

(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
3. November 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/103107 A1

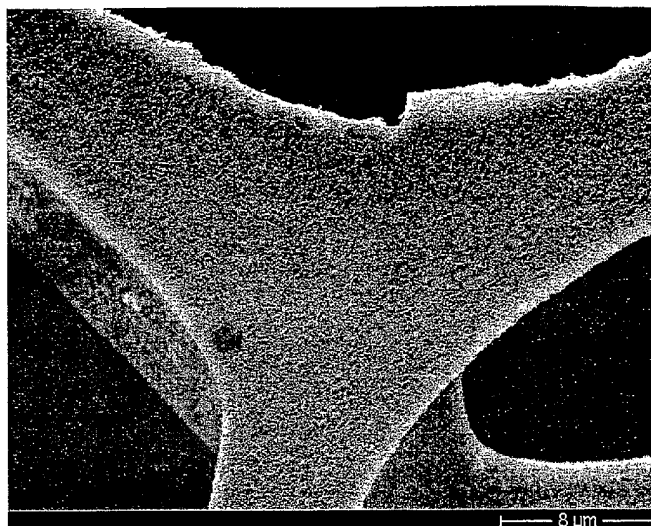
- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/77, 18/79, 12/32, C08J 9/40, 9/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003920
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. April 2005 (14.04.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 019 708.3 20. April 2004 (20.04.2004) DE
10 2005 011 044.4 8. März 2005 (08.03.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STORK, Martin [DE/DE]; August-Bebel-Strasse 85, 68199 Mannheim (DE). EHRENSTEIN, Moritz [DE/DE]; Leuschnerstrasse 28, 67063 Ludwigshafen (DE). BREINER, Thomas [DE/DE]; Finkenstrasse 3, 67105 Schifferstadt (DE). POPPE, Andreas [DE/DE]; Moorstr. 1, 27313 Dörverden (DE). ALTEHELD, Armin [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 85, 55543 Bad Kreuznach (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, 67273 Weisenheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OPEN-CELL FOAM MATERIALS, METHOD FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: OFFENZELIGE SCHAUMSTOFFE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

AA Elektronenmikroskopische Aufnahme von erfindungsgemäßigem Schaumstoff S1



AA...ELECTRON-MICROSCOPICAL IMAGE OF FOAM MATERIAL S1 ACCORDING TO THE INVENTION

(57) Abstract: The invention relates to modified open-cell foam materials having a density ranging from 5 to 1000 kg/m³, an average pore diameter ranging from 1 μm to 1 mm, a BET-surface ranging from 0.1 to 50 m²/g and a sound absorption factor of more than 50 % at a frequency of 2000 Hz and a layer thickness of 50 mm. The inventive foam materials comprise, in the range of 1 to 4000 ppm, based on the weight of the unmodified open-cell foam material, fixed particles (b) having an average diameter (number average) in the range of from 5 nm to 900 nm.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/103107 A1



CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

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

(57) Zusammenfassung: Modifizierte offenzellige Schaumstoffe mit einer Dichte im Bereich von 5 bis 1000 kg/m³, einem mittleren Porendurchmesser im Bereich von 1 µm und 1 mm, einer BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 50 m²/g und einem Schallabsorptionsgrad im Bereich von mehr als 50 % bei einer Frequenz von 2000 Hz bei einer Schichtdicke von 50 mm, enthaltend im Bereich von 1 bis 4000 ppm, bezogen auf das Gewicht des unmodifizierten offenzelligen Schaumstoffs, fixierte Partikel (b) mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 900 nm.

Offenzellige Schaumstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft modifizierte offenzellige Schaumstoffe mit einer Dichte im Bereich von 5 bis 1000 kg/m³, einem mittleren Porendurchmesser im Bereich von 1 µm und 1 mm, einer BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 50 m²/g und einem Schallabsorptionsgrad im Bereich von mehr als 50 % bei einer Frequenz von 2000 Hz bei einer Schichtdicke von 50 mm, enthaltend im Bereich von 1 bis 4000 ppm, bezogen auf das Gewicht des unmodifizierten offenzelligen Schaumstoffs, fixierte Partikel (b) mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 900 nm.

- 10 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer offenzelliger Schaumstoffe und die Verwendung erfindungsgemäßer offenzelliger Schaumstoffe zur Herstellung von Autoteilen, Filtern oder Klimaanlage.

- 20 Schaumstoffe, speziell sogenannte offenzellige Schaumstoffe, finden Anwendungen in zahlreichen Anwendungen. Insbesondere offenzellige Schaumstoffe aus synthetischen Materialien haben sich als vielseitig erwiesen. Genannt seien beispielhaft Sitzkissen, Filtermaterialien, Klimaanlage und Automobilteile. Speziell versucht man, offenzellige Schaumstoffe in Belüftungseinrichtungen von Automobilen einzusetzen, um in Automobilen eine zugfreie Belüftung zu ermöglichen. Bisherige Versuche waren jedoch nicht erfolgreich. So hat man beobachtet, dass die Schallabsorption nicht ausreichend ist und Fahrgäste im Autoinnenraum über eine starke Geräuschbelastung klagen. Weiterhin hat sich die Lebensdauer von bisher bekannten offenzelligen Schaumstoffen als nicht ausreichend erwiesen.

- 30 Aus WO 02/062881 ist bekannt, dass man Oberflächen-modifizierte Nanopartikel mit einem Durchmesser unter 100 nm in Schaum einarbeiten kann, der sich beispielsweise als Bestandteil von Formulierungen für Haarpflege eignen (Seite 19, Zeile 19) oder für andere Körperpflegemittel. Oberflächen-modifizierte Nanopartikel werden gemäß WO 02/062881 – gegebenenfalls mit einem Lösemittel kombiniert – mit einer Mischung versetzt, und anschließend wird geschäumt (Beispiel 1, Seite 24, Zeile 8 ff., Seite 25, Zeile 16 ff., Seite 26, Zeile 15 ff.). Die Oberflächen-modifizierten Nanopartikel nach 35 WO 02/062881 sind also in den Schaum eingebettet und nicht mehr oder nur zu einem geringen Anteil an der Oberfläche des Schaums.

- 40 Die technischen Eigenschaften der aus dem Stand der Technik bekannten Schäume bzw. Schaumstoffe lassen sich jedoch noch verbessern.

Es bestand daher die Aufgabe, Schaumstoffe bereit zu stellen, welche die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Materialien vermeiden. Es bestand weiter-

hin die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung neuer Schaumstoffe bereit zu stellen. Außerdem bestand die Aufgabe, Verwendungen für Schaumstoffe bereit zu stellen, und es bestand die Aufgabe, Verfahren zur Verwendung von Schaumstoffen bereit zu stellen.

5

Demgemäß wurden die eingangs definierten modifizierten Schaumstoffe gefunden, die im Folgenden auch als erfindungsgemäße Schaumstoffe bezeichnet werden.

Bei den erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoffen handelt es sich um offenzellige Schaumstoffe, d.h. um solche Schaumstoffe, in denen mindestens 50% aller Lamellen offen sind, bevorzugt 60 bis 100% und besonders bevorzugt 65 bis 99,9%, bestimmt nach DIN ISO 4590.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoffen um harte Schaumstoffe, das sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Schaumstoffe, die bei einer Stauchung von 40% eine Stauchhärte von 1 kPa oder mehr aufweisen, bestimmt nach DIN 53577.

Erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe haben eine Dichte im Bereich von 5 bis 1000 kg/m³, bevorzugt 6 bis 300 kg/m³ und besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 100 kg/m³.

Erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe weisen einen mittleren Porendurchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 1 µm bis 1 mm auf, bevorzugt 50 bis 500 µm, bestimmt durch Auswertung mikroskopischer Aufnahmen an Schnitten.

Erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe weisen eine BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 50 m²/g auf, bevorzugt 0,5 bis 20 m²/g, bestimmt nach DIN 66131.

Erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe weisen einen Schallabsorptionsgrad von über 50 % auf, bevorzugt mindestens 90 %, in speziellen Fällen bis zu 100 %, gemessen nach DIN 52215 bei einer Frequenz von 2000 Hz und einer Schichtdicke des betreffenden Schaumstoffs von 50 mm.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe einen Schallabsorptionsgrad von über 0,5 auf, in speziellen Fällen bis zu 1, gemessen nach DIN 52212 bei einer Frequenz von 2000 Hz und einer Schichtdicke des betreffenden Schaumstoffs von 40 mm.

40

Erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe enthalten im Bereich von 1 bis 4000 ppm, bezogen auf das Gewicht des entsprechenden unmodifizierten Schaumstoffs, fixierte Partikel (b) mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 900 nm, bevorzugt 6 bis 500 nm und besonders bevorzugt 8 bis 100 nm.

- 5 Bei Partikeln (b) handelt es sich bevorzugt um anorganische Partikel, die chemisch modifiziert sein können. Ganz besonders bevorzugt tragen Partikel (b) funktionelle Gruppen, die zur Anbindung von Partikeln (b) an den unmodifizierten Schaumstoff befähigen. Besonders bevorzugte funktionelle Gruppen sind Isocyanatgruppen, blockiert oder nicht blockiert, Hydroxylgruppen, Methylolgruppen, Aminogruppen, Oxirangruppen, Aziridingruppen, Ketogruppen, Aldehydgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen und Carboxylgruppen, die zur kovalenten Anbindung von Partikeln (b) durch beispielsweise Additionsreaktionen, Kondensationsreaktionen, Kupplungsreaktionen und speziell durch Veretherungsreaktionen oder Veresterungsreaktionen oder Urethanbildungsreaktionen an den unmodifizierten Schaumstoff befähigen. Andere bevorzugte funktionelle Gruppen sind solche, die zur Ausbildung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen von Partikeln (b) mit unmodifiziertem Schaumstoff befähigen, beispielsweise ionische Wechselwirkungen, dipolare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen.

- 20 Beispiele für besonders geeignete anorganische Materialien für Partikel (b) sind:

Metalle, Metallchalcogenide, wie beispielsweise Oxide oder Sulfide, Metallcarbonate, Metallsulfate, beispielsweise: CaCO_3 , Aluminiumoxid, Titandioxid, Calciumsulfid, Calciumselenid, Graphit und insbesondere Siliziumdioxid, beispielsweise als kolloidales Kieselgel oder als pyrogenes Kieselgel. Ganz besonders bevorzugt sind CaCO_3 , Aluminiumoxid, Graphit und insbesondere Siliziumdioxid, beispielsweise als kolloidales Kieselgel oder als pyrogenes Kieselgel.

- 30 Beispiele für besonders geeignete organische Materialien für Partikel (b) sind vernetzte oder unvernetzte Polymere, die durch radikalische, anionische, kationische, metallkatalysierte Polymerisation, durch Polyaddition, Polykondensation oder andere Polymerisationsverfahren hergestellt werden können, beispielsweise Polystyrol, Polyacrylate (MMA, MA), Polybutadien, Polysiloxane, Polycarbonat, Polyester, Polyamide, Polysulfone, Polyetherketone, Polyurethane, Polyoxymethylen, Polyolefine, Aminoplaste, beispielsweise Melamin, Formaldehyd-Harz oder Harnstoff-Formaldehyd-Harze, insbesondere Melamin-Formaldehyd-Harze, weiterhin Epoxidharze, aber auch Polymere aus Naturstoffen, beispielsweise Polysaccharide, Cellulose. Weitere besonders geeignete organische Materialien für Partikel (b) sind beschrieben in: Modern Plastics Handbook, Modern Plastics, Charles A. Harper (Editor in Chief), ISBN 0-07-026714-6, 1999,
- 40 McGraw-Hill.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßen modifizierte Schaumstoffen um solche auf Basis von synthetischem organischen Schaumstoff, beispielsweise auf Basis von organischem unmodifiziertem Schaumstoffen wie beispielsweise Schaumstoffen auf Basis von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Schaumstoffen auf Basis von Phenol-Formaldehyd-Harzen und insbesondere Schaumstoffen auf Basis von Polyurethanen oder Aminoplast-Formaldehyd-Harzen, insbesondere Melamin-Formaldehyd-Harzen, wobei letztere im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Polyurethanschaumstoffe bzw. Melamin-Schaumstoffe bezeichnet werden. Darunter ist zu verstehen, dass man erfindungsgemäße Schaumstoffe aus offenzelligen Schaumstoffen herstellt, die synthetische organische Materialien umfassen, bevorzugt Polyurethanschaumstoffe oder Melamin-Schaumstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer modifizierter Schaumstoffe, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) offenzellige Schaumstoffe mit einer Dichte im Bereich von 5 bis 1000 kg/m³, einem mittleren Porendurchmesser im Bereich von 1 µm und 1 mm, einer BET-Oberfläche von 0,1 bis 50 m²/g und einem Schallabsorptionsgrad von mehr als 50 % bei einer Frequenz von 2000 Hz bei einer Schichtdicke von 50 mm
- (b) mit Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 900 nm

kontaktiert.

Die zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Schaumstoffe (a) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ganz allgemein auch als unmodifizierte Schaumstoffe bezeichnet.

Zur Ausübung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens geht man aus von offenzelligen Schaumstoffen (a), insbesondere von Schaumstoffen, in denen mindestens 50% aller Lamellen offen sind, bevorzugt 60 bis 100% und besonders bevorzugt 65 bis 99,9%, bestimmt nach DIN ISO 4590.

Als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) sind vorzugsweise harte Schaumstoffe, das sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Schaumstoffe, die bei einer Stauchung von 40% eine Stauchhärte von 1 kPa oder mehr aufweisen, bestimmt nach DIN 53577.

Als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) haben eine Dichte im Bereich von 5 bis 1000 kg/m³, bevorzugt 6 bis 300 kg/m³ und besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 100 kg/m³.

- 5 Als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) weisen einen mittleren Porendurchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 1 µm bis 1 mm auf, bevorzugt 50 bis 500 µm, bestimmt durch Auswertung mikroskopischer Aufnahmen an Schnitten.

- 10 Als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) weisen eine BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 50 m²/g auf, bevorzugt 0,5 bis 20 m²/g, bestimmt nach DIN 66131.

- 15 Als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) weisen einen Schallabsorptionsgrad von über 50 % auf, gemessen nach DIN 52215 bei einer Frequenz von 2000 Hz und einer Schichtdicke des betreffenden Schaumstoffs (a) von 50 mm.

- 20 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) einen Schallabsorptionsgrad von über 0,5 auf, gemessen nach DIN 52212 bei einer Frequenz von 2000 Hz und einer Schichtdicke des betreffenden Schaumstoffs (a) von 40 mm.

- 25 Als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) können beliebige geometrische Formen aufweisen, beispielsweise Platten, Kugeln, Zylinder, Pulver, Würfel, Flocken, Quader, Satteltkörper, Stangen oder quadratische Säulen. Die Größenabmessungen von als Ausgangsmaterial eingesetzten Schaumstoffen (a) sind unkritisch.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man von Schaumstoffen (a) aus synthetischem organischen Material aus, bevorzugt von Polyurethanschaumstoffen oder von Melamin-Schaumstoffen.

- 35 Als Ausgangsmaterial zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Polyurethanschaumstoffe sind als solche bekannt. Ihre Herstellung gelingt beispielsweise durch Umsetzung von

- i) einem oder mehreren Polyisocyanaten, d.h. Verbindungen mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen,
- ii) mit einer oder mehreren Verbindungen mit mindestens zwei Gruppen, die gegenüber Isocyanat reaktiv sind, in Gegenwart von
- iii) einem oder mehreren Treibmitteln,
- iv) einem oder mehreren Startern
- 40 v) und einem oder mehreren Katalysatoren sowie
- i) sogenannten Zellöffnern.

Dabei können Starter iv) und Treibmittel iii) identisch sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate i) sind an sich bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und vorzugsweise aromatische mehrwertige Verbindungen mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt:

C₄-C₁₂-Alkylendiisocyanate, vorzugsweise Hexamethylen-1,6-diisocyanat;
10 cycloaliphatische Diisocyanate, wie z.B. Cyclohexan-1,3- und Cyclohexan-1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI),
vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und entsprechende Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und entsprechende Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und
15 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen von Roh-MDI mit Toluylendiisocyanaten. Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Als Beispiele für ii) Verbindungen mit mindestens zwei Gruppen, die gegenüber Isocyanat reaktiv sind, seien Di- und Polyole, insbesondere Polyetherpolyole (Polyalkylenglykole), die nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise
25 durch Alkalimetallhydroxid-katalysierte Polymerisation von einem oder mehreren Alkylnoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid erhältlich sind.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen ii) sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol.

Als Treibmittel iii) sind geeignet: Wasser, inerte Gase, insbesondere Kohlendioxid, und
35 sogenannte physikalische Treibmittel. Bei physikalischen Treibmitteln handelt es sich um gegenüber den Einsatzkomponenten inerte Verbindungen, die zumeist bei Raumtemperatur flüssig sind und bei den Bedingungen der Urethanreaktion verdampfen. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt dieser Verbindungen unter 110°C, insbesondere unter 80 °C. Zu den physikalischen Treibmitteln zählen auch inerte Gase, die in die
40 Einsatzkomponenten i) und ii) eingebracht bzw. in ihnen gelöst werden, beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgase.

Geeignete bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen werden zumeist ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, Fluoralkane mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, und Tetraalkylsilane mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Tetramethylsilan.

Als Beispiele seien genannt: Propan, n-Butan, iso- und Cyclobutan, n-, iso- und Cyclopentan, Cyclohexan, Dimethylether, Methylethylether, Methyl-tert.-butylether, Ameisensäuremethylester, Aceton sowie fluorierte Alkane, die in der Troposphäre abgebaut werden können und deshalb für die Ozonschicht unschädlich sind, wie Trifluormethan, Difluormethan, 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1,1-Trifluor-2,2,2-trichlorethan, 1,1,2-Trifluor-1,2,2-trichlorethan, Difluorethane und Heptafluorpropan. Die genannten physikalischen Treibmittel können allein oder in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden.

Der Einsatz von Perfluoralkanen zur Erzeugung feiner Zellen ist aus EP-A 0 351 614 bekannt.

Als Starter iv) sind beispielsweise geeignet: Wasser, organische Dicarbonsäuren, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. gegebenenfalls N-mono- und N,N-dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethyldiamin, Anilin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4-, 3,4- und 2,6-Tolylendiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan.

Als Katalysatoren v) sind die in der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren geeignet, beispielsweise tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Dialkylderivate von Zinndialkylsalzen aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat und Dibutylzinndilaurat.

Als Zellöffner vi) sind beispielhaft polare Polyetherpolyole (Polyalkylenglykole) zu nennen, das sind solche mit einem hohen Gehalt an Ethylenoxid in der Kette, vorzugsweise von mindestens 50 Gew.-%. Diese wirken durch Entmischung und Einfluss auf die Oberflächenspannung während der Verschäumung zellöffnend.

i) bis vi) werden in den in der Polyurethanchemie üblichen Mengenverhältnissen eingesetzt.

Als Ausgangsmaterial zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens geeignete Aminoplast-Schaumstoffe und besonders geeignete Melamin-Schaumstoffe sind als solche bekannt. Ihre Herstellung gelingt beispielsweise durch Verschäumung von

- 5
- ii) einem Aminoplast-Vorkondensat bzw. Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, das neben Formaldehyd weitere Carbonylverbindungen wie beispielsweise Aldehyde einkondensiert enthalten kann,
 - iii) einem oder mehreren Treibmitteln,
 - 10 iv) einem oder mehreren Emulgatoren,
 - v) einem oder mehreren Härtern.

Aminoplast-Vorkondensate und insbesondere Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate vii) können unmodifiziert sein, sie können aber auch modifiziert sein, beispielsweise
15 können bis zu 50 mol-%, bevorzugt bis zu 20 mol-%, des Melamins durch andere an sich bekannte Duroplastbildner ersetzt sein, beispielsweise alkylsubstituiertes Melamin, Harnstoff, Urethan, Carbonsäureamide, Dicyandiamid, Guanidin, Sulfurylamid, Sulfonsäureamide, aliphatische Amine, Phenol und Phenolderivate. Als weitere Carbonylverbindungen neben Formaldehyd können modifizierte Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate beispielsweise Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal,
20 Phthaldialdehyd (1,2-Phthaldialdehyd) und Terephthaldialdehyd einkondensiert enthalten.

Als Treibmittel viii) kann man die gleichen Verbindungen einsetzen wie unter iii) beschrieben.
25

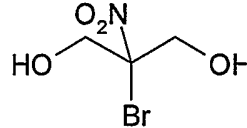
Als Emulgatoren ix) kann man übliche nicht-ionogene, anionische, kationische oder betainische Tenside einsetzen, insbesondere C₁₂-C₃₀-Alkylsulfonate, bevorzugt C₁₂-C₁₈-Alkylsulfonate und mehrfach ethoxylierte C₁₀-C₂₀-Alkylalkohole, insbesondere
30 der Formel R⁶-O(CH₂-CH₂-O)_x-H, wobei R⁶ gewählt wird aus C₁₀-C₂₀-Alkyl und x beispielsweise eine ganze Zahl im Bereich von 5 bis 100 bedeuten kann.

Als Härter x) kommen insbesondere saure Verbindungen in Frage, wie beispielsweise anorganische Brønstedtsäuren, z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, organische
35 Brønstedtsäuren wie beispielsweise Essigsäure oder Ameisensäure, Lewissäuren und auch sogenannte latente Säuren.

Beispiele für geeignete Melamin-Schaumstoffe finden sich in EP-A 0 017 672.

Natürlich können als Ausgangsmaterial eingesetzte Schaumstoffe (a) Additive und Zuschlagstoffe enthalten, die in der Schaumstoffchemie üblich sind, beispielsweise Antioxidantien, Flammschutzmittel, Füllstoffe, Geruchstoffe, Farbmittel wie beispielsweise Pigmente oder Farbstoffe und Biozide, beispielsweise

5



Vorstehend charakterisierte Schaumstoffe (a) kontaktiert man erfindungsgemäß mit Partikeln (b) mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 900 nm, bevorzugt 6 bis 500 nm und besonders bevorzugt 8 bis 100 nm, bestimmt beispielsweise nach ISO 13321.

Bei Partikeln (b) kann es sich um anorganische oder um organische Partikel handeln, d.h. um Partikel, die überwiegend aus anorganischem bzw. organischem Material bestehen. Im Folgenden werden organisch modifizierte anorganische Partikel (b) auch als modifizierte anorganische Partikel (b) bezeichnet.

Partikel (b) tragen bevorzugt funktionelle Gruppen und zwar entweder aufgrund ihrer Natur oder nach einer entsprechenden chemischen Modifizierung.

20

Bei Partikeln (b) handelt es sich bevorzugt um anorganische Partikel, die chemisch modifiziert sein können. Ganz besonders bevorzugt tragen Partikel (b) funktionelle Gruppen, die zur Anbindung von Partikeln (b) an unmodifizierten Schaumstoff (a) befähigen. Besonders bevorzugte funktionelle Gruppen sind Isocyanatgruppen, blockiert oder nicht blockiert, Hydroxylgruppen, Methylolgruppen, Aminogruppen, Oxirangruppen, Aziridingruppen, Ketogruppen, Aldehydgruppen, Silylgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen und Carboxylgruppen, die zur kovalenten Anbindung von Partikeln (b) durch beispielsweise Additionsreaktionen, Kondensationsreaktionen, Kupplungsreaktionen und speziell durch Veretherungsreaktionen oder Veresterungsreaktionen oder Urethanbildungsreaktionen an den unmodifizierten Schaumstoff (a) befähigen. Andere bevorzugte funktionelle Gruppen sind solche, die zur Ausbildung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen von Partikeln (b) mit unmodifiziertem Schaumstoff (a) befähigen, beispielsweise ionische Wechselwirkungen, dipolare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen.

35

Bevorzugte Silylgruppen sind gewählt aus $-\text{SiX}(\text{R}^1)_2$, $-\text{SiX}_2\text{R}^1$ und $-\text{SiX}_3$, wobei die Variablen wie folgt gewählt sind:

- 5 R^1 gleich oder verschieden und gewählt aus C_1 - C_{10} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, insbesondere Methyl;
- 10
- X gleich oder verschieden und gewählt aus
- 15 Wasserstoff, Chlor und C_1 - C_{10} -Alkoxy, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy und Ethoxy.

Beispiele für besonders geeignete anorganische Materialien für Partikel (b) sind: Metalle, Metallchalcogenide, wie beispielsweise Oxide oder Sulfide, Metallcarbonate, 20 Metallsulfate, beispielsweise: CaCO_3 , Aluminiumoxid, Titandioxid, Calciumsulfid, Calciumselenid, Graphit und insbesondere Siliziumdioxid, beispielsweise als kolloidales Kieselgel oder als pyrogenes Kieselgel. Ganz besonders bevorzugt sind CaCO_3 , Aluminiumoxid, Graphit und insbesondere Siliziumdioxid, beispielsweise als kolloidales Kieselgel oder als pyrogenes Kieselgel.

25 Beispiele für besonders geeignete organische Materialien für Partikel (b) sind vernetzte oder unvernetzte Polymere, die durch radikalische, anionische, kationische, metallkatalysierte Polymerisation, durch Polyaddition, Polykondensation oder andere Polymerisationsverfahren hergestellt werden können, beispielsweise Polystyrol, Polyacrylate 30 (MMA, MA), Polybutadien, Polysiloxane, Polycarbonat, Polyester, Polyamide, Polysulfone, Polyetherketone, Polyurethane, Polyoxymethylen, Polyolefine, Aminoplaste, beispielsweise Melamin-Formaldehyd-Harz oder Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Epoxidharze, aber auch Polymere aus Naturstoffen, beispielsweise Polysaccharide, Cellulose. Weitere besonders geeignete organische Materialien für Partikel (b) sind beschrieben 35 in: Modern Plastics Handbook, Modern Plastics, Charles A. Harper (Editor in Chief), ISBN 0-07-026714-6, 1999, McGraw-Hill.

Funktionelle Gruppen können direkt oder über einen Spacer an Partikel (b) angebunden werden.

40 Ganz besonders bevorzugt sind chemisch modifizierte Partikel (b). Chemisch modifizierte Partikel (b) kann man so herstellen, dass man

(b1) einen Feststoff in partikulärer Form, beispielsweise ein Kieselgel, insbesondere ein kolloidales Kieselgel oder ein pyrogenes Kieselgel, umgesetzt mit

(b2) einem oder mehreren Modifizierungsreagenzien, das zwei oder mehr gegebenenfalls blockierte funktionelle Gruppen trägt.

Geeignete Modifizierungsreagenzien (b2) können beispielsweise der allgemeinen Formel I



entsprechen, wobei B^1 und B^2 gleich oder verschieden sein können und gegebenenfalls blockierten (geschützten) funktionellen Gruppen entsprechen.

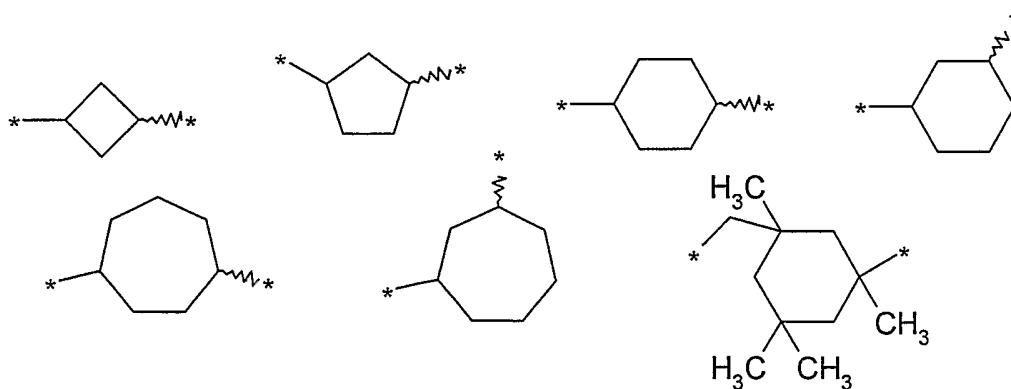
Geeignete Spacer A^1 sind beispielsweise

C_1 - C_{20} -Alkylen, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert, beispielsweise mit einer oder mehreren C_1 - C_4 -Alkylgruppen, einer oder mehrerer C_6 - C_{14} -Arylgruppen,

einer oder mehrerer C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe oder einem oder mehreren Fluor oder Chlor-Atomen. Beispielhaft seien genannt: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_7-$, $-(\text{CH}_2)_8-$, $-(\text{CH}_2)_9-$, $-(\text{CH}_2)_{10}-$, $-(\text{CH}_2)_{12}-$, $-(\text{CH}_2)_{14}-$, $-(\text{CH}_2)_{16}-$, $-(\text{CH}_2)_{18}-$, $-(\text{CH}_2)_{20}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, syn- und anti- $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, syn- und anti- $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$, syn- und anti- $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-$;

C_6 - C_{14} -Arylen, beispielsweise ortho-, meta- oder para-Phylen, 1,7-Naphthylen, 2,6-Naphthylen, 1,4-Naphthylen,

C_4 - C_{12} -Cycloalkylen, beispielsweise

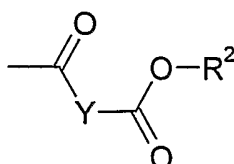


C_2 - C_{20} -Alkylen, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert, beispielsweise mit einer oder mehreren C_1 - C_4 -Alkylgruppen oder einer oder mehrerer C_6 - C_{14} -Aryl-

gruppen, in denen ein oder mehrere nicht-benachbarte C-Atome durch Sauerstoff substituiert sind, beispielsweise $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{[(CH}_2)_2-\text{O}]_2-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{[(CH}_2)_2-\text{O}]_3-(\text{CH}_2)_2-$.

5 Beispiele für B^1 und B^2 sind

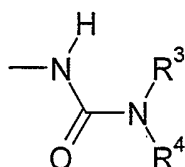
Gruppen der allgemeinen Formel B-I



B-I

10

Gruppen der allgemeinen Formel B-II



B-II

15 Dabei sind die Variablen wie folgt definiert:

Y gewählt aus Sauerstoff und N-H,

20 R^2 gewählt aus C_1-C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1-C_{10} -Alkyl wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, bevorzugt verzweigtem C_3-C_{10} -Alkyl, beispielsweise iso-Propyl, tert.-Butyl, iso-Amyl, tert.-Amyl, neo-Pentyl, Benzyl, Fluorenyl, Phenyl.

25

R^3, R^4 gleich oder verschieden und gewählt aus C_1-C_{10} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, insbesondere n-Butyl;

30

$-A^2-\text{SiX}_3$, $-A^2-\text{SiR}^1\text{X}_2$, $-A^2-\text{SiX}(\text{R}^1)_2$, wobei A^2 gewählt wird aus C_1-C_{20} -Alkylen, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert, beispielsweise mit einer oder mehreren C_1-C_4 -Alkylgruppen, einer oder mehrerer C_6-C_{14} -Arylgruppen,

35

einer oder mehrerer C₁-C₁₀-Alkoxygruppe oder einem oder mehreren Fluor- oder Chlor-Atomen.

Beispielhaft seien für A² genannt: -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-,
 5 -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₄-,
 -(CH₂)₁₆-, -(CH₂)₁₈-, -(CH₂)₂₀-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-,
 -CH₂-CH(*iso*-C₃H₇)-, -CH₂-CH(*tert.*-C₄H₉)-, -CH₂-CH(C₆H₅)-, syn- und anti-
 -CH(CH₃)-CH(CH₃)-, syn- und anti--CH(CH₂CH₅)-CH(C₂H₅)-,
 syn- und anti--CH(C₆H₅)-CH(C₆H₅)-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-,
 10 -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-CH(C₆H₅)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-,
 -CH₂-CH(*tert.*-C₄H₉)-CH₂-;

ganz besonders bevorzugt -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-;

15 und R¹ und X sind wie vorstehend definiert;

oder R³ und R⁴ sind miteinander verbunden unter Bildung eines 3- bis
 10-gliedrigen Rings, bevorzugt eines 5- bis 7-gliedrigen Rings. So können R³
 und R⁴ beispielsweise gemeinsam sein:

20 C₁-C₈₀-Alkylen, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert, bei-
 spielsweise mit einer oder mehreren C₁-C₄-Alkylgruppen, einer oder mehrerer
 C₆-C₁₄-Arylgruppen, einer oder mehrerer C₁-C₁₀-Alkoxygruppe oder einem oder
 mehreren Fluor- oder Chlor-Atomen.

Beispielhaft seien genannt: -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-,
 -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -CH₂-CH(CH₃)-,
 -CH₂-CH(C₂H₅)-, -CH₂-CH(*iso*-C₃H₇)-,
 -CH₂-CH(*tert.*-C₄H₉)-, -CH₂-CH(C₆H₅)-, syn- und anti--CH(CH₃)-CH(CH₃)-,
 30 syn- und anti--CH(CH₂CH₅)-CH(C₂H₅)-, syn- und anti--CH(C₆H₅)-CH(C₆H₅)-,
 -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-,
 -CH(CH₃)-CH(C₆H₅)-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(*tert.*-C₄H₉)-CH₂-;
 ganz besonders bevorzugt -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-;

C₁-C₈-Alkylen, bei dem ein bis 4 C-Atome durch N-H oder N-R¹ oder bis zu 3
 35 nicht-benachbarte C-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, beispiele-
 weise -CH₂-O-, -CH₂-O-CH₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -[(CH₂)₂-O]₂-(CH₂)₂-,
 -[(CH₂)₂-O]₃-(CH₂)₂-;

C₂-C₈-Alkyliden mit einer oder mehreren Doppelbindungen, wobei bis zu
 4 C-Atome durch Stickstoff ersetzt sein können, ganz besonders bevorzugt
 40 sind

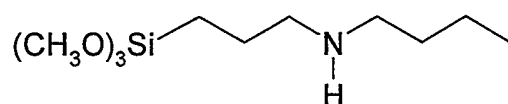
-CH=C(CH₃)-C(CH₃)=C-, -CH=C(CH₃)-C(CH₃)=N- und
 -C(CH₃)=CH-C(CH₃)=N-

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind B¹ und B² verschieden.

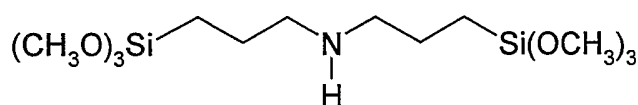
5 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind B¹ und B² verschieden und entsprechen der gleichen funktionellen Gruppe, die auf verschiedene Arten blockiert sind.

10 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind B¹ und B² gleich, befinden sich aber an Positionen mit unterschiedlicher Reaktivität des Moleküls der allgemeinen Formel II; so kann es sich beispielsweise bei B¹ um eine primäre funktionelle Gruppe und bei B² um eine sekundäre funktionelle Gruppe handeln. In einem anderen Beispiel handelt es sich bei B¹ um eine sterisch ungehinderte funktionelle Gruppe, und B² ist eine sterisch gehinderte funktionelle Gruppe.

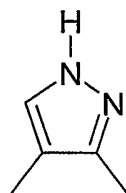
15 Ganz besonders geeignete Modifizierungsreagenzien (b2) sind die Reagenzien b2.1 bis b2.4



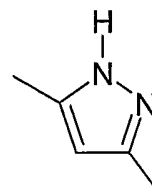
b2.1



b2.2



b2.3



b2.4

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung modifiziert man zunächst Partikel (b) durch das Einführen von gegebenenfalls blockierten funktionellen Gruppen, anschließend setzt man die modifizierten Partikel (b) mit einem oder mehreren Reagenzien um, die sämtliche weitere reaktive Gruppen in modifizierten Partikeln (b) absättigen. Beispielsweise kann man, wenn es sich bei Partikeln (b) um Kieselgele handelt,
 25 zunächst durch Einführen von funktionellen Gruppen modifizieren und anschließend durch Umsetzen mit beispielsweise Alkoxytrialkylsilanen verbliebene Hydroxylgruppen silylieren.

Natürlich kann man die chemische Modifizierung von Partikeln (b) in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren durchführen, die beispielsweise die Abspaltung von Schutzgruppen erleichtern oder Reaktionen von auf der Oberfläche von unmodifizierten Partikeln befindlichen funktionellen Gruppen mit Modifizierungsreagenz.

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kontaktiert man Schaumstoff (a) und Partikel (b).

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kontaktiert man unmodifizierten Schaumstoff (a) mit 1 bis 4000 ppm Partikeln (b), bezogen auf unmodifizierten Schaumstoff (a), bevorzugt 5 bis 1000 ppm, wobei ppm im Rahmen der vorliegenden Erfindung stets Massen-ppm bedeuten. Beispielsweise ist es möglich, unmodifizierten Schaumstoff (a) mit Partikeln zu beschießen.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dispergiert man Partikel (b) zunächst in einem Lösungsmittel oder einem Gemisch von Lösungsmitteln und bringt eine solche Dispersion als Aerosol, beispielsweise mit Hilfe einer Sprühvorrichtung, auf unmodifizierten Schaumstoff (a).

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dispergiert man Partikel (b) zunächst in einem Lösungsmittel oder einem Gemisch von Lösungsmitteln und kontaktiert die so erhältliche Dispersion mit unmodifiziertem Schaumstoff (a) beispielsweise durch Vermischen mit Schaumstoff (a). Durch diese Ausführungsform wird üblicherweise ein besonders gleichmäßiges Kontaktieren von unmodifiziertem Schaumstoff (a)
25 mit Partikeln (b) erreicht, was zu vorteilhaften Anwendungseigenschaften von erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoffen führen kann.

Als Lösungsmittel sind beispielsweise geeignet:
aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethyl-
30 benzol;

aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Dodekan, Isododekan (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan), n-Tetradekan, n-Hexadekan, n-Octadekan und Isomeren, einzeln oder im Gemisch, der vorstehend genannten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere das
35 als Solvent-Naphtha im Handel befindliche Gemisch von verschiedenen C₁₂-C₁₈-Kohlenwasserstoffen;

Gemische der vorstehend genannten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 0,1 bis 10 Gew.-% Alkoholen wie beispielsweise n-Hexanol, n-Octanol oder
40 n-Pentanol,
chlorierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Chlorbenzol, ortho-Dichlorbenzol, meta-Dichlorbenzol.

Geeignete Konzentrationen von gegebenenfalls modifizierten Partikeln (b) in Lösungsmittel bzw. Gemisch von Lösungsmitteln sind beispielsweise 0,001 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 25 Gew.-%.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellverfahren ohne den Einsatz von Bindemitteln durch. Die durch die Schaumbildungsreaktion bei der Herstellung von als Ausgangsmaterial eingesetztem Schaumstoff (a) eingestellten Eigenschaften bleiben also im wesentlichen erhalten.
- 10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man im Anschluss an das Kontaktieren (a) und (b) einwirken lassen, beispielsweise über Zeiträume im Bereich von 5 Minuten bis 24 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt 30 Minuten bis 6 Stunden.
- 15 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens kontaktiert man (a) und (b) bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 250°C, bevorzugt 30°C bis 190°C und besonders bevorzugt 50 bis 165°C.
- 20 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens kontaktiert man (a) und (b) zunächst bei Temperaturen im Bereich von 50°C bis 150°C und ändert danach die Temperatur, beispielsweise erwärmt man auf Temperaturen im Bereich von 80°C bis 250°C, bevorzugt von 155°C bis 180°C.
- 25 In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens kontaktiert man (a) und (b) zunächst bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 120°C und ändert danach die Temperatur, beispielsweise erwärmt man auf Temperaturen im Bereich von 30°C bis 250°C, bevorzugt von 125°C bis 200°C.
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wählt man Lösungsmittel und Temperaturführung so, dass die meisten Strukturparameter von als Ausgangsmaterial eingesetztem Schaumstoff (a) nicht wesentlich verändert werden.
- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens bei Atmosphärendruck. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens unter erhöhtem Druck, beispielsweise bei Drücken im Bereich von 1,1 bar bis 10 bar. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens unter erniedrigtem Druck, beispielsweise bei Drücken im Bereich von 0,1 mbar bis
- 40 900 mbar, bevorzugt bis 100 mbar.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kontaktiert man (a) und (b) in Gegenwart von mindestens einem Lösungsmittel und einem oder mehreren vorzugsweise gelösten Katalysatoren, die beispielsweise das Abspalten von einer oder mehreren Schutzgruppen aus chemisch modifizierten Partikeln (b) erleichtern können.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man im Anschluss an das Kontaktieren spülen, beispielsweise mit einem oder mehreren Lösungsmitteln.

10 Erfindungsgemäße Schaumstoffe bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schaumstoff zeichnen sich durch insgesamt vorteilhafte Eigenschaften aus. Sie zeigen gute Hydrolysebeständigkeit, verbesserte Säurebeständigkeit, gute Schallabsorption und sind – beispielsweise wenn man sie zur Herstellung von Klimaanlage- oder Automobilteilen verwendet – besonders haltbar. Sie verschmutzen nicht oder nur sehr langsam. Eventuell verschmutzte erfindungsgemäße Schaumstoffe lassen sich
15 leicht abreinigen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen modifizierten offenzelligen Schaumstoffen bzw. von erfindungsgemäß modifizierten offenzelligen Schaumstoffen zur Herstellung von Autoteilen, Filtern, Nebelabscheidern oder Klimaanlage-
20 n.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Autoteilen unter Verwendung von erfindungsgemäßen modifizierten offenzelligen Schaumstoffen bzw. von erfindungsgemäß modifizierten offenzelligen Schaumstoffen.
25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Filtern unter Verwendung von erfindungsgemäßen modifizierten offenzelligen Schaumstoffen bzw. von erfindungsgemäß modifizierten offenzelligen Schaumstoffen.
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Klimaanlage- unter Verwendung von erfindungsgemäßen modifizierten offenzelligen Schaumstoffen bzw. von erfindungsgemäß modifizierten offenzelligen Schaumstoffen.
30 fen.

Wünscht man erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe zur Herstellung von Filtern zu verwenden, so sind insbesondere Schlauchfilter bevorzugt. Wünscht man erfindungsgemäße modifizierte Schaumstoffe zur Herstellung von Automobilteilen zu verwenden, sind insbesondere Belüftungseinheiten bevorzugt.
35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Autoteile, Filter, Nebelabscheider und Klimaanlage, hergestellt unter Verwendung bzw. enthaltend erfindungsgemäße modifizierte offenzellige Schaumstoffen bzw. erfindungsgemäß modifizierte offenzellige Schaumstoffe.
40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäß modifizierten offenzelligen Schaumstoffen zur Reinigung von Oberflächen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen unter Verwendung von erfindungsgemäß modifizierten offenzelligen Schaumstoffen.

Vorzugsweise befeuchtet man erfindungsgemäß modifizierten Schaumstoff mit Wasser
10 und führt ihn danach einfach oder vorzugsweise mehrfach über die zu reinigende Oberfläche. Dabei kann man den Anpressdruck beliebig wählen. Man kann ein oder mehrere Stücke von erfindungsgemäß modifiziertem Schaumstoff manuell oder maschinell über die zu reinigende Oberfläche führen.

- 15 An Verunreinigungen lassen sich besonders gut entfernen:

Fette, Öle, Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse, Paraffinwachse, Paraffinöle, Esteröle, native Öle und Fette, Schmierfette, Lagerfette, Stauferfette, Montanwachse, Metallsalze anionischer Tenside wie beispielsweise Kalkseife,
20 Biofilme, beispielsweise Schimmel oder Pseudomonaten-Biofilme, Polymere, beispielsweise Lackspritzer, Polyurethanschaum, Silikone (Polysiloxane), Reste von Schmierstoffen, beispielsweise partiell verkockte oder partiell oder vollständig verharzte Schmierstoffe, und gebrochene Emulsionen, polymerhaltiger Abrieb, beispielsweise Rückstände von Schuhsohlen,
25 farbige Rückstände von schwarzen oder farbigen Stiften, beispielsweise Tintenflecke, Flecke von Wachsmalstiften, Filzstiften, Buntstiften, eingetrocknete Reste und Verfärbungen von Lebensmitteln, bevorzugt Obst, Gemüse, bzw. Obst- oder Gemüsezubereitungen oder Säften, Ketchup, Senf, Wein, Tee, Kaffee oder Blut,
30 Kosmetika wie beispielsweise Make-up, Lippenstift, Rouge und Tusche wie beispielsweise Wimperntusche, Ruß, Staub, Feinstäube, auch lungengängige Feinstäube, Grobstaub, Tabakstaub, Harzrauch, Flugasche wie beispielsweise Feuerungsstaub, Staub von Schüttgütern, Hüttenstaub, Kohlenstaub, flotationsabhängige Stäube, Industriestaub, Farbstoffe,
35 Rauch, Zinkpulver, Puder/Pulver, Mehl, weißes oder farbiges Kreidepulver.

Als erfindungsgemäß zu reinigende Oberflächen sind beispielsweise strukturierte oder glatte Oberflächen geeignet, die aus beliebigem Material sein können, beispielsweise
40 Stein, Beton, Keramik, Holz, Metall, lackiert oder unlackiert, Textil, Leder, Polymere, Glas, Pappe oder Papier. Zu reinigende Oberflächen können beispielsweise im Innen- oder Außenbereich sein. Besonders gut zu reinigen sind beispielsweise Keramik, insbesondere keramische Fliesen, und Tapeten wie beispielsweise Raufasertapeten.

Zum Anfeuchten kontaktiert man erfindungsgemäß modifizierten offenzelligen Schaumstoff mit geeigneter Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, und entfernt überschüssiges Wasser. Erfindungsgemäß modifizierter Schaumstoff nimmt beispielsweise das 0,1- bis 0,9-fache seines Eigengewichts an Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, auf, bevorzugt
5 das 0,25- bis 0,75-fache und besonders bevorzugt das 0,45- bis 0,55-fache.

Ein Auswringen ist von mit geeigneter Flüssigkeit kontaktiertem erfindungsgemäß modifiziertem offenzelligem Schaumstoff in vielen Fällen nicht erforderlich. Das Entfernen von überschüssiger Flüssigkeit wie beispielsweise Wasser gelingt in vielen Fällen
10 durch einfaches Bewegen wie beispielsweise Ausschütteln.

Die Haltbarkeit von erfindungsgemäß modifiziertem offenzelligem Schaumstoff bei der Verwendung zum Reinigen von Oberflächen ist deutlich höher als die von dem korrespondierenden unmodifizierten offenzelligen Schaumstoff.
15

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Arbeitsbeispiele

20 Die Schritte I bis II wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt.

I. Darstellung eines Modifizierungsreagenzes

I.1. Darstellung eines partiell silanisierten Diisocyanats

25 67 g trimeres Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem Erweichungspunkt zwischen 90 und 110°C als 70 Gew.-% Lösung in n-Butylacetat/n-Heptan (1:1) wurden mit 15 g eines Lösungsmittelgemisches n-Butylacetat/n-Heptan (1:1) verdünnt. Es wurden unter Kühlung 18,1 g N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (kommerziell erhältlich als
30 Dynasilan 1189 der Fa. Degussa.) über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft, wobei man darauf achtete, dass die Temperatur nicht über 30°C stieg. Nach Beendigung der Zugabe von N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan rührte man noch eine Stunde bei 25°C. Man erhielt eine Lösung von partiell silanisiertem trimerem IPDI mit einem Feststoffgehalt von 65% und einem Silanisierungsgrad von 40 mol-%, bezogen
35 auf eingesetzte NCO-Gruppen. Der Gehalt an freien NCO-Gruppen betrug 4,7 mol-%.

I.2 Umsetzung des unter I.1 erhaltenen partiell silanisierten Diisocyanats

40 90,3 g der unter I.1 erhaltenen Lösung von partiell silanisiertem trimerem IPDI wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Thermometer vorgelegt und mit 9,7 g 3,5-Dimethylpyrazol versetzt. Unter Rühren wurde auf 50°C erwärmt. Nach 13 Stunden war keine freie NCO-Gruppe mehr detektierbar (IR-Spektroskopie). Die

Lösung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt eine Lösung des Modifizierungsreagenzes M1.

II. Darstellung von Dispersionen von chemisch modifizierten Partikeln (b.1)

5

11,1 g M1 der unter I.2 erhaltenen Lösung des Modifizierungsreagenzes M1 wurden auf 70°C erhitzt. Man gab innerhalb von 5 Minuten 20 g einer 30 Gew.-% Lösung eines kolloidalen Kieselgels mit einem mittleren Partikeldurchmesser (Zahlenmittel) von 13,4 nm in Isopropanol und außerdem 1 g 0,1 N wässrige Essigsäure zu. Man rührte die so erhältliche Mischung über einen Zeitraum von 2 Stunden bei 70°C und gab danach innerhalb von 30 Minuten 0,7 g Trimethoxysilan tropfenweise zu. Anschließend versetzte man mit 10,3 g Solvent-Naphtha, einem bei Zimmertemperatur flüssigen Gemisch von C₁₂-C₁₈-Kohlenwasserstoffen, und 1,6 g n-Hexanol und rührte weitere 2 Stunden bei 70°C. Danach kühlte man auf 55°C ab und destillierte leichtflüchtige Bestandteile bei vermindertem Druck und 55°C ab.

Man erhielt eine Dispersion von chemisch modifizierten Partikeln (b.1) mit einem Feststoffgehalt von 53%. Der Gehalt an Isopropanol/n-Hexanol betrug insgesamt weniger als 1 Gew.-%. Der rechnerisch ermittelte Gehalt an blockierten Isocyanatgruppen betrug weniger als 1,77 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion an chemisch modifizierten Partikeln.

Unmodifiziertes kolloidales Kieselgel: Die Teilchendurchmesserverteilung wurde mit Hilfe eines Geräts Autosizer IIC der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt und ergab ein Maximum bei 13,4 nm.

Die so erhältliche Dispersion („Stammdispersion“) war bei Zimmertemperatur und bei 40°C über einen Monat lagerstabil; es konnte keine Viskositätszunahme beobachtet werden

Der mittlere hydrodynamische Radius der chemisch modifizierten Partikel wurde mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung zu 50 nm bestimmt.

Man verdünnte je 10 g Stammdispersion mit n-Hexadecan, und zwar

- 35 - im Volumenverhältnis 1 : 100 (Dispersion 1)
- im Volumenverhältnis 1 : 1000 (Dispersion 2).

Wiederholte man den unter II. beschriebenen Versuch, ersetzte aber Solvent-Naphtha durch n-Hexadecan, so erhielt man das gleiche Ergebnis.

40

III. Darstellung eines erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoffs

III.1 Darstellung eines unmodifizierten Schaumstoffs (a1)

5

In einem offenen Gefäß wurde ein sprühgetrocknetes Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat (Molverhältnis 1:3, Molekulargewicht etwa 500) zu einer wässrigen Lösung mit 3 Gew.-% Ameisensäure und 1,5 % des Natriumsalzes eines Gemisches von Alkylsulfonaten mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkylrest (Emulgator K 30 der Fa. Bayer AG),
10 wobei die Prozentzahlen auf das Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat bezogen sind, gegeben. Die Konzentration des Melamin/Formaldehyd-Vorkondensats, bezogen auf die gesamte Mischung aus Melamin/Formaldehyd-Vorkondensat und Wasser, betrug 74%. Die so erhältliche Mischung wurde kräftig gerührt, dann wurden 20% n-Pentan zugegeben. Es wurde so lange (etwa 3 min lang) weitergerührt, bis eine homogen aussehende Dispersion entstand. Diese wurde auf ein teflonisiertes Glasgewebe als Trägermaterial aufgerakelt und in einem Trockenschrank, in dem eine Lufttemperatur von 150°C herrschte, aufgeschäumt und gehärtet. Dabei stellte sich als Massetemperatur im Schaumstoff die Siedetemperatur des n-Pentans ein, die unter diesen Bedingungen bei 37,0 °C liegt. Nach 7 bis 8 min war die maximale Steighöhe des unmodifizierten
15 Schaumstoffs erreicht. Der so erhältliche unmodifizierte Schaumstoff (a1) wurde noch weitere 10 min bei 150 °C im Trockenschrank belassen; anschließend wurde er 30 min lang bei 180° C getempert.

III.2 Darstellung von erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoffen S1

25

Es wurden am unmodifizierten Schaumstoff (a1) aus Beispiel III.1 die folgenden Eigenschaften ermittelt:

99,6% offenzellig nach DIN ISO 4590,

Stauchhärte (40%) 1,3 kPa bestimmt nach DIN 53577,

30

Dichte 13,0 kg/m³ bestimmt nach EN ISO 845,

mittlerer Porendurchmesser 210 µm, bestimmt durch Auswertung mikroskopischer Aufnahmen an Schnitten,

BET-Oberfläche von 6,4 m²/g, bestimmt nach DIN 66131,

Schallabsorption von 93 %, bestimmt nach DIN 52215,

35

Schallabsorption von mehr als 0,9, bestimmt nach DIN 52212.

Schaumstoff aus Beispiel III.1 wurde zu Zylindern mit den Abmessungen Durchmesser der Grundfläche: 26,5 mm, Höhe 4 cm geschnitten. In einem Kolben wurden 5 der vorstehend beschriebenen Schaumstoffzylinder vorgelegt und über einen Zeitraum von
40 48 Stunden mit trockenem Stickstoff gespült. Anschließend wurden sie mit 460 ml Dispersion 1 (400 g) versetzt und auf 140°C erhitzt. Man hielt über einen Zeitraum von

einer Stunde bei 140°C; anschließend erhitze man auf 160°C und hielt eine weitere Stunde bei 160°C. Danach kühlte man auf Zimmertemperatur ab.

5 Man trennte die Schaumstoffzylinder ab, spülte einmal mit 100 ml n-Hexadecan, dreimal mit je 400 ml Toluol und wusch anschließend mit Toluol-vergälltem Ethanol nach.

10 Man ließ 15 Stunden an der Luft trocknen, anschließend trocknete man 24 Stunden bei 80°C im Vakuumtrockenschrank. Man erhielt erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoff S1. In Abbildung 1 findet sich eine elektronenmikroskopische Aufnahme von erfindungsgemäßigem Schaumstoff S1. Als Vergleich (Abbildung 2) eine elektronenmikroskopische Aufnahme von als Ausgangsmaterial verwendetem unmodifiziertem Schaumstoff nach III.1.

15 III.3 Darstellung von erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoffen S2

Das Experiment gemäß III.2 wurde wiederholt, jedoch verwendete man 460 ml (400 g) Dispersion 2.

20 Man erhielt erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoff S2.

IV. Untersuchungen am erfindungsgemäßen modifizierten Schaumstoffen und an einem Vergleichsmuster

25 Teststaub: CaCO₃ mit Partikeldurchmessern im Bereich von 0,1 µm bis 8 µm, mittlerer Partikeldurchmesser (Zahlenmittel): 5 µm
Es wurde eine Staubtestapparatur aufgebaut, die wie folgt aufgebaut war:

30 Der in einen zylindrischen Feststoffbehälter (Durchmesser 20 mm) eingefüllte und verdichtete Teststaub wurde mit Hilfe eines Kolbens einer rotierenden Bürste (Bürstendosierers RBG 1000 der Fa. Pallas) zugeführt.

35 Der Vorschub des Kolbens wurde auf 1mm/h, die Bürstendrehzahl auf 1200 Upm eingestellt. Der in den Bürsten enthaltene Teststaub wurde von der Druckluft (eingestellter Druck 0,9 bar) mitgerissen und über den Dispergierdeckel (im vorliegenden Fall wurde der Dispergierdeckel Typ A verwendet) in das System eingetragen. Der mit Teststaub beladene Luftstrom wurde über ein Rohr mit einem Durchmesser von 2,65 cm, in das der erfindungsgemäß behandeltem Schaumstoff bzw. eine Vergleichsprobe eingespannt war, abgesaugt. Der abgesaugte Volumenstrom betrug 3 m³/h, wodurch sich eine Stromgeschwindigkeit von 1,51 m/s im Rohr einstellte. Die Teststaubgehalt-
40 Messungen wurden mit einem optischen Partikelzähler PCS 2000 der Fa. Pallas vor und hinter der Schaumstoffprobe durchgeführt.

Nach 5 Minuten im Teststaub-Luftstrom wurde die Teststaub-Massenkonzentration in der Luft bestimmt. In Tabelle 1 sind die gemessenen Massenkonzentrationen (mg Teststaub pro m³ Luft) ohne Schaumstoff (Zeit = 0 min) und nach 5 min Belastung mit Teststaub angegeben. Der unbehandelte Schaumstoff nahm sehr schnell größere Mengen Teststaub auf und verstopfte innerhalb von 5 min, während die Teststaubaufnahme der erfindungsgemäßen Schaumstoffe deutlich geringer war. Nach 5 min wurden noch 5 – 20 Gew.-% der Teststaub-Teilchen durchgelassen.

Tabelle 1

	Unbehandelter Schaumstoff (Vergleichsexperiment)	S1	S2
Zeit [min]	MK [mg/m ³]	MK [mg/m ³]	MK [mg/m ³]
0*	44,454	93,654	86,555
5	0,244	6,333	16,022

* = ohne Schaumstoff

MK = Teststaub-Massenkonzentration [mg/m³]

15 Abreinigung

Nach Ende der Belastung mit Teststaub-haltiger Luft wurden die Schaumstoffe entnommen und durch kurzes Abschütteln abgereinigt. Dabei zeigten die mit Partikeln (b) behandelten erfindungsgemäßen Schaumstoffe eine verbesserte Abreinigungswirkung, während der unbehandelte Schaumstoff deutlich stärker mit Teststaub belegt blieb.

V. Verwendung von erfindungsgemäß modifiziertem Schaumstoff S2 und von unmodifiziertem Schaumstoff (a1) zum Reinigen von Oberflächen

V.1. Reinigen am Beispiel einer Raufasertapete

25

Ein Stück erfindungsgemäß modifizierter Schaumstoff S2 (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgeschüttelt. Die Gewichtszunahme betrug 0,6 g. Anschließend überstrich man mit ihm ein DIN A 5-großes Stück einer Raufasertapete, die mit rotem Wachsmalstift in Form von 4 Strichen mit einer Länge 10 cm und einer Dicke von 3 bis 8 mm beschmiert war. Auch bei nur leichter Druckenwendung war die Beschmierung entfernt. Der erfindungsgemäß modifizierte Schaumstoff S2 ließ sich nach der Anwendung ohne große mechanische Einwirkung (weniger als 0,5 N/cm²) unter fließendem Leitungswasser abreinigen. Nach Abreinigung ließ er sich uneingeschränkt zur Reinigung von weiteren Oberflächen verwenden.

35

Ein Stück unmodifizierter Schaumstoff (a1) (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgeschüttelt. Die Gewichtszunahme betrug etwa 120 g. Anschließend überstrich man mit ihm ein DIN A 5-großes Stück einer Raufasertapete, die mit rotem Wachsmalstift in Form von 4 Strichen mit einer Länge 10 cm und einer Dicke von 3 bis 5
8 mm beschmiert war. Durch herunterlaufendes Wasser wurde die Raufasertapete stark durchtränkt und leicht wellig.

Ein weiteres Stück unmodifizierter Schaumstoff (a1) (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgewrungen. Die Gewichtszunahme betrug etwa 5 g. An-
10 schließlich überstrich man mit ihm ein DIN A 5-großes Stück einer Raufasertapete, die mit rotem Wachsmalstift in Form von 4 Strichen mit einer Länge 10 cm und einer Dicke von 3 bis 8 mm beschmiert war. Auch bei nur leichter Druckanwendung war die Beschmierung entfernt. Der unmodifizierte Schaumstoff (a1) ließ sich nach der Anwendung unter Aufwendung von mechanischer Kraft (mehrmaliges mechanisches Aus-
15 wringen mit mehr als $0,5 \text{ N/cm}^2$) unter fließendem Leitungswasser oberflächlich abreinigen, verlor jedoch an Form. Nach Abreinigung ließ er sich nur noch mit zeitlicher Begrenzung zur Reinigung von weiteren Oberflächen verwenden.

V.2 Verwendung von erfindungsgemäß modifiziertem Schaumstoff S2 und von un-
20 modifiziertem Schaumstoff (a1) zum Reinigen der Oberfläche einer Fliese

Ein Stück erfindungsgemäß modifizierter Schaumstoff S2 (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgeschüttelt. Die Gewichtszunahme betrug 0,7 g. An-
25 schließlich überstrich man mit ihm $0,0225 \text{ m}^2$ einer keramischen Fliese, die mit gelber Kreide (Fa. Rheita-Krautkrämer) in Form von 3 Strichen mit einer Länge 8 cm und einer Dicke von 5 bis 10 mm beschmiert war. Auch bei nur leichter Druckanwendung war die Beschmierung vollständig entfernt. Der erfindungsgemäß modifizierte Schaumstoff S2 ließ sich nach der Anwendung ohne große mechanische Einwirkung (weniger als $0,5 \text{ N/cm}^2$) durch Abklopfen und anschließendes Abspülen unter fließendem Leitungswasser abreinigen. Nach Abreinigung ließ er sich uneingeschränkt zur Reinigung von
30 weiteren Oberflächen verwenden.

Ein Stück unmodifizierter Schaumstoff (a1) (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgeschüttelt. Die Gewichtszunahme betrug etwa 120 g. Anschließend
35 überstrich man mit ihm $0,0225 \text{ m}^2$ einer keramischen Fliese, die mit gelber Kreide in Form von 3 Strichen mit einer Länge 8 cm und einer Dicke von 5 bis 10 mm beschmiert war. Auf der Fliese sammelte sich eine große Menge Wasser mit verteilten Kreideteilchen an. Der unmodifizierte Schaumstoff (a1) ließ sich nach dem Reinigungsexperiment unter Aufwendung von mechanischer Kraft (mehrmaliges mechanisches Auswrigen
40 mit mehr als $0,5 \text{ N/cm}^2$) unter fließendem Leitungswasser oberflächlich abreinigen, verlor jedoch deutlich an Form. Nach Abreinigung ließ er sich nur noch mit zeitlicher Begrenzung zur Reinigung von weiteren Oberflächen verwenden.

Ein weiteres Stück unmodifizierter Schaumstoff (a1) (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgewrungen. Die Gewichtszunahme betrug etwa 4 g. Anschließend überstrich man mit ihm 0,0225 m² einer keramischen Fliese, die mit gelber Kreide in Form von 3 Strichen mit einer Länge 8 cm und einer Dicke von 5 bis 10 mm beschmiert war. Auch bei nur leichter Druckanwendung war die Beschmierung entfernt. Der unmodifizierte Schaumstoff (a1) ließ sich nach der Anwendung unter Aufwendung von mechanischer Kraft (mehrmaliges mechanisches Auswringen mit mehr als 0,5 N/cm²) unter fließendem Leitungswasser oberflächlich abreinigen, verlor jedoch an Form. Nach Abreinigung ließ er sich nur noch mit zeitlicher Begrenzung zur Reinigung von weiteren Oberflächen verwenden.

V.3 Verwendung von erfindungsgemäß modifiziertem Schaumstoff S2 und von unmodifiziertem Schaumstoff (a1) zum Reinigen der Oberfläche eines Blattes Papierkarton

Ein Stück erfindungsgemäß modifizierter Schaumstoff S2 (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgeschüttelt. Die Gewichtszunahme betrug 0,5 g. Anschließend schrubbte man mit ihm 0,04 m² eines Blattes Papierkarton, das mit blauem Buntstift (Fa. Staedtler) in Form von 3 Strichen mit einer Länge von 10 cm und einer Dicke von 0,2 bis 1 mm beschmiert war. Bei nur leichter Druckanwendung war die Beschmierung nahezu vollständig entfernt. Der erfindungsgemäß modifizierte Schaumstoff S2 ließ sich nach der Anwendung ohne große mechanische Einwirkung (weniger als 0,5 N/cm²) unter fließendem Leitungswasser abreinigen. Nach Abreinigung ließ er sich uneingeschränkt zur Reinigung von weiteren Oberflächen verwenden.

Ein Stück unmodifizierter Schaumstoff (a1) (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgeschüttelt. Die Gewichtszunahme betrug etwa 120 g. Anschließend schrubbte man mit ihm 0,04 m² eines Blattes Papierkarton, das mit blauem Buntstift in Form von 3 Strichen mit einer Länge von 10 cm und einer Dicke von 0,2 bis 1 mm beschmiert war. Auf dem Papierkarton sammelte sich Wasser an, das ihn durchtränkte und in angefeuchteten Bereichen blau verfärbte.

Ein weiteres Stück unmodifizierter Schaumstoff (a1) (Eigengewicht 1,3 g) wurde mit Wasser getränkt und ausgewrungen. Die Gewichtszunahme betrug etwa 5 g. Anschließend schrubbte man mit ihm 0,04 m² eines Blattes Papierkarton, das mit blauem Buntstift in Form von 3 Strichen mit einer Länge von 10 cm und einer Dicke von 0,2 bis 1 mm beschmiert war. Bei nur leichter Druckanwendung war die Beschmierung nahezu vollständig entfernt. Der unmodifizierte Schaumstoff (a1) ließ sich nach der Anwendung unter Anwendung von mechanischer Kraft (mehrmaliges mechanisches Auswringen mit mehr als 0,5 N/cm²) unter fließendem Leitungswasser oberflächlich abreinigen, verlor jedoch an Form. Nach Abreinigung ließ er sich nur noch mit zeitlicher Begrenzung zur Reinigung von weiteren Oberflächen verwenden.

Tabelle 2 Bewertung der Anwendungsbeispiele V.1, V.2 und V.3

	Unmodifiziert (a1) (ausgewungen)	Erfindungsgemäß S2
Beispiel V.1		
Reinigungswirkung (feucht) Roter Wachsmalstift auf Raufasertapete	++	++
Raufasertapete anschließend	nass	wenig angefeuchtet
Abreinigung unter Wasser	-	+
Beispiel V.2		
Reinigungswirkung (feucht) Kreide auf Fliese	++	++
Fliese anschließend	sehr nass	angefeuchtet
Abreinigung unter Wasser	o	++
Beispiel V.3		
Reinigungswirkung (feucht) Buntstift auf Papierkarton	+	+
Papierkarton anschließend	nass	angefeuchtet
Abreinigung unter Wasser	-	+

Optische Bewertung: ++ : sehr gut, + : gut, o: befriedigend, -: schlecht

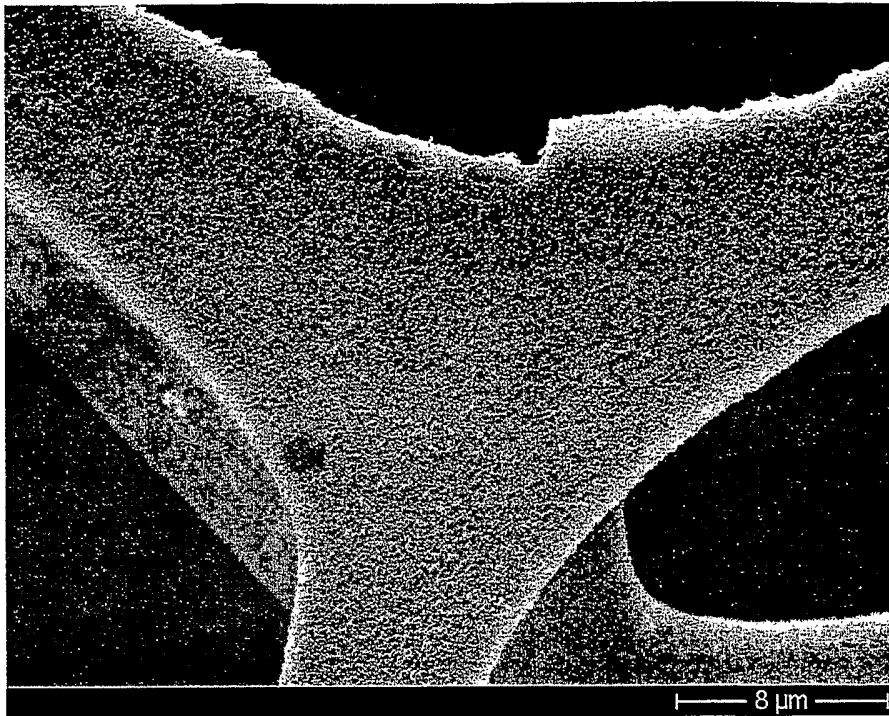
Patentansprüche

1. Modifizierte offenzellige Schaumstoffe mit einer Dichte im Bereich von 5 bis 1000 kg/m³, einem mittleren Porendurchmesser im Bereich von 1 µm und 1 mm, einer BET-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 50 m²/g und einem Schallabsorptionsgrad von mehr als 50 % bei einer Frequenz von 2000 Hz bei einer Schichtdicke von 50 mm, enthaltend im Bereich von 1 bis 4000 ppm, bezogen auf das Gewicht des unmodifizierten offenzelligen Schaumstoffs, fixierte Partikel (b) mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 900 nm.
2. Verfahren zur Herstellung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (a) offenzellige Schaumstoffe mit einer Dichte im Bereich von 5 bis 1000 kg/m³, einem mittleren Porendurchmesser im Bereich von 1 µm und 1 mm, einer BET-Oberfläche von 0,1 bis 50 m²/g und einem Schallabsorptionsgrad von mehr als 50 % bei einer Frequenz von 2000 Hz bei einer Schichtdicke von 50 mm
 - (b) mit Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 900 nm kontaktiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Partikeln (b) um ein oder mehrere anorganische Materialien handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Partikeln (b) um anorganische Teilchen handelt, die auf der Oberfläche funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen reagieren können, die auf der Oberfläche unmodifizierter Schaumstoffe (a) sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Partikel (b) zunächst in einem Lösemittel oder einem Gemisch von Lösemitteln dispergiert und danach mit unmodifiziertem Schaumstoff (a) kontaktiert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei offenzelligen Schaumstoffen (a) um Schaumstoffe aus synthetischem organischem Schaumstoff handelt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Schaumstoffen (a) um Polyurethanschaumstoffe oder um Aminoplast-Schaumstoffe handelt.

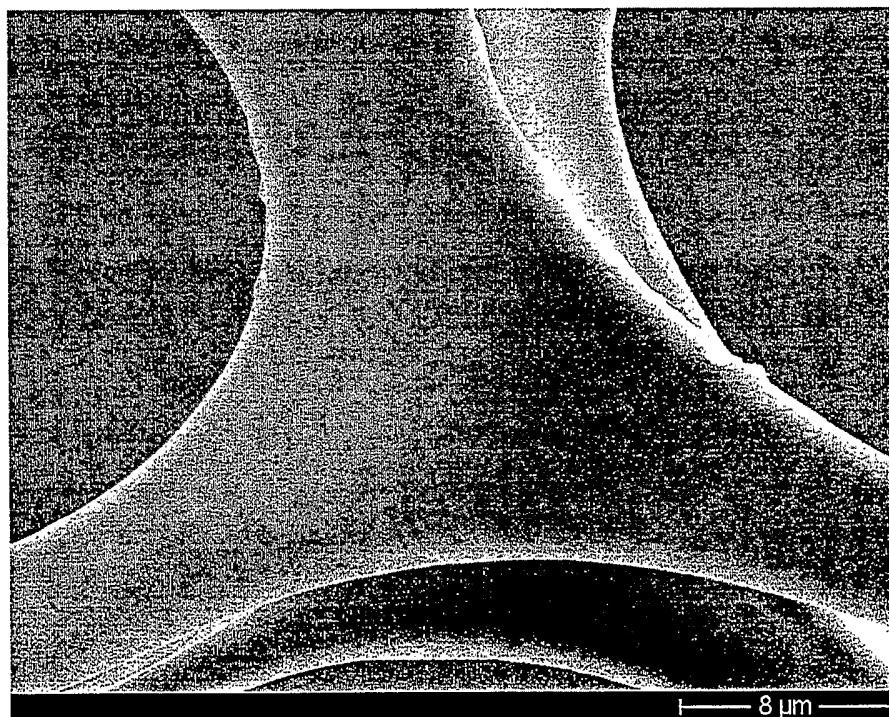
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Kontaktieren von (a) mit (b) auf Temperaturen im Bereich von 30 bis 250°C erwärmt.
- 5 9. Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, zur Herstellung von Autoteilen, Filtern, Nebelabscheidern oder Klimaanlageanlagen.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung von Autoteilen unter Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8.
- 15 11. Verfahren zu Herstellung von Filtern unter Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8.
- 20 12. Verfahren zur Herstellung von Klimaanlageanlagen unter Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung von Nebelabscheidern unter Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8.
- 30 14. Autoteile, Filter, Nebelabscheider und Klimaanlageanlagen, hergestellt unter Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8.
- 35 15. Autoteile, Filter, Nebelabscheider und Klimaanlageanlagen, enthaltend modifizierte offenzellige Schaumstoffe nach Anspruch 1 oder modifizierte offenzellige Schaumstoffe, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8.
- 40 16. Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, zur Reinigung von Oberflächen.

17. Verfahren zur Reinigung von Oberflächen unter Verwendung von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen nach Anspruch 1 oder von modifizierten offenzelligen Schaumstoffen, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8.

Abbildung 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme von erfindungsgemäßem Schaumstoff S1



5 Abbildung 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Schaumstoff nach III.1.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/77 C08G18/79 C08G12/32 C08J9/40 C08J9/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/062881 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 15 August 2002 (2002-08-15) cited in the application page 4, line 6 - page 11, line 23 page 19, line 3 - page 19, line 25 example 4; table 1	1-3, 6, 9, 14, 15
Y	WO 2004/029120 A (ADLER PLASTIC S.P.A.; SCUDIARI, PAOLO) 8 April 2004 (2004-04-08) page 2, line 12 - page 4, line 15; example 2; table 2 examples 1,2; tables 1,2	1-3, 6, 9, 14, 15
A	US 3 574 150 A (ROBERT T. JEFFERSON ET AL) 6 April 1971 (1971-04-06) column 4, line 49 - column 7, line 75 example 2	1-17
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2005

Date of mailing of the international search report

01/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003920

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 435 017 A (IRBIT RESEARCH + CONSULTING AG) 3 July 1991 (1991-07-03) example VII -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/003920

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02062881	A	15-08-2002	US 2002128336 A1	12-09-2002
			BR 0116725 A	23-12-2003
			CN 1503819 A	09-06-2004
			EP 1358254 A2	05-11-2003
			JP 2004518793 T	24-06-2004
			TW 548301 B	21-08-2003
			WO 02062881 A2	15-08-2002
WO 2004029120	A	08-04-2004	AU 2003299091 A1	19-04-2004
			WO 2004029120 A2	08-04-2004
			EP 1549693 A2	06-07-2005
US 3574150	A	06-04-1971	NONE	
EP 0435017	A	03-07-1991	US 4962132 A	09-10-1990
			EP 0435017 A2	03-07-1991
			US 5047436 A	10-09-1991
			US 5011558 A	30-04-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003920

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/77 C08G18/79 C08G12/32 C08J9/40 C08J9/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/062881 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 15. August 2002 (2002-08-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 6 - Seite 11, Zeile 23 Seite 19, Zeile 3 - Seite 19, Zeile 25 Beispiel 4; Tabelle 1 -----	1-3, 6, 9, 14, 15
Y	WO 2004/029120 A (ADLER PLASTIC S.P.A; SCUDIERI, PAOLO) 8. April 2004 (2004-04-08) Seite 2, Zeile 12 - Seite 4, Zeile 15; Beispiel 2; Tabelle 2 Beispiele 1,2; Tabellen 1,2 -----	1-3, 6, 9, 14, 15
A	US 3 574 150 A (ROBERT T. JEFFERSON ET AL) 6. April 1971 (1971-04-06) Spalte 4, Zeile 49 - Spalte 7, Zeile 75 Beispiel 2 -----	1-17
-/--		
<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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. Juli 2005	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 01/08/2005	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, U	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003920

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 435 017 A (IRBIT RESEARCH + CONSULTING AG) 3. Juli 1991 (1991-07-03) Beispiel VII ----- :	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003920

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02062881	A	15-08-2002	US 2002128336 A1	12-09-2002
			BR 0116725 A	23-12-2003
			CN 1503819 A	09-06-2004
			EP 1358254 A2	05-11-2003
			JP 2004518793 T	24-06-2004
			TW 548301 B	21-08-2003
			WO 02062881 A2	15-08-2002
WO 2004029120	A	08-04-2004	AU 2003299091 A1	19-04-2004
			WO 2004029120 A2	08-04-2004
			EP 1549693 A2	06-07-2005
US 3574150	A	06-04-1971	KEINE	
EP 0435017	A	03-07-1991	US 4962132 A	09-10-1990
			EP 0435017 A2	03-07-1991
			US 5047436 A	10-09-1991
			US 5011558 A	30-04-1991