

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum  
Internationales Büro



W I P O I P C T

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
11. Juli 2013 (11.07.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/102535 AI**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/48* (2006.01) *C08J 9/00* (2006.01)  
*C08G 18/66* (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/075 138

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Dezember 2012 (12.12.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
12150081.3 3. Januar 2012 (03.01.2012) EP

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

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

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **OTERO MARTINEZ, Iran** [DE/DE]; Horstmannring 18, 49448 Lemgoerde (DE). **LOPEZ LOPEZ, Jose Manuel** [ES/ES]; Calle Blesa 24 4º 3a, E-08004 Barcelona (ES). **ANTICH MOROS, Ferran** [ES/ES]; Independencia 384 2º la, E-08004 Barcelona (ES).

(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, FT, 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 V



**WO 2013/102535 A1**

(54) Title: FLAME-PROTECTED POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung : FLAMMGESCHÜTZTE POLYURETHANSCHAUMSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to the production of a flame-protected polyurethane foam having a density of 5 to 50 g/L, in which (a) organic polyisocyanate is mixed with (b) Polymeric Compounds having at least two isoeyanate-reactive hydrogen atoms, optionally (c) chain-extending and/or crosslinking agents, (d) flame retardant, (e) propellant, (f) catalysts, and optionally (g) auxiliary agents and additives to form a reaction mixture and said reaction mixture is left to react, wherein the flame retardant contains (d) expanded graphite and oligomeric organophosphorus flame retardant. The invention further relates to a flame-protected Polyurethane foam that can be produced by a method according to the invention and to the use of same in vehicles for sound insulation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines flammgeschützten Polyurethanschaumstoffs mit einer Dichte von 5 bis 50 g/L, bei dem man (a) organisches Polyisocyanat mit (b) polymeren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (c) gegebenenfalls Kettenverlängerungs und/oder Vernetzungsmittel, (d) Flammenschutzmittel, (e) Treibmittel, (f) Katalysatoren und gegebenenfalls (g) Hilfsmittel und Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und diese Reaktionsmischung ausreagieren lässt, wobei das Flammenschutzmittel (d) Blähgraphit und oligomeres Organophosphorflammschutzmittel enthält. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung einen flammgeschützten Polyurethanschaumstoff, herstellbar nach einem erfindungsgemäßen Verfahren sowie die Verwendung eines solchen in Fahrzeugen zur Schallisolierung.

## Flammgeschützte Polyurethanschaumstoffe

- Verfahren zur Herstellung eines flammgeschützten Polyurethanschaumstoffs mit einer Dichte von 5 bis 50 g/L, bei dem man (a) organisches Polyisocyanat mit (b) polymeren 5 Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (c) gegebenenfalls Kettenverlängerungs und/oder Vernetzungsmittel, (d) Flamm- schutzmittel, (e) Treibmittel, (f) Katalysatoren und gegebenenfalls (g) Hilfsmittel und Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und diese Reaktionsmischung ausreagieren lässt, wobei das Flammenschutzmittel d) Blähgraphit und oligomeres Orga- 10 nophosphorflammschutzmittel enthält. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung einen flammgeschützten Polyurethanschaumstoff, herstellbar nach einem erfindungsgemä- ßen Verfahren sowie die Verwendung eines solchen in Fahrzeugen zur Schallisole- rung.
- 15 Polyurethanschaumstoffe sind für eine Reihe von Anwendungen, wie Polsterungen, thermische Isolierungen, Verpackungen, Autoarmaturen oder Baumaterialien geeignet. Für viele dieser Anwendungen ist ein effektiver Flammenschutz nötig. Daher wurden be- reits unterschiedlichste Flammenschutzmittel für Polyurethane beschrieben. Insbesonde- re für Polyurethanschaumstoffe mit einer geringen Dichte ist der Einsatz von effektiven 20 Brandschutzmitteln sehr wichtig, da diese aufgrund ihrer großen Oberfläche besonders brandanfällig sind.

So werden als Flammenschutzmittel beispielsweise halogenierte Verbindungen einge- setzt. Halogenierte Flammenschutzmittel, insbesondere bromhaltige Flammenschutzmittel, 25 sind aber aus toxikologischen, ökologischen und regulatorischen Gründen uner- wünscht. Zudem führen halogenhaltige Flammenschutzmittel zu einer erhöhten Rauch- gasdichte im Brandfall. Darüber hinaus kann es bei einer thermischen Bearbeitung, wie beim Thermoformen plastisch verformbarer Polyurethanschaumstoffe zur unerwünsch- ten Freisetzung von Halogenwasserstoffen kommen.

30 Weit verbreitete Flammenschutzmittel sind phosphorhaltige Verbindungen, darunter phosphororganische Verbindungen. Phosphororganische Flammenschutzmittel basieren meist auf Phosphat-, Phosphonat- oder Phosphitern. Bekannte, phosphorhaltige Flammenschutzmittel, wie Triethylphosphat (TEP) oder Diethylethanphosphonat (DEEP), 35 tragen beispielsweise zu Emissionen der Kunststoffe bei, wodurch diese einen unan- genehmen Geruch aufweisen. Dies erschwert den Einsatz dieser Flammenschutzmittel zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die in geschlossenen Räumen, bei- spielsweise im Automobilinnenraum, eingesetzt werden sollen. Darüber hinaus beein- flussen viele der bekannten phosphorhaltigen Verbindungen die Schäumreaktion bei 40 der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen sowie die Eigenschaften der Schaum- stoffe, wie mechanische Eigenschaften, negativ. So führt der Einsatz dieser Flamm- schutzmittel vor allem bei der Herstellung niederdichter Polyurethanschaumstoffe mit einer Dichte von 50 g/L und weniger zu Schaumkollaps und Schrumpf. Davon sind

insbesondere weichere Schaumstofftypen und offenzellige Schaumstoffe betroffen. Auch wirken bekannte, flüssige Flammenschutzmittel häufig als Weichmacher.

Zur Verbesserung der flammschützenden Eigenschaften sowie zur Verringerung der  
5 Nachteile der einzelnen Flammenschutzmittel werden häufig Mischungen unterschiedlicher Flammenschutzmittel eingesetzt. Als eine Komponente dieser Flammenschutzmi-  
schungen hat sich Blähgraphit als besonders wirksam erwiesen.

So beschreibt DE 19702760 die Kombination Blähgraphit mit verschiedene halogenhal-  
10 tige- und nicht halogenhaltige Phosphate, bevorzugt Trialkylphosphate, bei der Herstel-  
lung von Polyurethanschaumstoffen.

WO 0046283 beschreibt Verschiedene Kombinationen von Blähgraphit und Phosphor-  
verbindungen z.B. Exolit (Ammoniumpolyphosphat), Tris(2-chlorisopropyl)phosphat  
15 (TCPP) und allgemein Phosphonat- und Phosphatestern. Auch WO01 025324 be-  
schreibt die Kombination von Blähgraphit mit Phosphat, Phosphonat oder Phosphi-  
noxid, insbesondere solche mit aromatischen Substituenten zur Herstellung flammge-  
schützter Polyurethanschaumstoffe.

20 Trotz Verbesserungen durch die Kombination von Blähgraphit mit phosphorbasierten Flammenschutzmitteln, wodurch geringere Mengen der einzelkomponenten eingesetzt werden müssen, zeigen Polyurethanschaumstoffe, die Kombinationen dieser Flamm-  
schutzmittel enthalten, immer noch bekannte Nachteile, wie Geruchsbildung. Auch zeigen diese Flammenschutzmittelkombinationen negative Einflüsse auf die Schäumreak-  
25 tion, insbesondere bei niederdichten Schaumstoffen mit einer Dichte von 50 g/L und weniger, sowie auf die mechanischen Eigenschaften der Schäume. Schließlich lässt sich auch die Brandschutzwirkung bei Beibehaltung der Menge eingesetzten Flamm-  
schutzmittels weiter verbessern.

30 WO 2002079315 beschreibt Flammenschutzadditive, bestehend aus einer Mischung ei-  
ses Organophosphor-Flammhemmers, einem Benzofuran-2-on-Stabilisators und einem  
monomeren Phosphatesterverträglichmacher zur Verringerung der Kernverfärbung ei-  
nes Polyurethanschaumstoffs, dem sogenannten „Schmoren“. Dabei kann als Organo-  
35 phosphor-Flammhemmer ein oligomeres Polyphosphat-Flammenschutzmittel eingesetzt  
werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es unter Einsatz von Flammenschutzmitteln  
flammgeschützte Polyurethanschaumstoffe mit geringer Dichte zu liefern, die geringe  
Emissionen und damit wenig Geruchsbildung, gute mechanische Eigenschaften und  
40 ein hervorragendes Brandverhalten zeigen. Weiter war es Aufgabe ein Verfahren zur  
Herstellung solcher Polyurethanschaumstoffe zu liefern, das Schrumpf der Schäume  
bei deren Herstellung vermeidet.

Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte durch flammgeschützte Polyurethanschaumstoffe mit einer Dichte von 5 bis 50 g/L, herstellbar indem man (a) organisches Polyisocyanat mit (b) polymeren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten 5 reaktiven Wasserstoffatomen (c) gegebenenfalls Kettenverlängerungs und/oder Vernetzungsmittel, (d) Flammschutzmittel, (e) Treibmittel, (f) Katalysatoren und gegebenenfalls (g) Hilfsmittel und Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und diese Reaktionsmischung ausreagieren lässt, wobei das Flammschutzmittel (d) Blähgraphit und oligomeres Organophosphorflammschutzmittel, enthält, sowie das entsprechende 10 Herstellungsverfahren, gelöst werden.

Im Rahmen der Erfindung werden unter Polyurethan-Schaumstoffen Schaumstoffe gemäß DIN 7726 verstanden. Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyurethanschaumstoffe weisen dabei eine Dichte von 5 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 5 bis 30 15 g/L und insbesondere 5 bis 20 g/L auf. Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyurethanschaumstoffe umfassen Polyurethanweichschaumstoffe, Polyurethanhalbhartschaumstoffe und Polyurethanhartschaumstoffe. Dabei weisen erfindungsgemäße Polyurethan-Weichschaumstoffe eine Druckspannung bei 10 % Stauchung bzw. Druckfestigkeit nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von 15 kPa und kleiner, vorzugsweise 20 1 bis 14 kPa und insbesondere 4 bis 14 kPa auf. Erfindungsgemäße Polyurethan-Halbhartschaumstoffe weisen eine Druckspannung bei 10 % Stauchung nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von größer 15 bis kleiner 80 kPa auf. Erfindungsgemäße Polyurethan-Halbhartschaumstoffe und Polyurethan-Weichschaumstoffe verfügen nach DIN ISO 4590 über eine Offenzeiligkeit von vorzugsweise größer 85 %, 25 besonders bevorzugt größer 90 %. Weitere Details zu erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschaumstoffen und Polyurethan-Halbhartschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 5.

30 Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffe weisen eine Druckspannung bei 10 % Stauchung von größer gleich 80 kPa, bevorzugt größer gleich 150 kPa, besonders bevorzugt größer gleich 180 kPa auf. Üblicherweise verfügt der Polyurethan-Hartschaumstoff nach DIN ISO 4590 über eine Geschlossenheit von größer 85%, bevorzugt größer 90 %. Weitere Details zu erfindungsgemäßen Polyurethan-Hartschaumstoffen finden sich im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 6.

Besonders bevorzugt ist der flammgeschützte Polyurethanschaumstoff der Erfindung ein plastisch verformbarer Polyurethanhartschaumstoff oder Polyurethanhalbhartschaumstoff, der vorzugsweise zur Geräuschdämmung im Innenraum oder im Motorraum von Fahrzeugen eingesetzt wird. Solche plastisch verformbare Polyurethanhart-schaumstoffe oder Polyurethanhalbhartschaumstoffe weisen eine hohe Offenzeiligkeit 40

von vorzugsweise größer 50%, besonders bevorzugt größer 80 % und insbesondere größer 90% nach DIN ISO 4590 auf. Plastisch verformbare Polyurethanhartschaumstoffe oder Polyurethanhalbhartschaumstoffe und deren Verwendung als Innenverkleidung in Kraftfahrzeugen ist bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoff-

- 5 handbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 6.5.4.1 . oder in WO 2009203764.

Erfindungsgemäße plastisch verformbare Polyurethan-Hartschaumstoffe oder Polyurethanhalbhartschaumstoffe können, vorzugsweise bei Werkzeugtemperaturen von 10 80 bis 180 °C, besonders bevorzugt von 100 bis 150 °C, plastisch verformt werden.

Als organische Polyisocyanate a) werden vorzugsweise die technisch gut zugänglichen aromatischen Polyisocyanate, besonders bevorzugt Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten (MDI) und Polyphenyl-Polymethylenpolyisocyanaten, sogenanntes Roh-15 MDI, vorteilhafterweise mit einem monomer-MDI-Gehalt von 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 35 bis 55 Gew.-% eingesetzt.

Die Polyisocyanate a) können in Form von Polyisocyanatprepolymeren eingesetzt werden. Diese Polyisocyanatprepolymere sind erhältlich, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (Bestandteil (a-1)) im Überschuss, beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Polyolen (Bestandteil (a-2)), zum Prepolymer umgesetzt werden. Vorzugsweise werden dazu die im Folgenden unter b) beschriebenen Polyole eingesetzt. Gegebenenfalls können der Umsetzung zum Polyisocyanatprepolymer noch Kettenverlängerungsmittel (a-3) zugegeben werden. Als Kettenverlängerungsmittel (a-3) können alle im Folgenden unter c) beschriebenen Kettenverlängerer eingesetzt werden. Vorzugsweise wird dabei das Verhältnis von organischen Polyisocyanaten (a-1) zu Polyolen (a-2) und Kettenverlängerern (a-3) so gewählt, dass das Isocyanatprepolymer einen NCO-Gehalt von 10 bis 28 %, besonders bevorzugt von 14 bis 24 % aufweist.

Geeignet als organisches Polyisocyanat a) sind auch die Isocyanurat-, Biuret-, Carbodiimid- und/oder vorzugsweise Urethangruppen enthaltende Roh-MDI Modifikationen. Außerdem kann es für besondere Anwendungsgebiete zweckmäßig sein, dem 35 Roh-MDI untergeordnete Mengen, beispielsweise bis maximal 10 Gew.-%, Toluylendiisocyanate-Isomerengemische und/oder gegebenenfalls mit Biuret-, Carbodiimid- und/oder Urethangruppen modifiziertes 4,4' - und/ oder 2,4' -MDI zu zusetzen.

Als polymere Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven 40 Wasserstoffatomen (b) und einem Molekulargewicht von mindestens 500 g/mol können alle zur Polyurethanherstellung bekannten Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von mindestens 500 g/mol einge-

setzt werden. Diese weisen beispielsweise eine Funktionalität von 2 bis 8 und einem Molekulargewicht von 400 bis 12000 auf. So können beispielsweise Polyetherpolyamine und/oder Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole oder Mischungen daraus, verwendet werden.

5

Die bevorzugt zur Anwendung kommenden Polyole sind Polyetherole und/oder Polyesterole mit Molekulargewichten zwischen 500 und 12000, bevorzugt 500 bis 6000, insbesondere 500 bis weniger als 3000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4.

10

Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyetherole, werden nach bekannten Verfahren hergestellt. Beispielsweise können sie durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kalium- hydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren

15 und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome aufweist, oder durch kationische Polymerisation mit Lewisäuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a., oder Bleicherde als Katalysatoren hergestellt werden. Ebenso können Polyetherpolyole durch Doppelmetallcyanidkatalyse aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im 20 Alkylenrest hergestellt werden. Auch tertiäre Amine können als Katalisator eingesetzt werden, beispielsweise Triethylamin, Tributylamin, Trimethylamin, Dimethylethanolamin, Imidazol oder Dimethylcyclohexylamin. Für spezielle Einsatzzwecke können auch monofunktionelle Starter in den Polyetheraufbau eingebunden werden.

25 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.

30 Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, 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-Propylenediamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylenediamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, 35 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluylenediamin (TDA) und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'- Diaminodiphenylmethan (MDA) und polymerisches MDA. Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin, Trialkanolamine, wie z. B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vor- 40 zugsweise verwendet werden mehrwertige Alkohole, wie Ethandiol, 1,2- und 2,3-Propandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin,

Trimethylolpropan; Pentaerythrit, Sorbitol und Saccharose, und Mischungen davon. Die Polyetherpolyole können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

- 5 Polyesterole werden z.B. hergestellt aus Alkandicarbonsäuren und mehrwertigen Alko-  
holen, Polythioetherpolyolen, Polyesteramiden, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetalen  
und/oder hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonaten, vorzugsweise in Ge-  
genwart eines Versterungskatalysators. Weitere mögliche Polyole sind beispielsweise  
im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993,  
Kapitel 3.1 angegeben.
- 10 Die bevorzugt zur Anwendung kommenden Polyesterole können beispielsweise aus  
Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffat-  
omen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen  
beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutar-  
15 säure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Di-  
carbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbon-  
säuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und  
Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es  
gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Di-  
20 carbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alko-  
holrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele  
für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoff-  
atomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-  
1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol,  
25 Triole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Glycerin und Trimethylolpropan und als  
höherwertiger Alkohol Pentaerythrit. Je nach den gewünschten Eigenschaften können  
die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander  
verwendet werden.
- 30 Als Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel c) können Substanzen mit  
einem Molekulargewicht von vorzugsweise kleiner 500 g/mol, besonders bevorzugt von  
60 bis 400 g/mol eingesetzt werden, wobei Kettenverlängerer 2 gegenüber Isocyanan-  
35 ten reaktive Wasserstoffatome und Vernetzungsmittel 3 gegenüber Isocyanat reaktive  
Wasserstoffatome aufweisen. Diese können einzeln oder bevorzugt in Form von Mi-  
schungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diole und/oder Triole mit Moleku-  
larkgewichten kleiner als 500, besonders bevorzugt von 60 bis 400 und insbesondere 60  
bis 350 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, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol und  
40 Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol,  
Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan,  
Glycerin und Trimethylolpropan, und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyal-

kylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle. Besonders bevorzugt werden als Vernetzer (c) niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid, besonders bevorzugt Ethylen und trifunktionellen Startern, insbesondere 5 Glycerin, eingesetzt.

Der Anteil an Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel c) am Gesamtgewicht der Komponenten b) bis f) beträgt, falls vorhanden, vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 40 Gew.-% und insbesondere 4 bis 15 Gew.-%.

10

Wenn es sich bei den erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen um plastisch verformbare Polyurethanhartschaumstoffe oder Polyurethanhalbhartschaumstoffe handelt, werden vorzugsweise Polyetherole als polymere Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) eingesetzt. Besonders bevorzugt enthalten diese mindestens ein di- bis trifunktionelles Polyoxyalkylenpolyol (b1) mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 40 und einem Anteil an primären Hydroxylgruppen von größer 70 %. Dabei enthält das Polyoxyalkylenpolyol (b1) vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Propylenoxid.

20

Insbesondere zur Herstellung von plastisch verformbaren Polyurethanhalbhartschaumstoffen kann neben dem Polyoxyalkylenpolyol (b1) ein Polyoxyalkylenpolyol (b2) eingesetzt werden, das eine Funktionalität von 2 bis 4, eine Hydroxylzahl von 25 bis 60, einen Anteil von primären OH-Gruppen von größer als 70 %, bevorzugt größer als 80 25 %, jeweils Bezogen auf die Gesamtzahl an OH-Gruppen, und einen Gehalt an Ethylenoxyd von vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 Gew.-% bis 95 % aufweist.

30

Weiter wird zur Herstellung eines plastisch verformbaren Polyurethanhartschaumstoffs oder Polyurethanhalbhartschaumstoffs mindestens ein 2 bis 4-funktionelles Polyoxyalkylenpolyol (c1) mit einer Hydroxylzahl von 150 bis 650 und einem Anteil an primären Hydroxylgruppen von größer 80 % eingesetzt, wobei die Polyhydroxyverbindung (c1) vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% Ethylenoxid enthält. Vorzugsweise wird neben der Komponente c1 noch eine weitere 35 Komponente (c2) eingesetzt, die eine Funktionalität von 3 und ein Molekulargewicht von vorzugsweise kleiner als 200 g/mol und besonders bevorzugt kleiner als 150 g/mol aufweist.

40

Dabei ist der Anteil der Komponenten (b1), (b2), (c1) und (c2), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) und (c) vorzugsweise größer als 60 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 80 Gew.-% und insbesondere größer als 90 Gew.-%.

Dabei liegt der Gewichtsanteil der Komponenten (b1), (b2), (c1) und (c2), bezogen auf

das Gesamtgewicht dieser Komponenten bei 25 bis 50 Gew.-% (b1), 15 bis 30 Gew.-% (b2), 25 bis 50 Gew.-% (c1) und 0 bis 10 Gew.-% (c2).

5 Als Flammenschutzmittel (d) werden Flammenschutzmittel eingesetzt, die Blähgraphit und oligomeres Organophosphorflammschutzmittel enthalten.

Blähgraphit oder expandierbarer Graphit ist allgemein bekannt. Dieser enthält ein oder mehrere expandierbare Mittel, sodass eine unter den Bedingungen eines Feuers eine beträchtliche Ausdehnung erfolgt. Blähgraphit wird durch bekannte Verfahren hergestellt. Dabei wird Graphit üblicherweise zunächst mit Oxidationsmitteln, wie Nitraten, Chromaten, Peroxiden, oder durch Elektrolyse modifiziert, um die Kristallschichten zu öffnen und anschließend werden Nitrate oder Sulfate in den Graphit eingelagert, welche unter gegebenen Bedingungen eine Expansion bewirken können.

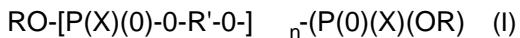
15 Die Menge des expandierbaren Graphits, die in den erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyurethanschaumstoffen eingesetzt wird, ist üblicherweise geringer als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (g). Vorzugsweise werden 1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 4 bis 9 Gew.-% Blähgraphit, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (g), eingesetzt.

20 Das oligomere Organophosphor-Flammschutzmittel enthält vorzugsweise einen Phosphorgehalt von nicht weniger als 5 Gew.-% und in bevorzugten Ausführungsformen mindestens 3 Phosphatester-Einheiten. Dabei umfassen „Phosphorester-Einheiten“ Phosphatester-Einheiten und Phosphonatester-Einheiten. Damit umfassen die erfindungsgemäßen oligomeren Organophosphorflammschutzmittel Strukturen mit reinen Phosphonat-Einheiten, mit reinen Phosphat-Einheiten sowie mit Phosphonat- und Phosphat-Einheiten.

25 Der hierin verwendete Begriff "Oligomer" bedeutet, dass Organophosphor-Flammschutzmittel, die nur eine oder nur zwei Phosphorester-Einheiten aufweisen, ausgeschlossen sind. Ein Organophosphor-Flammschutzmittel dieses Typs ist ganz allgemein in US 4,382,042 beschrieben. Dabei sind Organophosphor-Flammschutzmittel, die keine Halogenatome enthalten, bevorzugt. Diese bevorzugten Organophosphatoligomeren können durch Reaktion von Phosphorpentoxid mit dem ausgewählten Trialkylphosphat, zum Beispiel mit Triethylphosphat, hergestellt werden, um einen Polyphosphatester zu bilden, der P-O-P-Bindungen enthält, die dann mit Epoxid, z.B. mit Ethylenoxid zur Reaktion gebracht werden, um das gewünschte Produkt zu bilden. Dieses bevorzugte oligomere Organophosphor-Flammschutzmittel 30 weist die Formel (I) auf:

35

40



- wobei n für eine natürliche Zahl von 2 bis 25, vorzugsweise 2 bis 20, X unabhängig voneinander für -R oder -OR, bevorzugt ausschließlich -OR, steht und R unabhängig voneinander für einen organischen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Hydroxyalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, 5 und R' für eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Dabei werden vorzugsweise solche oligomeren Organophosphorflammschutzmittel eingesetzt, die unterschiedliche Werte für n aufweisen, wobei besonders bevorzugt der Zahlenmittelwert für n 2 bis 20 beträgt.
- 10 Besonders bevorzugte oligomere Phosphate umfassen Ethyl- und Ethylengruppen als die Alkyl- und Alkylenreste, weisen eine Hydroxy-Funktionalität von nicht mehr als 30 mg KOH/g, eine Säurezahl von nicht mehr als ca. 2,5 mg KOH/g und einen Phosphorgehalt von ca. 15 bis ca. 25 Gew.-% auf. Diese sind hierin nachfolgend als "PEEOP" (oder als "Poly(ethylethyleneoxy)phos-phat") bezeichnet. Ein im Handel erhältliches Beispiel eines oligomeren Organophosphor-Flammschutzmittels ist FYROL® 51 von Akzo Nobel Chemicals Inc., das mit einem Mehrstufenverfahren aus Dimethylmethylphosphonat, Phosphorpentoxid, Ethylenglykol und aus Ethylenoxid hergestellt wird. Ein weiteres bevorzugtes, im Handel erhältliches oligomeres Organophosphor-Flammschutzmittel ist "FYROL ® PNX. Dabei handelt es sich um einen oligomeren Phosphatester der Formel RO-[P(OR)(0)-0-R'-0-]<sub>n</sub>-(P(0)(OR)<sub>2</sub>, worin der Zahlengemittelwert von n im Bereich von ca. 2 bis 20 liegt, R für Ethyl und R' Ethylen steht. Es weist bevorzugt einen Phosphorgehalt von ca. 19 Gew.-% und eine Viskosität bei 25°C von ca. 2000 mPas auf.
- 20 25 Der Gehalt des oligomeren Organophosphor-Flammschutzmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (g) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.
- Neben den oligomeren Organophosphor-Flammschutzmitteln und Blähgraphit können 30 einzelne oder mehrere, beliebige, üblicherweise für Polyurethane eingesetzte Flammenschutzmittel verwendet werden. Diese umfassen halogensubstituierte Phosphate, wie Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat und/oder anorganische Flammschutzmittel, wie roter Phosphor, 35 Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat und/oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin
- Vorzugsweise enthalten die Flammschutzmittel (d) keine Halogengruppen aufweisende 40 Verbindungen. Besonders bevorzugt weisen die Flammschutzmittel (d) neben dem oligomeren Organophosphorflammschutzmittel und Blähgraphit weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flammschutzmittel (d), weitere Flammschutzmittel. Insbesondere enthalten

die Flammenschutzmittel (d) neben dem oligomeren Organophosphorflammschutzmittel und Blähgraphit keine weiteren Flammeschutzmittel.

Als Treibmittel (e) wird vorzugsweise Treibmittel, enthaltend Wasser, eingesetzt. Als 5 Treibmittel (e) können neben Wasser noch allgemein bekannte chemisch und/oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. 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-10 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 Alkane, wie Perfluorhexan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und Ether, Ester, Ketone und/oder Acetale, beispielsweise (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 15 Kohlenstoffatomen, oder Fluorkohlenwasserstoffe, wie Solkane® 365 mfc der Firma Solvay Fluorides LLC. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Treibmittel (e) Wasser als alleiniges Treibmittel eingesetzt.

Der Gehalt an Wasser beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 1 bis 10 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (f).

Zu den Katalysatoren (f) gehören Verbindungen, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere Hydroxylgruppen, enthaltenden Polyhydroxyverbindungen b) 25 sowie des chemischen Treibmittels mit den organischen Polyisocyanaten a) beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn(II)-salze von organischen Carbonsäuren, beispielsweise Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethyl-hexanoat, Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, beispielsweise Dibutylzinndiacetat, 30 Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat, Dioctylzinndiacetat sowie tertiäre Amine wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methylimidazol, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutylenediamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexylendiamin-1,6, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-35 (dimethylaminopropyl)-harnstoff Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-[3,3,0]-octan, 1,4-Daza-bicyclo-[2,2,2]-octan, und Alkanolaminverbindungen wie Triethanolamin, Tris-isopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Als Katalysatoren kommen weiter in Betracht: Tris-(dialkylamino)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylamino)-s-40 hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumsalze wie beispielsweise N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxy-propyl)-formiat, N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxy-propyl)-2-ethyl-hexanoat, Tetraalkyl-ammoniumhydroxide wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide wie

Natriumhydroxid, Alkalialkoholate wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkali- oder Erdalkalisalze von Fettsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls Seitenständigen OH-Gruppen.

- 5 Beispielsweise können gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige tertiäre Amine wie beispielsweise N,N-Dimethylaminopropylamin, Bis-(Dimethylaminopropyl)-amin, N,N-Dimethylaminopropyl-N'-methyl-ethanolamin, Dimethylaminoethoxyethanol, Bis-(Dimethylaminopropyl)amino-2-propanol, N,N-Dimethylaminopropyl-dipropanolamin, N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethyl-bisaminoethylether, N,N-
- 10 Dimethylaminopropylharnstoff, N-(2-Hydroxypropyl)-imidazol, N-(2-Hydroxyethyl)-imidazol, N-(2-Aminopropyl)-imidazol und/oder die in EP-A 0 629 607 beschriebenen Umsetzungsprodukte aus Acetessigsäureethylester, Polyetherpolyolen und 1-(Dimethylamino)-3-amino-propan als Katalysator e) verwendet werden.
- 15 Als Hilfsmittel und Zusatzstoffe (g) können Schaumstabilisatoren, Zellöffner, oberflächenaktive Substanzen, Reaktionsverzögerer, Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, fungistatisch und bakteriostatisch wirksame Substanzen, Pigmente und Farbstoffe sowie die an sich bekannten üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe eingesetzt werden.
- 20 Als Schaumstabilisatoren werden vorzugsweise Siliconbasierte Schaumstabilisatoren verwendet. Weiter können Siloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere, Organopolysiloxane, ethoxylierte Fettalkohole und Alkylphenole und Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester als Schaumstabilisatoren verwendet werden.
- 25 Als Zellöffner wirken beispielweise Paraffine, Polybutadiene, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane.
- 30 Als Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse werden meist Antioxidantien eingesetzt. Dies können beispielsweise sterisch gehinderten Phenole, HALS-Stabilisatoren (hindered amine light stabilizer), Triazine, Benzophenone und der Benztotriazole sein.
- 35 Als oberflächenaktive Substanzen kommen beispielsweise Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und eine Phasenstabilität der Polyolkomponente über längere Zeiträume gewährleisten. Diese sind gegebenenfalls auch geeignet, 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 Dinaphthylmethanidisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und

andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Parafinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnussöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaums eignen sich ferner olij-  
5 gomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen.

Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyhydroxyl Verbindungen b), eingesetzt.

10

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, könne die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Be-  
schwerungsmittel zugegeben werden. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anor-  
ganische Füllstoffe wie z. B. silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie  
15 Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Zeolithe, Talkum; Metalloxide,  
wie z. B. Kaolin, Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Titanoxide und Eisenoxide, Metall-  
salze wie z. B. Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid,  
Zinksulfid sowie Glaspartikel. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Be-  
tracht: Russ, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und polymermodifizierte  
20 Polyoxyalken-polyole.

Nähere Angaben über Verwendungs- und Wirkungsweise der oben genannten Hilfsmittel und Zusatzmittel sowie weitere Beispiele sind z. B. im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.4 angegeben.

25

Organische Polyisocyanate (a), polymeren Verbindungen mit mindestens zwei gegen-  
über Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b), Kettenverlängerungs- und/oder  
Vernetzungsmittel (c), Flammschutzmittel (d), Treibmittel (e), Katalysatoren (f) und ge-  
gebenenfalls Hilfsmittel und Zusatzstoffe (g) werden vorzugsweise in solchen Mengen  
30 zur Umsetzung gebracht, dass der Isocyanatindex im Bereich von 60 bis 400, beson-  
ders bevorzugt von 80 bis 150 liegt. Bei der Herstellung der plastisch verformbaren  
Polyurethanschaumstoffe liegt der Isocyanatindex vorzugsweise bei 95 bis 130, be-  
sonders bevorzugt 98 - 118.

35

Dabei wird unter Isocyanatindex im Rahmen der vorliegenden Erfindung das stöchio-  
metrische Verhältnis von Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen, multi-  
pliziert mit 100, verstanden. Unter mit Isocyanat reaktiven Gruppen werden dabei alle  
in der Reaktionsmischung enthaltenen, mit Isocyanat reaktiven Gruppen, einschließlich  
chemischer Treibmittel, verstanden, nicht aber die Isocyanatgruppe selbst.

40

Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyurethanschaumstoffe werden vor-  
zugsweise nach dem one shot-Verfahren in Form von großen Schaumstoffblöcken

kontinuierlich in Blockschaumanlagen oder diskontinuierlich in offenen Schaumstoff-Formwerkzeugen hergestellt. Bei Verwendung einer Mischkammer mit mehreren Zulaufdüsen können die Ausgangskomponenten einzeln zugeführt und in der Mischkammer intensiv vermischt werden. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach 5 dem 2-Komponenten-Verfahren zu arbeiten und als sogenannte Komponente A ein Gemisch aus der Mischung der polymeren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b), Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (c), Flammschutzmittel (d), Treibmittel (e), Katalysatoren (f) und gegebenenfalls Hilfsmittel und Zusatzstoffe (g) zu verwenden und als sogenannte Komponente B die organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanate (a) einzusetzen. Da die A- und B-Komponenten sehr gut lagerstabil sind, können sie in dieser 10 Form einfach transportiert und brauchen vor der Verarbeitung nur noch in den entsprechenden Mengen intensiv gemischt werden. Die Vermischung der Aufbaukomponenten (a) bis (g) oder der Komponenten (A) und (B) kann mit Hochdruck- oder Niederdruck- 15 Verarbeitungsanlagen durchgeführt werden.

Zur Herstellung der flammgeschützten Polyurethanschaumstoffe werden die beschriebenen Ausgangsstoffe, zweckmäßigerweise in Form der Komponenten A und B, bei Temperaturen von ungefähr 15 bis 60 °C, vorzugsweise 20 bis 40 °C gemischt und 20 danach die Reaktionsmischung in offenen, gegebenenfalls temperierten Formwerkzeugen oder in kontinuierlich arbeitenden Blockschaumanlagen aufschäumen gelassen.

Die erhaltenen Polyurethanschaumstoffe besitzen in Abhängigkeit von der verwendeten Treibmittelmenge Dichten von 5 bis 50 g/L, vorzugsweise von 5 bis 30 g/L und besonders bevorzugt 5 bis 20 g/L. Die Produkte zeigen gleichzeitig eine sehr gute Hydrolysebeständigkeit.

Aus den erhaltenen Polyurethanschaumstoffblöcken, können falls erforderlich, entsprechend den herzstellenden Formkörper dimensionierte Schaumstoffblöcke geschnitten und diese in PU-Hartschaumstoffplatten mit einer Dicke von 4 bis 50 mm, vorzugsweise 6 bis 30 mm und insbesondere von 6 bis 20 mm gespalten werden. Hierzu geeignet sind alle technisch üblichen Spaltvorrichtungen, wobei in der Praxis vorzugsweise Horizontalspaltanlagen mit umlaufenden Bandmesser verwendet werden.

Erfindungsgemäße Polyurethanschaumstoffe zeigen ein vorteilhaftes Brandverhalten und sind stabil zu verarbeiten, das heißt, es tritt beispielsweise weniger Schrumpf auf, als bei üblichen Flammschutzmittelkombinationen. Insbesondere offenzellige Polyurethanhalbartschaumstoffe oder Polyurethanhartschaumstoffe mit einer geringen Dichte von vorzugsweise kleiner 50 g/L, besonders bevorzugt 5 bis 30 g/L und insbesondere 5 bis 20 g/L sind bei deren Herstellung anfällig gegenüber Schrumpf. Dabei

zeigt sich überraschenderweise, dass diese Schaumstoffe bei Einsatz der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel weniger oder gar nicht schrumpfen. Weiter emittieren die erfindungsgemäßen plastisch verformbaren Polyurethanschaumstoffe beim thermoplastischen Verarbeiten im Wesentlichen keine Halogenwasserstoffe.

5

Die erfindungsgemäßen Polyurethanschaumstoffe eignen sich hervorragend für den Einsatz in Fahrzeugen, insbesondere im Automobilinnenbereich als Verkleidung von Wänden, Türen und Dächern oder im Motorraum. Dabei zeigen die erfindungsgemäß bevorzugten plastisch verformbaren Polyurethanschaumstoffe eine hervorragende

10 Schallabsorption.

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht werden.

Ausgangsmaterialien:

15

Polyol A: Polyetherol mit einer OH-Zahl 28 mgKOH/g und einer Funktionalität von 2.7 auf Basis von Ethylenoxyd und Propylenoxyd, einem Propylenoxydgehalt von 84% und einem Ethylenoxydgehalt von 14 %

Polyol B: Polyetherol mit einer OH-Zahl 535 mgKOH/g und einer Funktionalität von 3 auf Basis von Ethylenoxyd

Polyol C: Polyetherol mit einer OH-Zahl 42 mgKOH/g, einer Funktionalität von 2.7 auf Basis von Ethylenoxyd

DC 198: DABCO DC1 98 Zellstabilisator der Firma Air Products

Kosmos 29: Katalysator der Firma Evonik

25

Flammenhemmenden Mittel

Blähgraphit: Expandierbares Graphit der Firma LÜH

TEP: Triethylphosphate der Firma ICL Industrial Products

Reofos® 50: Isopropyliertes Triarylphosphat der Firma Chemtura

30 Fyrol® PNX: oligomerer Phosphatester der Firma ICL Industrial Products

Isocyanat: 60 Teile Lupranat M 20W (Polymer-MDI mit NCO Gehalt 31,2) und 40 Teile Lupranat MI (Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI mit NCO Gehalt von 33,2)

35 Die Mischung A wurde durch Abmischung von folgenden Komponenten vorbereitet:

37,4 Tl. Polyol A

35 Tl. Polyol B

23 Tl. Polyol C

4,6 Tl. Glycerin

40

Folgende Rezepturen wurden in einer 125 l Box hergestellt, wobei der Isocyanatindex auf 104 eingestellt wurde:

	V 1	V2	V3	V4	B 1	B2
Mischung A	70.7	85.7	80.7	60.7	65.7	60.7
Wasser	8	8	8	8	8	8
DC 198	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Kosmos 29	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>Flammschutzmittel</b>						
Blähgraphit	20	-	-	20	20	20
Reofos 50	-	-	-	10	-	-
Fyrol PNX	-	5	10	-	5	10
Total	100	100	100	100	100	100
<b>Isocyanate</b>						
Isocyanat	157	165	163	152	155	152
Gew.-% P	-	0.3	0.7	0.3	0.3	0.7
<b>Eigenschaften</b>						
Startzeit (s)	40	40	40	33	38	38
Fadenzeit (s)	74	100	99	68	80	84
Dichte <sup>1</sup> (g/L)	15.3	15.6	15.0	15.8	16.2	15.7
Stauchhärte <sup>2</sup> (kPa) 40%	29.2	-	-	32.0	33.2	33.1

<sup>1</sup> DIN EN ISO 845

<sup>2</sup> DIN EN ISO 3386

5 Versuche, Triethylphosphat als Flammschutzmittel einzusetzen, führten zu starkem Schrumpf.

#### Brandprüfungen

#### 10 ISO 3795

	V 1	V2	V3	V4	B 1	B2
Brandstrecke vor Startlinie (mm)	28	254	35	15	11	12
	27	254	30	17	13	10
	29	254	56	19	15	10
	33	254	36	14	12	11
	38	254	27	24	16	8
<b>Mittelwert (mm)</b>	<b>31</b>	<b>254</b>	<b>37</b>	<b>18</b>	<b>13</b>	<b>10</b>

#### California Test 117

	V 1	V2	V3	V4	B 1	B2
zerstörte Länge (mm)	4	-	-	4	3	2
Nachbrennzeit (s)	5	-	-	4	0	0

16

10	-	-	0	0	0
>10	-	-	3	0	0
>10	-	-	7	0	0
>10	-	-	5	0	0
<b>Mittelwert (s)</b>	<b>&gt;10</b>	-	-	<b>4</b>	<b>0</b>

Weiter wurden Probenkörper gemäß den Versuchen V1, V4, B1 und B2 dem Volkswagen-Test PV3357 unterzogen. Dazu wurden die Probeplatten einmal waagrecht gelagert, so dass die Beflammmung an der Fläche erfolgt und einmal senkrecht, so dass die

- 5 Beflammmung an der Kante erfolgt gelagert. Bei der Flächenbeflammmung wird zur Beflammmung ein Bunsenbrenner mit lodernder gelber Flamme und einer Flammenhöhe von 100 mm eingesetzt, wobei der Abstand Probenplatte zu Gasaustrittsöffnung des Bunsenbrenners 90 mm beträgt. Bei der Kantenbeflammmung wird zur Beflammmung ein Bunsenbrenner mit lodernder gelber Flamme und einer Flammenhöhe von 40 mm eingesetzt, wobei der Abstand Probenplatte zu Gasaustrittsöffnung des Bunsenbrenners 10 30 mm beträgt. Dabei wird als Brennzeit die Zeitdifferenz von Entzündung der Probe bis zu deren Erlöschen angegeben.

	V1	V4	B1	B2
<b>Kantenbeflammmung – Kurzzeit (15 Sekunden)</b>				
Brennzeit (s)	14	15	10	10
Geschädigter Bereich Höhe (mm)	160	110	100	70
<b>Kantenbeflammmung – Langzeit (10 Minuten)</b>				
Brennzeit (s)	39	28	26	16
Geschädigter Bereich Höhe (mm)	170	130	100	100
<b>Flächenbeflammmung - Kurzzeit (15 Sekunden)</b>				
Brennzeit (s)	14	14	10	10
Geschädigter Bereich Ø (mm)	120	110	65	60
<b>Flächenbeflammmung – Langzeit (10 Minuten)</b>				
Brennzeit (s)	15	19	7	8
Geschädigter Bereich Ø (mm)	130	90	80	90
<b>Mittelwert (mm)</b>	<b>145</b>	<b>110</b>	<b>86</b>	<b>80</b>

15 0 : Durchmesser

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines flammgeschützten Polyurethanschaumstoffs mit einer Dichte von 5 bis 50 g/L, bei dem man

- 5 a) organisches Polyisocyanat mit
- b) polymeren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen
- c) gegebenenfalls Kettenverlängerungs und/oder Vernetzungsmittel,
- d) Flammschutzmittel,
- 10 e) Treibmittel,
- f) Katalysatoren und gegebenenfalls
- g) Hilfsmittel und Zusatzstoffe

zu einer Reaktionsmischung vermischt und diese Reaktionsmischung ausreaktieren lässt, wobei das Flammschutzmittel (d) Blähgraphit und oligomeres Organophosphorflammschutzmittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oligomere Organophosphorflammschutzmittel mindestens 3 Phosphoresterinheiten und mindestens 5 Gew.-% Phosphor, bezogen auf das Gesamtgewicht des oligomeren Organophosphorflammschutzmittels, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das oligomere Organophosphorflammschutzmittel die allgemeine Formel (I)



aufweist, wobei n für eine natürliche Zahl von 2 bis 25, -X unabhängig voneinander für -OR oder -R steht, -R unabhängig voneinander für einen organischen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Hydroxyalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und R' für eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass X für -OR steht.

35 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass -R für einen Ethylrest und -R' für einen Ethylenrest steht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das oligomere Organophosphorflammschutzmittel eine Mischung aus zwei oder mehreren Verbindungen der Formel (I) ist, die sich durch unterschiedliche Werte für n unterscheiden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Blähgraphit, 1 bis 15 Gew.-% und der Anteil an oligomerem Organophosphorflammschutzmittel 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (g), beträgt.  
5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die polymeren Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen (b) Polyetherole enthält.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Polyisocyanat (a) eine Mischung aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel (e) Wasser ist.  
15
11. Flammgeschützter Polyurethanschaumstoff, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 20 12. Verwendung eines Polyurethanschaumstoffs nach Anspruch 11 in Fahrzeugen zur Schallisolierung von Wänden, Türen und Dächern oder im Motorraum.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/075138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08G18/48	C08G18/66	
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 C08J C08K		
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 , 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 39 09 017 C (METZELER SCHAUM) 12 April 1990 (1990-04-12) example 1 -----	1-12
A	US 4 839 393 A (BUCHANAN MICHAEL S [US] ET AL) 13 June 1989 (1989-06-13) column 3, lines 9-11 -----	1-12
A	DE 197 02 760 A1 (JOACHIM GLUSKE FA [DE] ) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application column 4, line 58 - column 5, line 17 ----- -/- -	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1 March 2013	19/03/2013	
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  Lanz , Sandra	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/075138

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	<p>WO 02/079315 AI (AKZO NOBEL NV [NL] ;      WILLIAMS BARBARA A [US] ; DE KLEINE      LAMBERTUS A [NL])      10 October 2002 (2002-10-10)      cited in the application      table A</p> <p>-----</p> <p>EP 0 824 134 AI (TOSOH CORP [JP] )      18 February 1998 (1998-02-18)      example 6</p> <p>-----</p>	1-12
A		1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/075138
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 3909017	CI 12-04-1990	AT AU AU BR DE DE DK EP ES IE JP JP JP RU US Wo ZA	107943 628958 5269290 9005959 3909017 59006294 0414868 0414868 2056453 65369 2732435 H03504738 2040530 5169876 9011318 9000710	T B2 A A CI DI T3 AI T3 BI B2 A CI A B2 17-10-1991 25-07-1995 08-12-1992 04-10-1990 30-01-1991	15-07-1994 24-09-1992 22-10-1990 06-08-1991 12-04-1990 04-08-1994 31-10-1994 06-03-1991 01-10-1994 18-10-1995 30-03-1998 17-10-1991 25-07-1995 08-12-1992 04-10-1990 30-01-1991
US 4839393	A 13-06-1989	CA US	1334778 4839393	C A	14-03-1995 13-06-1989
DE 19702760	AI 30-07-1998	NONE			
wo 02079315	AI 10-10-2002	AT CA CN DE EP JP US WO	391149 2428540 1474852 60133482 1334149 2004519547 2005107500 02079315	T AI A T2 AI A AI AI	15-04-2008 10-10-2002 11-02-2004 20-05-2009 13-08-2003 02-07-2004 19-05-2005 10-10-2002
EP 0824134	AI 18-02-1998	EP US	0824134 6124394	AI A	18-02-1998 26-09-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/075138

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/48 C08G18/66		C08J9/00	C08K5/00
ADD.			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC			
B. RECHERCHIERTE GEBIETE			
Recherchierter MindestprUfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08G C08J C08K			
Recherchierte, aber nicht zum MindestprUfstoff 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 39 09 017 C (METZELER SCHAUM) 12. April 1990 (1990-04-12) Bei spi el 1 -----	1-12	
A	US 4 839 393 A (BUCHANAN MICHAEL S [US] ET AL) 13. Juni 1989 (1989-06-13) Spalte 3, Zeilen 9-11 -----	1-12	
A	DE 197 02 760 A1 (JOACHIM GLUSKE FA [DE] ) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 58 - Spalte 5, Zeile 17 ----- -/- .	1-12	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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  1. März 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  19/03/2013	
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  Lanz , Sandra	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/075138

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENEN UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/079315 AI (AKZO NOBEL NV [NL] ; WI LLIAMS BARBARA A [US] ; DE KLEINE LAMBERTUS A [NL]) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) in der Anmeldung erwähnt Tabelle A -----	1-12
A	EP 0 824 134 AI (TOSOH CORP [JP] ) 18. Februar 1998 (1998-02-18) Bei spi el 6 -----	1-12
1		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/075138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3909017	Cl	12-04-1990	AT AU AU BR DE DE DK EP ES IE JP JP RU US Wo ZA	107943 T 628958 B2 5269290 A 9005959 A 3909017 Cl 59006294 DI 0414868 T3 0414868 AI 2056453 T3 65369 BI 2732435 B2 H03504738 A 2040530 Cl 5169876 A 9011318 AI 9000710 A		15-07-1994 24-09-1992 22-10-1990 06-08-1991 12-04-1990 04-08-1994 31-10-1994 06-03-1991 01-10-1994 18-10-1995 30-03-1998 17-10-1991 25-07-1995 08-12-1992 04-10-1990 30-01-1991
US 4839393	A	13-06-1989	CA US	1334778 C 4839393 A		14-03-1995 13-06-1989
DE 19702760	AI	30-07-1998		KEINE		
wo 02079315	AI	10-10-2002	AT CA CN DE EP JP US wo	391149 T 2428540 AI 1474852 A 60133482 T2 1334149 AI 2004519547 A 2005107500 AI 02079315 AI		15-04-2008 10-10-2002 11-02-2004 20-05-2009 13-08-2003 02-07-2004 19-05-2005 10-10-2002
EP 0824134	AI	18-02-1998	EP US	0824134 AI 6124394 A		18-02-1998 26-09-2000