LI]) 1. März 2001 (2001-03-01) Beispiel 2	1,5-7, 12-14
X	US 4 773 408 A (CILENTO RODOLFO D [US] ET AL) 27. September 1988 (1988-09-27) Beispiel 1	1-3,5-7, 12-14
X	US 2001/014707 A1 (THOMAS RAYMOND HILTON PERCIVAL [US] ET AL) 16. August 2001 (2001-08-16) Beispiel 1	1,5-7, 11-14
X	DE 43 08 347 A1 (BEIERSDORF AG [DE]) 29. September 1994 (1994-09-29) Beispiel 1	1,5-7, 12-14
X	EP 0 335 669 A2 (FERRIS MFG CORP [US]) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) Seite 7, Zeilen 45-55; Beispiel 1	1-3,5-7, 12-14
X	US 5 763 067 A (BRUEGGEMANN HELMUT [DE] ET AL) 9. Juni 1998 (1998-06-09) Vergleichsbeispiele 5 und 6	1-3,5-7, 13,14
X	JP 07 062226 A (TOYO KUORITEI ONE KK) 7. März 1995 (1995-03-07) Zusammenfassung	1-3,5-7, 12-14
P,X	WO 2006/066752 A (BAYER INNOVATION GMBH [DE]; FUGMANN BURKHARD [DE]; DIETZE MELITA [DE]) 29. Juni 2006 (2006-06-29) Seite 13, Zeilen 1-4; Beispiel 1	1,5-7, 12-18
A	DE 44 06 219 A1 (BASF SCHWARZHEIDE GMBH [DE]) 31. August 1995 (1995-08-31) Beispiele 1-3	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/054782

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4211302	A1	07-10-1993	KEINE		
EP 0894814	A	03-02-1999	EP GR	0793681 A1 3031072 T3	10-09-1997 31-12-1999
WO 9631555	A	10-10-1996	AR AU BR CA CA CN EP JP	- 001429 A1 5140396 A 9607989 A 2172887 A1 2221586 A1 1185745 A 0824365 A2 11503181 T	22-10-1997 23-10-1996 29-06-1999 01-10-1996 10-10-1996 24-06-1998 25-02-1998 23-03-1999
DE 10116757	A1	10-10-2002	KEINE		
DE 19955839	C1	01-03-2001	AU AU CA EP HU JP KR PL US	783629 B2 5350700 A 2323346 A1 1106665 A2 0004572 A2 2001226661 A 20010050715 A 343951 A1 6716377 B1	17-11-2005 24-05-2001 19-05-2001 13-06-2001 28-01-2002 21-08-2001 15-06-2001 21-05-2001 06-04-2004
US 4773408	A	27-09-1988	KEINE		
US 2001014707	A1	16-08-2001	KEINE		
DE 4308347	A1	29-09-1994	KEINE		
EP 0335669	A2	04-10-1989	CA CN DE DE ES JP JP JP US	1322072 C 1037523 A 68907362 D1 68907362 T2 2057111 T3 2043231 A 2074864 C 7113067 B 5064653 A	07-09-1993 29-11-1989 05-08-1993 14-10-1993 16-10-1994 13-02-1990 25-07-1996 06-12-1995 12-11-1991
US 5763067	A	09-06-1998	KEINE		
JP 7062226	A	07-03-1995	KEINE		
WO 2006066752	A	29-06-2006	DE	102004061406 A1	06-07-2006
DE 4406219	A1	31-08-1995	CA US	2143496 A1 5488070 A	26-08-1995 30-01-1996