

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

25. Juli 2013 (25.07.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/107717 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/050615

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Januar 2013 (15.01.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12151570.4 18. Januar 2012 (18.01.2012) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für CY): BASF SCHWEIZ AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder: BOLLMANN, Heinrich; Hecker Str. 82, 49594 Alfhausen (DE). KAMM, Andre; Akazienweg 5, 49163 Bohmte (DE). HUPRIKAR, Anand G.; 24390 Willowbrook Drive, Novi, MI 48375 (US). HOLWITT, Ulrich; Östringer Weg 35a, 49090 Osnabrück (DE).

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

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: LOW-DENSITY POLYURETHANE SHOE SOLES OR SOLE PARTS HAVING HIGH REBOUND RESILIENCE AND A LOW COMPRESSION SET

(54) Bezeichnung : NIEDRIGDICHT E POLYURETHANSCHUHSOHL E N ODER SOHLENT EILE MIT HOHEN RÜCKPRALLELASTIZITÄTEN UND NIEDRIGEM DRUCKVERFORMUNGSREST

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing polyurethane shoe soles having a molded-part density of 100 to 350 g/L, wherein (a) organic polyisocyanates, (b) polyols, (c) propellants containing water, optionally (d) chain extenders and/or cross-linking agents, (e) catalysts, and (f) other auxiliary agents and/or additives are used, wherein in a first step polyisocyanate (a), polyol (b), and optionally chain extenders and/or cross-linking agents (d) are mixed and reacted at a temperature of 110 °C to 180 °C to form a prepolymer comprising polyisocyanate groups, and in a second step the resulting isocyanate-terminated prepolymer and possibly remaining polyisocyanate (a) are mixed with possibly remaining polyol (b), propellants containing water (c), possibly remaining chain extenders and/or cross-linking agents (d), optionally present catalysts (e), and other auxiliary agents and/or additives (f), introduced into a mold, and allowed to fully cure to form a polyurethane shoe sole.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschuhsohlen mit einer Formteildichte von 100 bis 350 g/L, bei dem man (a) organische Polyisocyanate, (b) Polyole, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, und gegebenenfalls (d) Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, (e) Katalysatoren und (f) sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einsetzt, wobei man in einem ersten Schritt Polyisocyanat (a), Polyol (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) mischt und bei einer Temperatur von 110 °C bis 180 °C zu einem Polyisocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer umsetzt, und in einem zweiten Schritt das erhaltene isocyanateterminierte Prepolymer und gegebenenfalls verbleibendem Polyisocyanat (a) mit gegebenenfalls verbleibendem Polyol (b), Treibmittel, enthaltend Wasser (c) und gegebenenfalls verbleibendem Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmittel (d) sowie gegebenenfalls vorhandenen Katalysatoren (e) und sonstigen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) vermischt, in eine Form gibt und zu einer Polyurethanschuhsohle ausreagieren lässt.

WO 2013/107717 A1

Niedrigdichte Polyurethanschuhsohlen oder Sohlenteile mit hohen Rückprallelastizitäten und niedrigem Druckverformungsrest

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschuhsohlen mit einer Formteildichte von 100 bis 350 g/L, bei dem man (a) organische Polyisocyanate, (b) Polyole, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, und gegebenenfalls (d) Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, (e) Katalysatoren und (f) sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einsetzt, wobei man in einem ersten Schritt Polyisocyanat (a), Polyol (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) mischt und bei einer Temperatur von 110 °C bis 180 °C zu einem Polyisocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer umsetzt, und in einem zweiten Schritt das erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer und gegebenenfalls verbleibendem Polyisocyanat (a) mit gegebenenfalls verbleibendem Polyol (b), Treibmittel, enthaltend Wasser (c) und gegebenenfalls verbleibendem Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmittel (d) sowie gegebenenfalls vorhandenen Katalysatoren (e) und sonstigen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) vermischt, in eine Form gibt und zu einer Polyurethanschuhsohle ausreagieren lässt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung eine Polyurethanschuhsohle, bei dem man (a) organische Polyisocyanate, (b) Polyole, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, und gegebenenfalls (d) Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, (e) Katalysatoren und (f) sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einsetzt, wobei man in einem ersten Schritt Polyisocyanat (a), Polyol (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) mischt und bei einer Temperatur von 110 °C bis 180 °C zu einem Polyisocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer umsetzt, und in einem zweiten Schritt das erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer und gegebenenfalls verbleibendem Polyisocyanat (a) mit gegebenenfalls verbleibendem Polyol (b), Treibmittel, enthaltend Wasser (c) und gegebenenfalls verbleibendem Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmittel (d) sowie gegebenenfalls vorhandenen Katalysatoren (e) und sonstigen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) vermischt, zu einem Polyurethanschäumstoff mit einer Dichte von 100 bis 350 g/L ausreagieren lässt und aus dem Polyurethanschäumstoff eine Polyurethanschuhsohle formt. Das Formen des Polyurethanschäumstoffs erfolgt dabei beispielsweise durch Schneiden, Stanzen, Schälen und/oder Thermformen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Materialien, wie weiteren Polyurethanschäumstoffen oder Ethylenvinylacetat.

35 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung eine Polyurethanschuhsohle, die erhältlich ist nach einem erfindungsgemäßen Verfahren.

Innerhalb der letzten Jahre ist ein Trend zu leichteren Schuhsohlen festzustellen. Besonders im Sportschuhbereich ist eine niedrige Dichte eine wesentliche Anforderung an das Sohlenmaterial. Daher werden im Allgemeinen in diesem Bereich Zwischensohlen aus geschäumten Poly(ethylen-co-vinylacetat) (EVA) verwendet. Mit diesen Materialien können niedrige Dichte von etwa 150 bis 250 g/L realisiert werden. Ferner zeichnen sich neue Zwischensohlen aus EVA durch hohe Rückprallelastizitäten aus. Nachteil der Zwischensohlen aus EVA ist, dass diese einen schlechten Druckverformungsrest aufweisen. Polyurethan zeigt im Vergleich zu EVA ei-

nen deutlich besseren Druckverformungsrest auch bei niedrigen Dichten. Dies ist dem Fachmann bekannt und wird auch in der Literatur wie z.B. bei Brückner et. al. Kunststoffe 9/2010 beschrieben.

- 5 Die Reduktion der Dichte bei Polyurethanschuhsohlen, insbesondere bei Formteildichten von kleiner als 300 g/L, führt allerdings zu Problemen bei der Herstellung der Formkörper. So tritt häufig eine irreguläre Zellmorphologie auf, wodurch die Formkörper uneinheitliche mechanische Eigenschaften aufweisen. Auch bei optimal geformten Polyurethanschäumstoffformkörpern mit Dichten kleiner als 300 g/L nehmen die mechanischen Eigenschaften herkömmlicher Polyure-
- 10 thanschuhsohlen, insbesondere die Rückprallelastizität, so stark ab, dass diese als Schuhsohlen nur noch eingeschränkt eingesetzt werden können.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Härte können beispielsweise gefüllte Polyole, sogenannte Polymerpolyole eingesetzt werden. So offenbart beispielsweise EP

15 1756187 eine Polyurethanschuhsohle mit einer Dichte von 120 bis 300 g/L, die erhalten wird durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyesterolen und Polymerpolyesterolen. Polymerpolyole sind aber nur durch ein recht aufwändiges Verfahren herstellbar und damit recht teuer. Weiter ist auch deren Verarbeitung nicht problemlos, da diese eine hohe Viskosität aufweisen und dies häufig zu einer ungenügenden Mischung mit der Isocyanatkomponente sowie zu einer

20 ungenügenden Formfüllung führt.

Es ist dem Fachmann bekannt, dass durch den Einsatz spezieller Polyole wie z.B. Polytetrahydrofuran Formkörper mit guten Druckverformungsresten und hohen Elastizitäten hergestellt werden können. EP 1 042 384 beschreibt beispielsweise solche Formkörper für den Einsatz als

25 Schuhsohlen. Nachteil solcher Systeme ist, dass diese speziellen Polyole extrem teuer sind und ein niedrigeres mechanisches Niveau im Vergleich zu Polyurethanen auf Basis von Polyesterolen haben.

EP 1 225 199 offenbart ein Verfahren, welches für die Herstellung von niedrigdichten Polyurethanformkörpern mit relativ hohen Elastizitäten genutzt werden kann. Dabei nutzt EP 1

30 225 199 spezielle DMC-Polyetherpolyole mit Ethylenoxid-Endcap. Der Nachteil dieser Polyole ist, dass DMC-Polyole mit einem EO-Endcap über einen aufwendigen Hybridprozess hergestellt werden. Ferner nutzt EP 1 225 199 ein spezielles Verfahren zur Herstellung der Polyurethanformkörper. Dabei muss in diesem Verfahren Kohlendioxid in die Komponenten disper-

35 giert/gelöst werden. Dies ist nur mit einem besonderen apparativen Aufwand möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Polyurethanschuhsohle mit einer Dichte von 100 bis 350 g/L zu liefern, die einfach herstellbar ist und hervorragende mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Rückprallelastizität und niedrigen Druckverformungsrest,

40 aufweist.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanschuhsohle mit einer Formteildichte von 100 bis 350 g/L, bei dem man (a) organische Polyisocyanate, (b) Polyole, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, und gegebenenfalls (d) Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, (e) Katalysatoren und (f) sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einsetzt, wobei man in einem ersten Schritt Polyisocyanat (a), Polyol (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) mischt und bei einer Temperatur von 110 °C bis 180 °C zu einem Polyisocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer umsetzt, und in einem zweiten Schritt das erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer und gegebenenfalls verbleibendes Polyisocyanat (a) mit gegebenenfalls verbleibendem Polyol (b), Treibmittel, enthaltend Wasser (c) und gegebenenfalls verbleibendem Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmittel (d) sowie gegebenenfalls vorhandenen Katalysatoren (e) und sonstigen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) vermischt, in eine Form gibt und zu einer Polyurethanschuhsohle ausreagieren lässt.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Polyurethanschuhsohlen mit einer Dichte von 100 bis 350 g/L, bei dem man (a) organische Polyisocyanate, (b) Polyole, (c) Treibmittel, enthaltend Wasser, und gegebenenfalls (d) Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, (e) Katalysatoren und (f) sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einsetzt, wobei man in einem ersten Schritt Polyisocyanat (a), Polyol (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) mischt und bei einer Temperatur von 110 °C bis 180 °C zu einem Polyisocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer umsetzt, und in einem zweiten Schritt das erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer und gegebenenfalls verbleibendes Polyisocyanat (a) mit gegebenenfalls verbleibendem Polyol (b), Treibmittel, enthaltend Wasser (c) und gegebenenfalls verbleibendem Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmittel (d) sowie gegebenenfalls vorhandenen Katalysatoren (e) und sonstigen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) vermischt, zu einem Polyurethanschäumstoff mit einer Dichte von 100 bis 350 g/L ausreagieren lässt und aus dem Polyurethanschäumstoff eine Polyurethanschuhsohle formt. Das Formen des Polyurethanschäumstoffs erfolgt dabei beispielsweise durch Schneiden, Stanzen, Schälen und/oder Thermoformen. Gegebenenfalls können beim Formen der Polyurethanschuhsohle weitere Materialien, wie weiteren Polyurethanschäumstoffe oder Ethylenvinylacetat eingesetzt werden.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung eine Polyurethanschuhsohle, die erhältlich ist nach einem erfindungsgemäßen Verfahren.

Polyurethanschuhsohlen im erfindungsgemäßen Sinn umfassen dabei einteilige Schuhsohlen, sogenannte Kombisohlen, Zwischensohlen, Einlegesohlen oder Schuhsohlenteile, wie Fersenteile oder Ballenteile. Unter Einlegesohlen werden Einlegeteile für den Vorfuß, Einlegeteile über den gesamten Fuß oder Fußbetten verstanden. Weiter umfassen Schuhsohlen im erfindungsgemäßen Sinn Polyurethanhybridschuhsohlen, die neben dem erfindungsgemäßen Polyurethan weitere Materialien, wie weitere Polyurethane und/oder Ethylenvinylacetat, enthalten.

- Die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen weisen eine Härte auf von 15 bis 75 Asker C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 65 Asker C, gemessen nach JIS K 7312. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Schuhsohlen bevorzugt Zugfestigkeiten von über 0,5 N/mm², besonders bevorzugt von über 0,8 N/mm² und insbesondere von über 1,0 N/mm², gemessen nach
- 5 DIN 53504, auf. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Schuhsohlen bevorzugt eine Dehnung von über 100%, besonders bevorzugt von über 150% und insbesondere von über 200%, gemessen nach DIN 53504, auf. Ferner weisen die erfindungsgemäßen Schuhsohlen bevorzugt eine Rückprallelastizität nach DIN 53 512 von 20 bis 70 %, besonders bevorzugt 30 bis 60 % und insbesondere 40 bis 60 % auf. Zudem weisen die erfindungsgemäßen Schuhsohlen bevor-
- 10 zugt eine Weiterreißfestigkeit von über 1 N/mm, bevorzugt von über 1,5 N/mm, gemessen nach ASTM D3574, auf. Daneben weisen die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen bevorzugt einen Druckverformungsrest, gemessen in Anlehnung an DIN EN ISO 1856 (Ein zylindrischer Prüfkörper mit Ø 16 mm und der Ausgangshöhe $h_0 = 10$ mm wird auf die Höhe $h_1 = 5,0$ mm komprimiert und für 6 h bei 50 °C gelagert. Nach dem Entspannen des Prüfkörpers und
- 15 Lagerung bei Normklima 23/50 wird nach 30 min die Höhe h_2 des Prüfkörpers bestimmt und der Druckverformungsrest gemäß folgender Formel berechnet: Druckverformungsrest = $((h_0 - h_2) / (h_0 - h_1)) * 100\%$ von unter 20%, besonders bevorzugt von unter 15%, insbesondere von unter 12% auf.
- 20 Schließlich verfügen die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen über eine Steifigkeit, die sich wie folgt ermitteln lässt: Ein Prüfkörper mit den Abmessungen $X \times Y \times Z = 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, wie er auch für die Bestimmung der Rückprallelastizität verwendet wird, wird vor Prüfungsbeginn für 4 Stunden bei 80 °C und dann für mindestens 24 Stunden und maximal 120
- 25 Stunden bei $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ und $(50 \pm 5)\%$ relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Prüfung findet unter diesen gleichen klimatischen Bedingungen statt. Der Prüfkörper wird in Z-Richtung zwischen zwei planparallele Platten gelegt. Die Platten fahren mit 0,1 mm/s in Z-Richtung aufeinander zu, wobei ein Wegnullpunkt bei einer Kompressionskraft von 2 N gesetzt wird. Es folgen zwei Setzzyklen, wobei die Platten von diesem Wegnullpunkt aus den Prüfkörper zweimal mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 0,1 mm/s bis zu einer Einfederung von 5 mm komprimieren
- 30 und wieder zum Wegnullpunkt zurückkehren. Nach einer Wartezeit von 30 s wird ein neuer Wegnullpunkt bei einer Vorkraft von 2 N und mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 0,1 mm/s angefahren. Anschließend folgt der Messzyklus. Dabei wird erneut mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 0,1 mm/s bis zu einer Einfederung von 5 mm komprimiert und auf den neuen Wegnullpunkt zurück entspannt, wobei die Kraft über den Einfederungs- und Ausfederungsverlauf aufgezeichnet wird. Dabei ermittelt man die Steifigkeit c als Sekantenmodul im Einfederungsverlauf zwischen einem Kraftwert von 20 N und einem Kraftwert von 80 N entsprechend folgen-
- 35 der Formel:

$$c = \frac{80N - 20N}{z_{80N} - z_{20N}}$$

Ebenfalls ermittelt man die Kompressionsarbeit W_s , auch Speicherarbeit genannt, als das Integral der Kraft über den Weg zwischen der Einfederung von 0 mm und 5 mm während des Messzyklus:

$$5 \quad W_s = \int_{z=0mm}^{z=5mm} F(z) dz \quad \text{während der Kompression}$$

Gleichartig wird die Entspannungsarbeit W_e , die der Prüfkörper während der Entlastung im Messzyklus leistet, als das Integral der Kraft über den Weg zwischen der Einfederung von 0 mm und 5 mm ermittelt.

10

$$W_e = \int_{z=0mm}^{z=5mm} F(z) dz \quad \text{während der Entspannung}$$

Die Differenz zwischen Kompressionsarbeit und Entspannungsarbeit wird als Verlustarbeit W_v bezeichnet: $W_v = W_s - W_e$. Die Dämpfung D berechnet sich entsprechend

15

$$D = \frac{W_v}{W_s}$$

Bevorzugt liegt die Steifigkeit c der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen unter 1000 N/mm, besonders bevorzugt zwischen 30 und 300 N/mm. Bevorzugt liegt die Speicherarbeit W_s der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen unter 5 Nm, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 2,5 Nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 1 Nm. Bevorzugt liegt die Dämpfung der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen unter 50%, besonders bevorzugt unter 40% und ganz besonders bevorzugt unter 30%.

20

25

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen um Außensohlen, Zwischensohlen, oder Sohlenteile, wie Fersenteile, Ballenteile, Einlegeteile für den Vorfuß, Einlegeteile über den gesamten Fuß oder Fußbetten.

30

Die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen weisen eine Dichte von 100 bis 350 g/L, vorzugsweise 120 bis 280 g/L und besonders bevorzugt 130 bis weniger als 250 g/L und insbesondere 150 bis 220 g/L auf. Unter Dichte der Polyurethanschuhsohle ist hierbei die gemittelte Dichte über den gesamten Schaumstoff zu verstehen, d.h. bei Integralschaumstoffen bezieht sich diese Angabe auf die mittlere Dichte des gesamten Schaumstoffs inklusive Kern und Außenschicht. Weitere Materialien neben dem erfindungsgemäßen Polyurethan, beispielsweise bei Hybridschuhsohlen, werden nicht zur Ermittlung der Dichte herangezogen.

35

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen verwendeten organischen 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 monomeres Methandiphenyldiisocyanat (MMDI), wie 4,4'-Methandiphenyldiisocyanat, 2,4'-Methandiphenyldiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Methandiphenyldiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Methandiphenyldiisocyanats (Polymer-MDI), Naphthalindiisocyanat (NDI), insbesondere 1,5-Naphthalindiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatobiphenyl (TODI), p-Phenylendiisocyanat (PPDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder Mischungen der genannten Isocyanate.

Bevorzugt wird NDI, Mischungen aus NDI und MDI oder besonders bevorzugt 4,4'-MDI verwendet. Das besonders bevorzugt verwendete 4,4'-MDI kann 0 bis 20 Gew.-% 2,4' MDI und 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.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Isocyanats (a), nicht überschreiten.

Die Polyisocyanatkomponente (a) wird zumindest teilweise in einem ersten Schritt mit Polyolen (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmitteln (d) vermischt und bei 110 bis 180 °C, vorzugsweise bei 130 bis 170 °C und besonders bevorzugt 140 bis 155 °C zu einem Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren umgesetzt.

Dabei weist das so erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer gemäß der Erfindung vorzugsweise einen NCO-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 4 bis 8 Gew.-% auf.

Vorzugsweise wird zur Herstellung des isocyanatterminierten Prepolymers mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere 100 Gew.-% des Polyols (b) eingesetzt.

Weiter wird zur Herstellung des isocyanatterminierten Prepolymers mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere 100 Gew.-% des Isocyanats (a) eingesetzt.

Verbleibendes Isocyanat (a) und verbleibendes Polyol (b) kann dann unverändert und/oder in Form von konventionellen Prepolymeren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen eingesetzt werden. Konventionelle Prepolymere werden erhalten, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (a-1), beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Polyolen (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmitteln (d) zum konventionellen Prepolymer umgesetzt werden.

Als Polyole b) können beispielsweise Polyetherole oder Polyesterole mit mindestens zwei gegen Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Vorzugsweise weisen

Polyole b) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von größer 450 g/mol, besonders bevorzugt von größer 500 bis kleiner 12.000 g/mol und insbesondere von 600 bis 8.000 g/mol auf.

5 Polyetherole werden nach bekannten Verfahren hergestellt, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 3 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid oder Borfluorid-Etherat aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid
10 und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Des Weiteren kann monomeres Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Weiter können als Katalysatoren auch Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden reines 1,2-Propylenoxid oder Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in Mengen von über 0 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird ("EO-cap"), so
15 dass die entstehenden Polyole zu über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen.

Als Startermolekül kommen vorzugsweise Wasser oder 2- und 3-wertige Alkohole, wie Ethylen-
glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, Glycerin oder
20 Trimethylolpropan in Betracht.

Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylenpolyole oder Polyoxypropylen-polyoxy-
ethylen-polyole, besitzen vorzugsweise eine mittlere Funktionalität von 1,7 bis 3 und zahlenmitt-
lere Molekulargewichte von 1.000 bis 12.000, vorzugsweise von 1.200 bis 8.000 g/mol, insbe-
sondere von 1.500 bis 6.000 g/mol, noch speziell bevorzugt von 2.000 bis 6.000 g/mol.
25

Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlen-
stoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und
mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2
30 bis 6 Kohlenstoffatomen, hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in
Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure,
Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure
und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch
untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entspre-
chenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Koh-
lenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet
werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnis-
sen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis 50 : 20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipin-
säure. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Dirole sind: Ethandiol, Di-
ethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butan-
diol, 2-Methyl-1,4-butandiol, 1,5-Pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-
Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethy-
40

lenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Die Diole können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Vorzugsweise verwendet wird ein Gemisch aus Ethandiol und 1,4-Butandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen, z.B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium oder Argon in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250 °C, vorzugsweise 180 bis 220 °C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorzugsweise kleiner als 10, besonders bevorzugt kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird als Veresterungsgemisch bei den oben genannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden. Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Die erhaltenen Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 1,9 bis 4, besonders bevorzugt von 1,9 bis 3, mehr bevorzugt von 1,9 bis 2,2 und insbesondere von 2,0 bis 2,1, und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 1000 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt 1500 bis 2500 g/mol. Insbesondere werden als Polyesterole solche eingesetzt, die ausschließlich durch Kondensation von Disäuren und Diolen erhalten werden.

Geeignete Polyole (b) sind ferner hydroxylgruppenhaltige Polyester der Kohlensäure mit den genannten mehrwertigen Alkoholen, insbesondere solchen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-1,4-dimethanol, Neopentylglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-1,4-butandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Kondensationsprodukte von Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukten von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten ϵ -Caprolactonen. Bevorzugte Polycarbonatpolyole sind Polyhexamethylen-carbonatdiol, Polyhexamethylen-pentamethylen-carbonatdiol, Polyhexamethylen-tetramethylen-carbonatdiol und/oder der hydroxylgruppenhaltige Polyester der Kohlensäure mit Hexandiol-1,6 und Cyclohexan-1,4-dimethanol. Diese sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich.

- Als Polyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyole, vorzugsweise polymermodifizierte Polyesterole oder Polyetherole, besonders bevorzugt Ppropf-Polyether- bzw. Ppropf-Polyesterole, insbesondere Ppropf-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 Polymerpolyesterole sind beispielsweise in WO 05/098763 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 Ppropfgrundlage dienenden Polyesterol hergestellt. Die Seitenketten entstehen im Allgemeinen durch Übertragung der Radikale von wachsenden Polymerketten auf Polyesterole oder Polyetherole. Das Polymer-Polyol enthält neben dem Ppropfcopolymerisat überwiegend die Homopolymere der Olefine, dispergiert in unverändertem Polyesterol bzw. Polyetherol.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere Acrylnitril, Styrol, bevorzugt Acrylnitril und Styrol verwendet. Die Monomere werden gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere, eines Makromers, d.h. eines ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Polyols, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyesterol oder Polyetherol als kontinuierlicher Phase polymerisiert. Dieses Verfahren ist beispielsweise in DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 und DE 1 152 537 beschrieben.
- 25 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 zur Herstellung des Polymerpolyols eingesetzten Monomere.
- 30 Ist Polymerpolyol enthalten, wird dies vorzugsweise zusammen mit weiteren Polyolen (b) eingesetzt, beispielsweise Polyetherolen, Polyesterolen oder Mischungen aus Polyetherolen und Polyesterolen. 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 ist der Anteil an Polymerpolyol kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf
- 35 das Gesamtgewicht der Komponente (b). Insbesondere wird kein Polymerpolyol eingesetzt.
- Vorzugsweise werden als Polyole (b) Mischungen, enthaltend Polyesterole, eingesetzt. Dabei beträgt der Anteil von Polyesterolen an den Polyolen (b) vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% und insbesondere wird als höhermolekulare Verbindung (b) ausschließlich Polyesterol eingesetzt, wobei ein Polymerpolyol auf Basis von Polyesterol bei dieser Berechnung wie ein Polyesterol behandelt wird.
- 40

Ferner sind bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen Treibmittel c) zugegen. Diese Treibmittel c) können Wasser enthalten. Als Treibmittel c) können neben Wasser noch zusätzlich allgemein bekannte chemisch und/oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. Unter chemischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die durch
5 Reaktion mit Isocyanat gasförmige Produkte bilden, wie beispielsweise Wasser oder Ameisensäure. Unter physikalischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die in den Einsatzstoffen der Polyurethan-Herstellung 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 Al-
10 kane, wie Perfluorhexan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und Ether, Ester, Ketone, Acetale oder Mischungen daraus, beispielsweise (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Fluorkohlenwasserstoffe, wie Solkane[®] 365 mfc der Firma Solvay Fluorides LLC. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Treibmittel eine Mischung enthaltend mindestens eines dieser Treibmittel und Wasser eingesetzt, besonders bevorzugt werden keine
15 physikalischen Treibmittel und insbesondere Wasser als alleiniges Treibmittel eingesetzt.

Der Gehalt an Wasser beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis f).

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden der Umsetzung der Komponenten a) bis f) zusätzlich Mikrohohlkugeln, die physikalisches Treibmittel enthalten, zugegeben. Die Mikrohohlkugeln können auch im Gemisch mit den vorstehend genannten Treibmitteln eingesetzt werden.

25 Die Mikrohohlkugeln bestehen üblicherweise aus einer Hülle aus thermoplastischem Polymer und sind im Kern mit einer flüssigen, niedrig siedenden Substanz auf Basis von Alkanen gefüllt. Die Herstellung solcher Mikrohohlkugeln ist beispielsweise in US 3 615 972 beschrieben. Die Mikrohohlkugeln weisen im Allgemeinen einen Durchmesser von 5 bis 50 µm auf. Beispiele für
30 geeignete Mikrohohlkugeln sind unter dem Handelsnamen Expancell[®] der Firma Akzo Nobel erhältlich.

Die Mikrohohlkugeln werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten b) und c) zugesetzt. In einer besonders bevorzugten
35 Ausführungsform werden als Treibmittel eine Mischung aus Mikrohohlkugeln und Wasser eingesetzt, wobei keine weiteren physikalischen Treibmittel enthalten sind. Insbesondere wird als Wasser als alleiniges Treibmittel eingesetzt.

Als Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (d) werden Substanzen mit einem
40 Molekulargewicht von vorzugsweise kleiner 450 g/mol, besonders bevorzugt von 60 bis 400 g/mol eingesetzt, wobei Kettenverlängerer 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome und Vernetzungsmittel mindestens 3 gegenüber Isocyanat reaktive Wasserstoffatome aufwei-

sen. Diese können bevorzugt einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, besonders bevorzugt 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, 1,3-Propandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol 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 (d) Monoethylenglykol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Glycerin oder Mischungen davon eingesetzt.

Sofern Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in Mengen von 0,01 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) und (d), zum Einsatz. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird kein diolisches Kettenverlängerungsmittel und kein Vernetzungsmittel zugesetzt.

Als Katalysatoren (e) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen werden bevorzugt Verbindungen verwendet, welche die Reaktion der Polyole (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel (d) sowie chemischem Treibmittel (c) mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) 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'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, N-Methyl-N'-(dimethylaminomethyl)-piperazin, N-Methyl-N'-(dimethylaminoethyl)-piperazin, N-Methylimidazol, 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 oder Mischungen dieser Verbindungen. 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-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, 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.

Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b). Vorzugs-

weise werden die Katalysatoren aber so ausgewählt und in entsprechenden Mengen eingesetzt, dass das erfindungsgemäße Polyurethanprodukt, beispielsweise die erfindungsgemäße Polyurethanschuhsohle oder das erfindungsgemäße Polyurethan, nach maximal 60 Minuten, besonders bevorzugt nach 30 Minuten und insbesondere nach maximal 20 Minuten entformt werden kann. Dies gilt sinngemäß für nicht formfallendes Material, beispielsweise auf Endlosbändern hergestelltes Produkt. Dabei beziehen sich diese Zeitangaben auf die Zeitspanne, die zwischen Eintragen der Reaktionsmischung in die Form und defektfreier Entformbarkeit des Polyurethanprodukts liegt.

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen können gegebenenfalls auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (f) zugegeben werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, weitere Trennmittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, geruchsabsorbierende Substanzen und fungistatische und/oder bakteriostatisch wirkende Substanzen.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur 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 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 Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente b), eingesetzt.

Als geeignete weitere 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 g/mol, wie beispielsweise in EP 153 639 offenbart, Gemischen aus organischen Aminen, Metallsalzen der Stearinsäure und organischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie beispielsweise in DE-A-3 607 447 offenbart, oder Gemischen aus einer Iminoverbindung, dem Metallsalz einer Carbonsäure und gegebenenfalls

einer Carbonsäure, wie beispielsweise in US 4 764 537 offenbart. Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße Reaktionsmischungen keine weiteren Trennmittel.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe, wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Bentonit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide, Zinkoxid und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide und Schwerspat, und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas u.a. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Melamin, Kolophonium, Cyclopentadienylharze und Pflanzpolymerisate 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 (d), zugegeben werden. Vorzugsweise werden keine Füllstoffe eingesetzt.

Weiter ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschuhsohlen mit einer Formteildichte von 100 bis 350 g/L, bei dem man das Prepolymer aus den Komponenten (a), (b) und ggf. (d) sowie gegebenenfalls weitere Isocyanate mit den isocyanatreaktiven Komponenten (c) und gegebenenfalls (b), (d), (e) und/oder (f) im zweiten Schritt in solchen Mengen umsetzt, dass in diesem Schritt das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome, 0,8 : 1 bis 1,5 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 1,3 : 1 und insbesondere 1,02 : 1 bis 1,15 : 1 beträgt. Dabei entspricht ein Verhältnis von 1 : 1 einem Isocyanatindex von 100. Unter dem Isocyanatindex wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das stöchiometrische Verhältnis an Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen, multipliziert mit 100, verstanden. Die im zweiten Schritt zugegebenen isocyanatreaktiven Komponenten (c) und gegebenenfalls (b), (d), (e) und/oder (f) werden üblicherweise als „Härter“ bezeichnet. Dabei betragen die Mischungsverhältnisse von isocyanatterminiertem Prepolymer zum Härter vorzugsweise 100 Gewichtsteile zu weniger als 10 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 100 Gewichtsteile zu weniger als 8 Gewichtsteilen. Dieses Verhältnis von isocyanatterminiertem Prepolymer zum Härter kann beispielsweise durch den Anteil der Polyole (b) und Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (d) im Härter bzw. im isocyanatterminierten Prepolymer eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen werden vorzugsweise nach dem two-shot-Verfahren mit Hilfe der Niederdrucktechnik in geschlossenen, zweckmäßigerweise temperierten Formwerkzeugen hergestellt. Die Formwerkzeuge bestehen gewöhnlich aus Metall, z.B. Alumi-

nium oder Stahl. Diese Verfahrensweisen werden beispielsweise beschrieben von Piechota und Röhr in "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1975, oder im „Kunststoffhandbuch“, Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, Kapitel 7.

- 5 Das isocyanatterminierte Prepolymer und der Härter werden dazu vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 bis 110 °C gemischt. Besonders bevorzugt wird das Prepolymer mit einer Temperatur von 60 – 100 °C und der Härter mit einer Temperatur von 20 – 60 °C miteinander vermischt. Anschließend wird die Reaktionsmischung, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, in das Formwerkzeug eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder
10 einer Rührschnecke durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 160 °C, vorzugsweise 40 bis 120 °C, besonders bevorzugt 70 bis 110 °C. Dabei wird im Rahmen der Erfindung die Mischung der isocyanatterminierten Prepolymere, der Treibmittel (c) und der gegebenenfalls enthaltenen Komponenten (b), (d), (e) und (f) bei Reaktionsumsätzen kleiner 90 %, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Prepolymerkomponente, als
15 Reaktionsmischung bezeichnet. Die Menge der in das Formwerkzeug eingebrachten Reaktionsmischung wird so bemessen, dass die Formteildichte der erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohle 100 bis 350 g/L, vorzugsweise 120 bis 280 g/L und besonders bevorzugt 130 bis weniger als 250 g/L und insbesondere 150 bis 220 g/L beträgt. Dabei wird die Menge des eingesetzten Systems so gewählt, dass ein Verdichtungsfaktor von vorzugsweise 1,1 bis 8, besonders bevorzugt 1,4 bis 5 und insbesondere 1,4 bis 3 erhalten wird.
20

Alternativ kann die Reaktionsmischung auch frei, beispielsweise in Wannen oder auf einem Band, zu Polyurethanschaumstoffen mit einer Dichte von 100 bis 350 g/L, vorzugsweise 120 bis 280 g/L und besonders bevorzugt 130 bis weniger als 250 g/L und insbesondere 150 bis 220
25 g/L verschäumt werden. Aus dem so erhaltenen Polyurethanschaumstoffblock können dann die Schuhsohlen oder Schuhsohlenteile, beispielsweise durch Schneiden, Stanzen, Schälen und/oder Thermoformen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Materialien, wie gegebenenfalls weiteren Polyurethanschaumstoffen oder Ethylenvinylacetat, geformt werden.

- 30 Die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen werden vorzugsweise als Zwischensohle, zum Beispiel für Straßenschuhe, Sportschuhe, Sandalen und Stiefel, eingesetzt. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen als Zwischensohle für Sportschuhe eingesetzt. Weiter umfasst eine erfindungsgemäße Schuhsohle auch Schuhsohlenteile, beispielsweise Fersenteile oder Ballenteile. Auch können erfindungsgemäße Schuhsohlen als Einlegesohlen oder Kombisohlen eingesetzt werden.
35

Dabei führt ein erfindungsgemäßes Verfahren zu Polyurethanschuhsohlen mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Polyurethanschuhsohlen eine hohe Rückprallelastizität bei hohen Härten und geringen Dichten. Weiter ist vorteilhaft, dass, insbesondere bei Einsatz von Polyolen (b) mit einer maximalen Funktionalität von 2,2 und bei Verzicht auf Vernetzer die erhaltenen Polyurethanschuhsohlen thermisch umgeformt werden können. Weiter ist ein Recyceln der hergestellten Polyurethanschuhsohlen durch
40

Aufschmelzen und thermoplastisches Verarbeiten, beispielsweise zusammen mit thermoplastischen Polyurethan, möglich. Schließlich ist die Verwendung von Hybridmaterialien vorteilhaft. Dabei wird ein Polyurethanelement nach einem erfindungsgemäßen Verfahren mit anderen Werkstoffen, beispielsweise EVA, so kombiniert, dass eine Struktur erhalten wird, in der sich
 5 eine oder mehrere Schichten bestehend aus dem erfindungsgemäßen Polyurethan unter, über oder zwischen Schichten von anderen Werkstoffen befindet/befinden.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht werden.

Beispiele

10

Verwendete Einsatzstoffe:

15

Polyol 1: Polytetrahydrofuran mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g

Polyol 2: Polyetherol auf Basis von Glycerin, Propylenoxid, und Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 27 mg KOH/g und einer Viskosität von 5270 mPas bei 25°C

Polyol 3: Polymerpolyol auf Basis von Glycerin als Starter und Propylenoxid, und Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 19 mg KOH/g und einem dispergierten Styrol-Acrylnitril-Feststoffanteil von ca. 45 Gew.-%

20

Polyol 4: Polyesterol auf Basis von Adipinsäure, Monoethylenglycol und Butandiol mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g

Polyol 5: Hoopol® PM 445 der Firma Synthesia (Polymerpolyesterpolyol mit einer OH-Zahl von ca. 60

Polyol 6: Polyesterol auf Basis von Adipinsäure, Butandiol und 2-Methyl-1,3-propandiol mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g

25

Polyol 7: Polyesterol auf Basis von Adipinsäure, Monethylenglycol und Butandiol mit einer OH-Zahl von 80 mg KOH/g

KV 1: Monoethylenglykol

KV 2: 1,4-Butandiol

30

Cross 1: Trifunktionaler Vernetzer mit einer OH-Zahl von 1160 mg KOH/g

Cross 2: Trifunktionaler Vernetzer mit einer OH-Zahl von 1825 mg KOH/g

Cross 3: Trifunktionaler Vernetzer mit einer OH-Zahl von 1254 mg KOH/g

Stabi 1: Polyethermethylosiloxan der Firma Air Products

Stabi 2: Scherstabilisator auf Basis von Polyethersiloxanen

35

Stabi 3: Zellstabilisator auf Basis von Polyethersiloxanen

Stabi 4: Zellregulator der Firma Goldschmidt

Stabi 5: 50%ige Lösung des Natriumsalzes von sulfatiertem Rizinusöl in Wasser

Stabi 6: 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenylcarbodiimid

Stabi 7: Gemisch aus Fettsäurepolyglykolestern und Aminsäuren von Alkylbenzolsulfonsäuren

40

Stabi 8: Polyethermethylosiloxan

- Stabi 9: Fettsäureethoxylat
- KAT 1: Lupragen® N203 der Firma BASF Polyurethanes
- KAT 2: Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether 70%ig gelöst in Dipropylenglykol
- KAT 3: Katalysator auf Basis von Bismuth
- 5 KAT 4: Katalysator auf Basis von Imidazolverbindungen
- KAT 5: Delayed action Katalysator auf Basis von Triethylendiamin
- KAT 6: Katalysator auf Basis einer Mischung von 30 Gew.-% Pentamethyl-diethylentriamin und 70 Gew.-% N-Methyl-N'-(dimethylaminoethyl)-piperazin
- 10 ISO 1: konventionelles Isocyanatprepolymer auf Basis von MDI mit einem difunktionellen Polyetherol und einem NCO-Gehalt von 14 %
- ISO 2: konventionelles Isocyanatprepolymer auf Basis von MDI mit einem difunktionellen Polyesterol und einem NCO-Gehalt von 23 %
- ISO 3: 4,4'-MDI
- ISO 4: 4,4'-MDI und carbodiimidmodifiziertes 4,4'-MDI
- 15 ISO 5: Prepolymer auf Basis von ISO 3, ISO 4 und Polyol 7

Herstellung von ISO 5:

20 In einen 2L 4-Halskolben mit Blattrührer, Thermometer, Stickstoffeinleitung wurden 592,6g ISO 3 und 240,00g ISO 4 vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Bei 60°C wurden unter Rühren in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 30 Minuten insgesamt 1167,2g Polyol 7 zugegeben. Nachdem alle Komponenten zugeben wurden, wurde die Mischung auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur gekühlt und nach 24 Stunden der NCO-Gehalt des Prepolymers bestimmt (10,2%).

25

Anwendungsbeispiele B1 und B4

Beispiel B1

- 30 a) Herstellung eines isocyanatgruppenhaltigen Prepolymers auf Basis 4,4'-MDI

Eine Mischung aus 1000 Gew.-Teilen von Polyol 4 und 1,8 Gew.-Teilen von Stabi 1 wurde auf 145 °C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 394 Gew.-Teilen ISO 3 unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

35

Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,13% und einer Viskosität von 1800 mPas bei 80 °C (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

- b) Herstellung von Polyurethanformkörpern

40

Härterkomponente, die bestand aus

100 Gew.-Teilen Stabi 5
40 Gew.-Teilen Stabi 6
1,2 Gew.-Teilen Stabi 7
4 Gew.-Teilen Stabi 8

5 und

0,6 Gew.-Teilen von KAT 6.

100 Gew.-Teile des auf 86 °C temperierten isocyanatgruppenhaltigen Prepolymers wurden mit 3,5 Gewichtsteilen der auf 50 °C temperierten Härterkomponente ca. 10 Sekunden lang intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach in ein auf 83 °C temperiertes, verschließbares, metallisches Formwerkzeug mit dem Abmaßen 21 cm x 11 cm x 3 cm eingefüllt, das Formwerkzeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 18 min wurde der mikrozelluläre Formkörper entformt und zur thermischen Nachhärtung 24 h bei 100 °C getempert.

15

Beispiel B4

a) Herstellung eines isocyanatgruppenhaltigen Prepolymers auf Basis 4,4'-MDI

20 Eine Mischung aus 1000 Gew.-Teilen von Polyol 6 und 0,3 Gew.-Teilen Cross 3 wurde auf 142 °C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 410 Gew.-Teilen ISO 3 unter intensivem Rühren versetzt und zur Reaktion gebracht.

25 Man erhielt ein Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 6,48% und einer Viskosität von 1540 mPas bei 80 °C (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter).

b) Herstellung von Polyurethanformkörpern

Härterkomponente, die bestand aus

30

100 Gew.-Teilen Stabi 5
50 Gew.-Teilen Stabi 6
1,2 Gew.-Teilen Stabi 7
4 Gew.-Teilen Stabi 8
20 Gew.-Teilen Stabi 9

35

und

0,3 Gew.-Teilen von KAT 6.

100 Gew.-Teile des auf 80 °C temperierten isocyanatgruppenhaltigen Prepolymers wurden mit 4,6 Gewichtsteilen der auf 52 °C temperierten Härterkomponente ca. 10 Sekunden lang intensiv gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach in ein auf 79 °C temperierte, verschließbares, metallisches Formwerkzeug mit dem Abmaßen 21 cm x 11 cm x 3 cm eingefüllt, das Formwerk-

40

zeug verschlossen und die Reaktionsmischung aushärten gelassen. Nach 19 min wurde der mikrozelluläre Formkörper entformt und zur thermischen Nachbehandlung 24 h bei 100 °C getempert. Die Eigenschaften der erhaltenen Polyurethanschuhsohlen sind in Tabelle 1 angegeben.

5

Tabelle 1

	B1	B1	B4
Starttemperatur Prepolymerherstellung [°C]	145		142
Index	110		105
freies Raumgewicht [g/l]	123		99
Formteildichte [g/l]	220	185	160
Härte [Asker C]	50	38	30
Rückprallelastizität [%]	48	47	26
Druckverformungsrest [%]	6	10	9,5
Zugfestigkeit [N/mm ²]	1,3		
Dehnung [%]	257		
Weiterreißwiderstand [N/mm]	2,1		
Speicherarbeit Ws [Nm]	0,73	0,5	0,36
Dämpfung [%]	24	24	21
Steifigkeit c [N/mm]	171	45	28

Vergleichsbeispiele V1 bis V3

- 10 Die Polyolmischungen für die Vergleichsbeispiele 1-3 wurden gemäß Tabelle 2 hergestellt. Die Polyolmischungen wurden mit den entsprechenden konventionellen Isocyanatprepolymeren auf einer Niederdruckmaschine Polyurethanmaschine, Typ EMB F20 miteinander vermischt und in eine Form mit dem Abmaßen 20 cm x 20 cm x 1 cm eingetragen, so dass ein Formteil mit einer Dichte gemäß Tabelle 2 entstand. Im Falle von V3 wurde die Form mit einer zusätzlichen Öff-
- 15 nung versehen, so dass die Luft besser entweichen konnte

Tabelle 2

	V1	V2	V3
Polyol 1	78,696		
Polyol 2		59,060	
Polyol 3	9,644	28,870	
Polyol 4			41,403
Polyol 5			41,403
KV 1	8,294	7,040	11,690
KV 2		2,260	
Cross 1	0,241		
Cross 2			0,487
KAT 1	1,447	1,100	0,292

KAT 2	0,289	0,510	
KAT 3		0,06	
KAT 4	0,145		
KAT 5			1,656
Stabi 1	0,183		
Stabi 2			0,487
Stabi 3			0,487
Stabi 4			0,974
Wasser	1,061	1,100	1,120
Komponenten Temperatur [°C]	25	45	45
Prepolymer	ISO 1	ISO 1	ISO 2
Index	96	98	95
Startzeit [s]	7	6	8
Steigzeit [s]	43	34	60
Freies Raumgewicht [g/L]	151	137	126
Formteildichte [g/L]	250	250	210
Härte [Asker C]	55	55	49
Rückprallelastizität [%]	26	41	26
Druckverformungsrest [%]	22	13	20

Anwendungsbeispiele B2 und B3: PU-Hybridschaum

- 5 Ebenso kann die Kombination von den erfindungsgemäßen Schäumen mit normalen Polyurethansystemen zu Produkten mit verbesserten Eigenschaften führen. Dazu wurde eine 4 mm dicke Platte des erfindungsgemäßen Schaums B1 in eine Form mit den Abmessungen 20 cm x 20 cm x 1 cm geben. Alsdann wurde die Mischung des Vergleichsbeispiels 1 auf diesen Schaum gegeben, so dass ein Formkörper mit einer Dichte von 216 g/L entstand.

	B1	V1	B2	B3
Rückprallelastizität [%]	48	26	40	36

10

Die Beispiele B2 & B3 unterscheiden sich nur dadurch, dass bei der Prüfung des Materials B2 and der Prüfseite das Material B1 bzw. bei B3 das Material V1 die Oberseite bildete. Wie aus den Beispielen klar hervorgeht, ist eine Kombination der erfindungsgemäßen Formkörper mit anderen Materialien vorteilhaft.

15

Anwendungsbeispiel B5: Hybrid aus PU und EVA

Eine Schuhsohle wurde aus zwei Lagen hergestellt. Die eine Lage bestand aus EVA, die andere Lage bestand aus dem erfindungsgemäßen Schaum B1. Die beiden Lagen hatten die gleiche Dicke.

	EVA	B5
Druckverformungsrest [%]	86	47

5

Das Resultat ist unabhängig davon, ob die EVA-Lage bei der Prüfung oben oder unten zu liegen kommt. Auch hier zeigt sich, dass eine Kombination der erfindungsgemäßen Formkörper mit anderen Materialien vorteilhaft ist.

- 10 Anwendungsbeispiele B6 und Vergleichsbeispiel V4: Gemische aus herkömmlichen Schuhschaumkomponenten; Prepolymeren und Härtern.

V4: herkömmlich hergestelltes Prepolymer, wie es in der Herstellung von Prepolymeren für die Schuhindustrie Standard ist (ISO 5), mit einem NCO-Gehalt von 10,2%, wird mit einer Härterkomponente wie aus Anwendungsbeispiel B1 gemischt.

15

B6: Prepolymer entsprechend Anwendungsbeispiel B1 im Verhältnis 1:1 mit dem herkömmlichen Schuhschaumpolymer aus Anwendungsbeispiel V4 gemischt, anschließend vermischt mit einer Härterkomponente wie aus Anwendungsbeispiel B1

20

	V4	B6
Index	105	105
Formteildichte [g/l]	299	189
Rückprallelastizität [%]	30	39
Druckverformungsrest [%]	17,8	11,3
Zugfestigkeit [N/mm ²]	2,4	1,4
Dehnung[B1] [%]	235	285
Speicherarbeit Ws [Nm]	2,2	0,75
Dämpfung [%]	38	30
Steifigkeit c [N/mm]	354	147

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschuhsohlen mit einer Formteildichte von 100 bis 350 g/L, bei dem man
- 5 a) organische Polyisocyanate,
 b) Polyole,
 c) Treibmittel, enthaltend Wasser und gegebenenfalls
 d) Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel,
 e) Katalysatoren und
10 f) sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe,
einsetzt,
wobei man in einem ersten Schritt Polyisocyanat (a), Polyol (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) mischt und bei einer Temperatur von 110 °C bis 180 °C zu einem Polyisocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer um-
15 setzt, und in einem zweiten Schritt das erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer und gegebenenfalls verbleibendem Polyisocyanat (a) mit Treibmittel, enthaltend Wasser (c), gegebenenfalls verbleibendem Polyol (b) und gegebenenfalls verbleibendem Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmittel (d) sowie gegebenenfalls vorhandenen Katalysatoren (e) und sonstigen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) vermischt, in eine
20 Form gibt und zu einer Polyurethanschuhsohle ausreagieren lässt.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschuhsohlen, bei dem man
- a) organische Polyisocyanate,
 b) Polyole,
25 c) Treibmittel, enthaltend Wasser und gegebenenfalls
 d) Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel,
 e) Katalysatoren und
 f) sonstigen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe,
einsetzt,
30 wobei man in einem ersten Schritt Polyisocyanat (a), Polyol (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) mischt und bei einer Temperatur von 110 °C bis 180 °C zu einem Polyisocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer um-
 setzt, und in einem zweiten Schritt das erhaltene isocyanatterminierte Prepolymer und
35 gegebenenfalls verbleibendem Polyisocyanat (a) mit Treibmittel, enthaltend Wasser (c),
 gegebenenfalls verbleibendem Polyol (b) und gegebenenfalls verbleibendem Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmittel (d) sowie gegebenenfalls vorhandenen Katalysatoren (e) und sonstigen Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (f) vermischt, zu ei-
 nem Polyurethanschäumstoff mit einer Dichte von 100 bis 350 g/L, ausreagieren lässt
40 und aus dem Polyurethanschäumstoff eine Polyurethanschuhsohle formt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymer einen Gehalt an NCO-Gruppen von 2 bis 20 Gew.-% aufweist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Isocyanatindex im zweiten Schritt 80 bis 150 beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80 Gew.-% des Polyols (b) im ersten Schritt zum Isocyanatgruppen enthaltenden
10 Prepolymer umgesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 95 Gew.-% des Polyisocyanats (a) im ersten Schritt zum Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer umgesetzt werden.
15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80 Gew.-% des Kettenverlängerungsmittels und/oder Vernetzungsmittels (d) zum Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer gegeben werden.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyol (b) ein Polyesterpolyol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 2,2 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 800 bis 3000 g/mol eingesetzt wird.
9. Polyurethanschuhsohle, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
25
10. Polyurethanschuhsohle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schuhsohle eine Einlegesohle ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/050615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/10 C08G18/12 C08G18/30
ADD.

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

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/116101 A1 (BASF AG [DE]; SCHUETTE MARKUS [DE]; KAPPES ANTON [CN]; ORTALDA MARCO []) 8 December 2005 (2005-12-08) claim 1; examples 1,2 -----	1-10
X	US 2005/101682 A1 (BLEYS GERHARD J [US] ET AL BLEYS GERHARD JOZEF [BE] ET AL) 12 May 2005 (2005-05-12) paragraph [0040]; claim 1; examples 1,2 -----	1-10



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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2013

Date of mailing of the international search report

13/06/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bezard, Stéphane

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/050615

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005116101	A1	08-12-2005	AT 391740 T 15-04-2008
			CN 1961016 A 09-05-2007
			EA 200602164 A1 27-04-2007
			EP 1756187 A1 28-02-2007
			ES 2302205 T3 01-07-2008
			US 2007179208 A1 02-08-2007
			WO 2005116101 A1 08-12-2005

US 2005101682	A1	12-05-2005	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/10 C08G18/12 C08G18/30
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/116101 A1 (BASF AG [DE]; SCHUETTE MARKUS [DE]; KAPPES ANTON [CN]; ORTALDA MARCO []) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) Anspruch 1; Beispiele 1,2 -----	1-10
X	US 2005/101682 A1 (BLEYS GERHARD J [US] ET AL BLEYS GERHARD JOZEF [BE] ET AL) 12. Mai 2005 (2005-05-12) Absatz [0040]; Anspruch 1; Beispiele 1,2 -----	1-10



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juni 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Bezard, Stéphane

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/050615

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005116101	A1	08-12-2005	AT 391740 T 15-04-2008
			CN 1961016 A 09-05-2007
			EA 200602164 A1 27-04-2007
			EP 1756187 A1 28-02-2007
			ES 2302205 T3 01-07-2008
			US 2007179208 A1 02-08-2007
			WO 2005116101 A1 08-12-2005

US 2005101682	A1	12-05-2005	KEINE
